
AUTOREFERAT:

Oddziaływanie elektron - elektron w kryształach zawierających jony metali przejściowych

ANNA CIECHAN

Numer ORCID: 0000-0003-4623-960X
ResearcherID: G-1458-2012



Spis treści

1	Imię i nazwisko	2
2	Posiadane dyplomy i stopnie naukowe	2
3	Informacja o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych	2
4	Omówienie osiągnięć, o których mowa w art. 219 ust. 1 pkt 2 ustawy	2
4.1	Tytuł osiągnięcia naukowego	2
4.2	Publikacje naukowe będące podstawą osiągnięcia naukowego	2
4.3	Opis osiągnięcia naukowego	3
4.3.1	Motywacja	3
4.3.2	Metoda obliczeń: DFT i poprawka $+U$	4
4.3.3	Opis wyników zawartych w pracach [H1-H8]	8
- [H1]	FeTe - przejścia fazowe	8
- [H2]	FeTe _{1-x} S _x - magnetyzm vs. nadprzewodnictwo	10
- [H3]	CuMnSb - polimorfizm krystalograficzny vs. porządek magnetyczny	12
- [H4]	ZnO:TM - wewnątrzpowłokowe oddziaływanie elektronów $d(TM)$	14
- [H5]	ZnO:Co - przejścia optyczne	16
- [H6]	ZnO:Mn - metastabilność Mn ³⁺	17
- [H7]	ZnO:Fe - walencyjność 2+ vs. 3+ i oddziaływanie $s, p - d$	19
- [H8]	ZnO:TM - analiza oddziaływań $s, p - d$	21
4.3.4	Podsumowanie	23
5	Informacja o wykazywaniu się istotną aktywnością naukową	26
6	Informacja o osiągnięciach dydaktycznych, organizacyjnych oraz popularyzujących naukę	28
6.1	Dydaktyka	28
6.2	Organizacja konferencji	28
7	Inne informacje	28
7.1	Dodatkowe osiągnięcie naukowe: „Badania struktury pasmowej nadprzewodzących chalko- genków żelaza”	28
7.2	Publikacje naukowe nie wchodzące w skład osiągnięcia naukowego	32
7.3	Granty badawcze	33
7.4	Konferencje, seminaria i inne wystąpienia	33
7.5	Działalność recenzencka	37
7.6	Wykaz uczestnictwa w programach europejskich	38

1 Imię i nazwisko

Anna Ciechan

2 Posiadane dyplomy i stopnie naukowe

- 25.10.2010 Stopień naukowy: **doktor nauk fizycznych**
Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie
Praca doktorska: „*Właściwości termodynamiczne nadprzewodników małych, niejednorodnych i wielopasmowych*”
Promotor: prof. dr hab. K. I. Wysokiński
(praca została obroniona z wyróżnieniem)
- 10.09.2004 Tytuł zawodowy: **magister**, specjalność: **fizyka teoretyczna**
Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie
Praca magisterska: „*Efekty relatywistyczne w nadprzewodnikach*”
Promotor: prof. dr hab. K. I. Wysokiński

3 Informacja o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych

- 15.11.2010 - 31.08.2023/ Instytut Fizyki Polskiej Akademii Nauk
01.12.2023 - ... Oddział Fizyki Magnetyzmu
Zespół Przejść Fazowych
Stanowisko: **adiunkt/asystent**

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

4.1 Tytuł osiągnięcia naukowego

Oddziaływanie elektron - elektron w kryształach zawierających jony metali przejściowych

4.2 Publikacje naukowe będące podstawą osiągnięcia naukowego

- [H1] [A. Ciechan](#), M. J. Winiarski and M. Samsel-Czekala
„*Magnetic phase transitions and superconductivity in strained FeTe*”
Journal of Physics: Condensed Matter **26**, 025702 (2014)
- [H2] [A. Ciechan](#), M. J. Winiarski and M. Samsel-Czekala
„*Magnetism and superconductivity of S-substituted FeTe*”
Journal of Alloys and Compounds **630**, 100 (2015)
- [H3] [A. Ciechan](#), P. Dłużewski, S. Kret, K. Gas, L. Scheffler, C. Gould, J. Kleinlein, M. Sawicki, L. W. Molenkamp, and P. Bogusławski
„*Coexistence of antiferromagnetic cubic and ferromagnetic tetragonal polymorphs in epitaxial CuMnSb films*”
Physical Review B **110**, 014436 (2024)
- [H4] [A. Ciechan](#), P. Bogusławski
„*Transition metal ions in ZnO: Effects of intrashell coulomb repulsion on electronic properties*”
Optical Materials **79**, 264-268 (2018)

- [H5] [A. Ciechan](#), P. Bogusławski
 „*Calculated optical properties of Co in ZnO: internal and ionization transitions*”
 Journal of Physics: Condensed Matter **31**, 255501 (2019)
- [H6] [A. Ciechan](#), H. Przybylińska, P. Bogusławski, A. Suchocki, A. Grochot, A. Mycielski, P. Skupiński, and K. Grasz
 „*Metastability of Mn^{3+} in ZnO driven by strong $d(Mn)$ intrashell Coulomb repulsion: experiment and theory*”
 Physical Review B **94**, 165143 (2016)
- [H7] J. Papierska, [A. Ciechan](#), P. Bogusławski, M. Boshta, M. M. Goma, E. Chikoidze, Y. Dumont, A. Drabińska, H. Przybylińska, A. Gardias, J. Szczytko, A. Twardowski, M. Tokarczyk, G. Kowalski, B. Witkowski, K. Sawicki, W. Pacuski, M. Nawrocki, and J. Suffczyński
 „*Fe dopant in ZnO: 2+ versus 3+ valency and ion-carrier $s, p - d$ exchange interaction*”
 Physical Review B **94**, 224414 (2016)
- [H8] [A. Ciechan](#), P. Bogusławski
 „*Theory of the $sp - d$ coupling of transition metal impurities with free carriers in ZnO*”
 Scientific Reports **11**, 3848 (2021)

4.3 Opis osiągnięcia naukowego

4.3.1 Motywacja

Tematem osiągnięcia naukowego jest oddziaływanie elektron - elektron w kryształach zawierających jony metali przejściowych (TM od *Transition Metal*). Rozważane są układy o różnej strukturze elektronowej: metale, półmetale i półprzewodniki. Jony TM są zarówno składnikami kryształu jak również występują w postaci defektów punktowych lub intencjonalnych domieszek wprowadzanych do materiału w celu zmiany jego właściwości fizycznych i chemicznych.

Defekty i domieszki zmieniają koncentrację nośników, wpływając tym samym na ich właściwości transportowe materiałów. Widoczne w strukturze pasmowej stany wprowadzane przez domieszki prowadzą do przejść optycznych, nieobecnych w czystych materiałach. Jony z częściowo wypełnioną powłoką d charakteryzują się zazwyczaj niezerowym momentem magnetycznym i pełnią wówczas rolę domieszek magnetycznych. Momenty magnetyczne zlokalizowane na jonach mogą porządkować się pod wpływem oddziaływań wymiennych i/lub zewnętrznego pola magnetycznego i prowadzić do pojawienia się kolektywnego porządku w układzie, np. ferro- lub antyferromagnetyzmu.

Z tego względu, jony metali przejściowych są przedmiotem szerokich badań teoretycznych i doświadczalnych pod kątem zmian właściwości transportowych, optycznych i magnetycznych materiałów, czyli właściwości istotnych dla zastosowań. W szczególności, fizyka domieszek TM jest tematem badań prowadzonych w mojej jednostce naukowej, tj. w Instytucie Fizyki Polskiej Akademii Nauk, jak również na Wydziale Fizyki Uniwersytetu Warszawskiego, w Instytucie Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych Polskiej Akademii Nauk we Wrocławiu oraz współpracujących grup zagranicznych z Narodowego Centrum Nauki w Gizie (Egipt), Uniwersytetu Wersalskiego St-Quentin en Yvelines-CNRS (Francja) i Uniwersytetu w Würzburgu (Niemcy).

Opis materiałów zawierających jony metali przejściowych jest wyzwaniem i motywacją do podjęcia badań teoretycznych. W obliczeniach *ab initio* opartych o teorię funkcjonału gęstości (DFT od *Density Functional Theory*), standardowe przybliżenia stosowane dla oddziaływań korelacyjno - wymiennych w wielu sytuacjach zawodzą i należy je poprawić, aby właściwie opisać strukturę elektronową rozważanego kryształu i wynikające z niej właściwości. Równocześnie, takie obliczenia dają możliwość głębszej analizy oddziaływań występujących w kryształach, w szczególności oddziaływań pomiędzy elektronami powłoki $d(TM)$ oraz oddziaływań elektronów $d(TM)$ z elektronami walencyjnymi.

W niniejszym osiągnięciu naukowym zbadane zostały jony metali przejściowych w trzech klasach materiałów. Należą do nich związki metaliczne, tj. chalcogenek żelaza FeTe i stop pół-Heuslera CuMnSb, oraz półprzewodnik z szeroką przerwą energetyczną ZnO. Przeprowadzone zostały obliczenia DFT, a otrzymane wyniki były w każdym przypadku konfrontowane z doświadczeniem w celu wybrania odpowiedniej metody obliczeniowej niezbędnej do poprawnego opisu danej klasy materiałów.

(1) *Magnetyczne i nadprzewodzące fazy FeTe.*

Chalkogenki żelaza, Fe(Se,Te), to najprostsze w składzie i tym samym najłatwiejsze do badań teoretycznych nadprzewodniki żelazowe [1]. Dostępne wyniki doświadczalne i teoretyczne wskazują jednoznacznie, że antyferromagnetyczne fluktuacje związane z elektronową strukturą pasmową mają istotny wpływ na stan nadprzewodzący pniktodków i chalkogenków żelaza. Częściowe podstawienie Te w nadprzewodzącym FeSe zwiększa jego temperaturę krytyczną [2], jednak czysty FeTe jest antyferromagnetykiem [3], a pod ciśnieniem przechodzi w fazę ferromagnetyczną [4]. Nadprzewodnictwo w FeTe indukowane jest częściowym podstawieniem selenu lub siarki w pozycje Te [2, 5] oraz naprężeniami w warstwach epitaksjalnych FeTe na podłożu SrTiO₃ i MgO [6]. Motywacją do podjęcia badań teoretycznych przedstawionych w pracach [H1, H2] było zbadanie przejść fazowych FeTe indukowanych podstawieniami oraz ciśnieniem hydrostatycznym i osiowym.

(2) *Antyferromagnetyczne stopy pół-Heuslera CuMnSb.*

Rodzina związków CuMnX (X = P, As i Sb) wykazuje porządek antyferromagnetyczny w niskich temperaturach i odgrywa ważną rolę w rozwijającej się obecnie dziedzinie spintroniki opartej na antyferromagnetyzmie [7]. W warstwach epitaksjalnych CuMnSb, obok porządku antyferromagnetycznego widoczny jest również wkład ferromagnetyczny, który zanika w wyższych temperaturach. Struktura krystalograficzna wykazuje z kolei polimorfizm, tj. obok dominującej fazy kubicznej występuje dodatkowa faza tetragonalna. Motywacją pracy [H3] było wyjaśnienie obserwowanych efektów, w szczególności zbadanie związku pomiędzy współistnieniem dwóch faz magnetycznych i dwóch faz krystalograficznych w warstwach CuMnSb. Analiza wyników otrzymanych z obliczeń DFT w oparciu o modelowy hamiltonian (z oddziaływaniami krótkozasięgowymi opisywanymi modelem Heisenberga i oddziaływaniami długozasięgowymi typu RKKY) pozwoliła na dalszy wgląd w mechanizmy oddziaływań wymiennych w tych materiałach.

(3) *Jony TM w półprzewodnikach z szeroką przerwą wzbronioną na przykładzie ZnO.*

Półprzewodniki z szeroką przerwą energetyczną są intensywnie badane pod kątem zastosowań w optoelektronice i fotowoltaice, czy też w produkcji wodoru w procesach rozszczepienia wody [8]. Magnetycznie domieszkowane półprzewodniki II-VI cieszą się również zainteresowaniem ze względu na potencjalne wykorzystanie w spintronice czy też solotronice [9, 10]. Takie układy dają unikalną możliwość zmiany stanu ładunkowego jonów TM poprzez zmianę energii poziomu Fermiego. Stan ładunkowy wpływa na obsadzenie powłoki $d(TM)$, a w konsekwencji - zmienia energię poziomu $d(TM)$, stan magnetyczny jonu, oddziaływania wewnątrzpowłokowe i oddziaływania $s, p - d$ z nośnikami pasmowymi. Badania przeprowadzone w ramach osiągnięcia naukowego obejmują półprzewodnik ZnO z domieszkami metali przejściowych od Ti do Cu [H4-H8]. Motywacją do podjęcia badań było wyjaśnienie wyników eksperymentalnych związanych z tymi jonami. Celem badań było określenie możliwych stanów ładunkowych i spinowych TM, poziomów domieszkowych, energii jonizacji i innych właściwości niezbędnych do pełnej charakterystyki tych materiałów. Analiza różnych jonów i różnych stanów ładunkowych dała wgląd w podstawowe mechanizmy oddziaływań dla elektronów $d(TM)$.

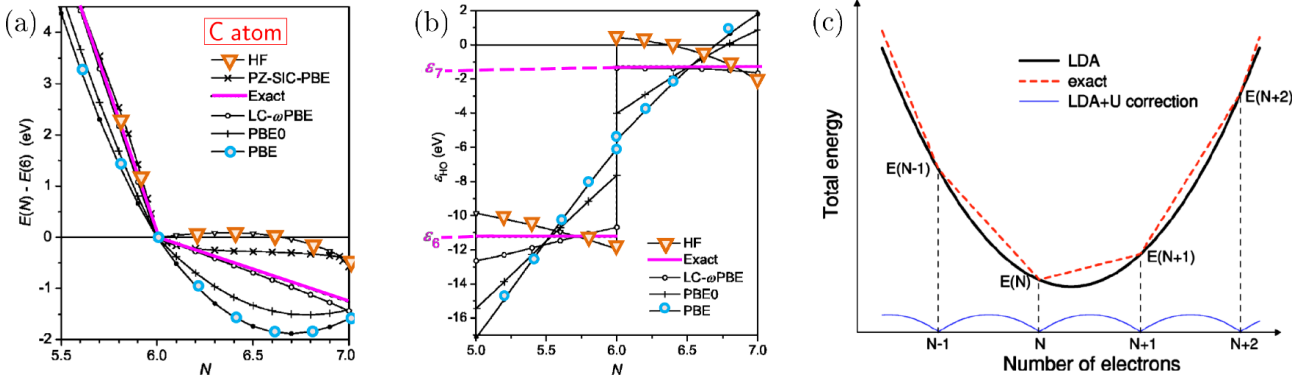
Wynikiem osiągnięcia naukowego jest teoretyczny opis oddziaływania elektron-elektron wybranych materiałów zawierających jony metali przejściowych. Na tle prowadzonych badań, pokazane zostały właściwości jonów TM w różnym otoczeniu oraz ich wpływ na właściwości materiałów, ze szczególnym uwzględnieniem właściwości optycznych i magnetycznych.

W sekcji 4.3.2 przedstawiona jest metoda obliczeń i zastosowana w części materiałów poprawka $+U$. Następnie, w sekcji 4.3.3, omówione są wyniki otrzymane w każdej z prac [H1-H8]. Opis osiągnięcia kończy podsumowanie zawarte w sekcji 4.3.4.

4.3.2 Metoda obliczeń: DFT i poprawka $+U$

Teoria funkcjonału gęstości jest potężnym narzędziem do teoretycznego opisu właściwości materii skondensowanej. Hohenberg i Kohn [11] pokazali, że energia całkowita układu wieloelektronowego jest jednoznacznie określona przez gęstość elektronów, czyli jest funkcjonałem gęstości $\rho(\mathbf{r})$. W konstrukcji Kohna-Shama [12] możemy zapisać funkcjonał energii w postaci:

$$E[\rho] = T[\rho] + V_{ext}[\rho] + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + E_{xc}[\rho], \quad (1)$$



Rysunek 1: (a) Energia całkowita oraz (b) najwyżej obsadzony stan atomu węgla jako funkcja liczby elektronów w układzie. Pokazane są wyniki otrzymane metodą Hartree-Focka, HF, oraz metodami DFT przy użyciu kilku przykładowych funkcjonałów, m.in. PBE. Dokładny wynik, „exact”, jest uzyskany z doświadczalnych energii jonizacji i powinowactwa elektronowego. Oba rysunki pochodzą z [15]. (c) Typowa zależność energii całkowitej od liczby elektronów uzyskiwana w przybliżeniu LDA i oczekiwana przy zastosowaniu ścisłego funkcjonału energii. Poprawka $+U$ pokazana na dolnej krzywej to różnica pomiędzy LDA i wynikiem ścisłym. Rysunek pochodzi z [18].

w której pierwszy człon określa energię kinetyczną układu cząstek nieoddziałujących, drugi to potencjał zewnątrz pochodzący od jąder atomowych, a trzeci to standardowe oddziaływanie Coulombowskie. Ostatni człon to tzw. energia korelacyjno-wymienna, związana z asymetrią funkcji falowej i innymi złożonościami układu wielociałowego. Należy tutaj podkreślić, że DFT jest teorią ścisłą, jednak nie podaje ona przepisu na skonstruowanie energii korelacyjno-wymiennej $E_{xc}[\rho]$.

Konstrukcja Kohna-Shama związana z mapowaniem na układ cząstek nieoddziałujących prowadzi do równań jednocząstkowych

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + v_S\right)\varphi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i\varphi_i(\mathbf{r}) \quad (2)$$

dla elektronów poruszających się w potencjale efektywnym

$$v_S(\mathbf{r}) = v_{ext}(\mathbf{r}) + \frac{e^2}{2} \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + v_{xc}(\mathbf{r}). \quad (3)$$

Stany Kohna-Shama są z założenia stanami pomocniczymi, pozwalającymi znaleźć minimum energii całkowitej, są one jednak utożsamiane z fizycznymi stanami opisującymi pojedyncze elektrony w badanych materiałach. Istotnie, struktura pasmowa uzyskana ze stanów Kohna-Shama powinna odtwarzać doświadczalną strukturę pasmową przy odpowiednio skonstruowanym potencjale korelacyjno-wymiernym.

Teoria DFT została uogólniona na układy o ułamkowej liczbie cząstek N . Zgodnie z twierdzeniem Janaka [13], stany jednocząstkowe ε_i z równań (2) mogą być policzone z pochodnej energii całkowitej po obsadzeniu tego stanu n_i

$$\varepsilon_i = \partial E / \partial n_i. \quad (4)$$

Pokazano [14], że zależność energii całkowitej od liczby elektronów pomiędzy kolejnymi całkowitymi obsadzeniami, N i $(N + 1)$, powinna być linowa

$$E(N + n) = (1 - n)E_N + nE_{N+1}, \quad n \in \langle 0, 1 \rangle. \quad (5)$$

W odniesieniu do izolowanego atomu, taka zależność daje właściwą odległość energetyczną pomiędzy najwyżej obsadzonym stanem (HOMO), liczoną jako $\varepsilon_{HO} = \partial E / \partial N$ w przedziale $\langle N - 1, N \rangle$, a najniżej nieobsadzonym stanem (LUMO) $\varepsilon_{LU} = \partial E / \partial N$, liczoną w przedziale $\langle N, N + 1 \rangle$ cząstek. Co istotne, energie HOMO-LUMO są ściśle związane z energią jonizacji oraz energią powinowactwa elektronowego. Przykładowa, ścisła zależność energii całkowitej oraz stanów jednocząstkowych od liczby elektronów w atomie węgla pokazana jest na Rysunku 1 (a) i (b) [15].

Otrzymywana w obliczeniach DFT zależność $E(N + n)$ jest nieliniowa w ramach standardowych przybliżeń dla oddziaływań korelacyjno-wymiennych, tj. przybliżenia lokalnej gęstości (LDA od *Local Density Approximation*) i przybliżenia uogólnionych gradientów (GGA od *Generalized Gradient Approximation*) [16, 17]. Odstępstwa związane z zastosowanymi przybliżeniami są widoczne w wynikach otrzymanych dla izolowanego atomu węgla [15]. Na Rysunku 1 (a) i (b) wyróżniono przybliżenie GGA w metodzie zaproponowanej przez Perdew, Burke i Ernzerhafa (PBE). Różnica energii całkowitej stanu zjonizowanego i stanu neutralnego ładunkowo $E(7) - E(6)$ jest zbliżona do doświadczenia, jednak funkcja $E(N)$ wykazuje minimum energii dla ułamkowej liczby cząstek. Ponadto, zależność $E(N)$ jest wypukła, powoduje zmiany położenia stanów jednocząstkowych ze wzrostem ich obsadzenia $\varepsilon_i(N)$ i prowadzi do zanikania przerwy HOMO-LUMO ($\varepsilon_7 - \varepsilon_6$, w punkcie $N = 6$). Na rysunkach pokazano dodatkowo wyniki uzyskane metodą wariacyjną Hartree-Focka, dla której energia całkowita jest zawsze wyższa od oczekiwanej, a wklęsła zależność $E(N)$ prowadzi do za dużej przerwy energetycznej pomiędzy stanami $\varepsilon(6)$ i $\varepsilon(7)$.

Przechodząc do materii skondensowanej, metody DFT również zawodzą. Standardowe przybliżenia również często nie odtwarzają poprawnej elektronowej struktury pasmowej i innych właściwości rozważanych materiałów. W przypadku półprzewodników i izolatorów, wypukła zależność $E(N)$ prowadzi do zbyt wąskiej przerwy energetycznej pomiędzy pasmem walencyjnym a pasmem przewodnictwa. W pracach, w których metody LDA i GGA okazały się niewystarczające [H3-H8], zastosowano metodę GGA+ U , czyli potencjał GGA został poprawiony przez wprowadzenie dodatkowego członu + U . Daje on dodatkowy wkład V_U do potencjału Kohna-Shama [18]:

$$V_U|\psi_{k\nu}^\sigma\rangle = U \sum_{m,\sigma} (1/2 - \lambda_m^\sigma) |\phi_m\rangle \langle \phi_m | \psi_{k\nu}^\sigma\rangle, \quad (6)$$

gdzie ϕ_m są orbitalami zlokalizowanymi na danym atomie i obsadzonymi przez λ_m^σ elektronów, a $\psi_{k\nu}^\sigma$ są stanami Kohna-Shama określonymi dla wektora falowego k , pasma ν i spinu σ . Potencjał V_U zmienia wszystkie stany jednocząstkowe (k, ν, σ) , dla których poprawiane orbitale dają wkład. Równocześnie, poprawka do energii całkowitej układu związana z członem + U wynosi:

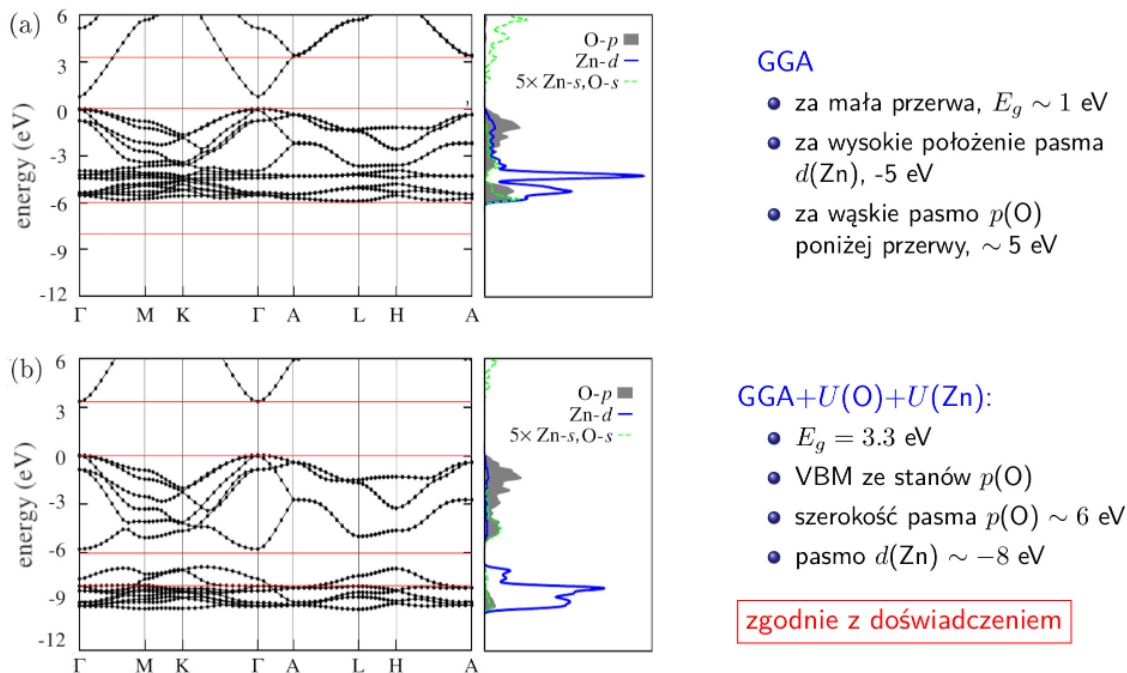
$$E_U = \frac{U}{2} \sum_{m,\sigma} [\lambda_m^\sigma (1 - \lambda_m^\sigma)]. \quad (7)$$

Wpływ takiej poprawki na zależność $E(N)$ został schematycznie przedstawiony na Rysunku 1 (c) [18]. Nie zmienia ona energii układu z całkowitą liczbą elektronów, a w obszarach o ułamkowym obsadzeniu daje wkłady zmieniające zależność $E(N)$ z parabolicznej, uzyskanej z LDA lub GGA, na zbliżoną do ściślej zależności liniowej. Poprawka do energii wskazuje, że wkład + U preferuje całkowicie obsadzone oraz całkowicie puste orbitale, a nie częściowo obsadzone. Wpływa on na stany jednocząstkowe, przesuwając stany zapełnione w stronę niższych energii, a stany puste w stronę wyższych energii, patrz równanie (6). Poprawka + U jest zazwyczaj dopasowywana do wyników doświadczalnych lub obliczana np. z teorii liniowej odpowiedzi [18]. Oba podejścia zastosowano w omawianych pracach, w których użyta została metoda GGA+ U .

Warto wspomnieć, że zastosowanie poprawki + U jest jedną z prostszych metod umożliwiających lepsze opisanie struktury pasmowej półprzewodników. Ma ona istotne znaczenie w przypadku układów nieuporządkowanych (np. domieszkowanych), w których ważna jest efektywność prowadzonych obliczeń. Dobór konkretnej metody do materiału, domieszkowanego jonu oraz badanych właściwości w omawianych poniżej pracach był podyktowany zgodnością wyników z doświadczeniem.

W przypadku tellurku żelaza FeTe [H1, H2] użyte zostało przybliżenie GGA. Przybliżenia LDA/GGA były stosowane standardowo przez wielu autorów [19], również przeze mnie i moich współpracowników z Instytutu Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN w obliczeniach struktury pasmowej chalcogenków żelaza [20, 21, 22]. Metoda GGA (w przeciwieństwie do LDA) poprawnie odtworzyła obserwowaną zmianę porządku magnetycznego FeTe z antyferromagnetycznego na ferromagnetyczny pod wpływem ciśnienia hydrostatycznego [H1].

CuMnSb [H3] jest metalem, w którym rozważane były głównie właściwości magnetyczne. Antyferromagnetyczny porządek spinowy w stanie podstawowym otrzymuje się zarówno przy użyciu metody GGA jak i GGA+ U . Stosunkowo wąskie pasma utworzone przez orbitale $d(\text{Mn})$ oraz dostępna literatura [23] sugerowały jednak, aby w opisie elektronów $d(\text{Mn})$ uwzględnić odpowiednią poprawkę. Osta-



Rysunek 2: Struktura pasmowa ZnO otrzymana metodą (a) GGA i (b) GGA+ U . Po prawej stronie wyszczególnione zostały charakterystyki otrzymane obiema metodami.

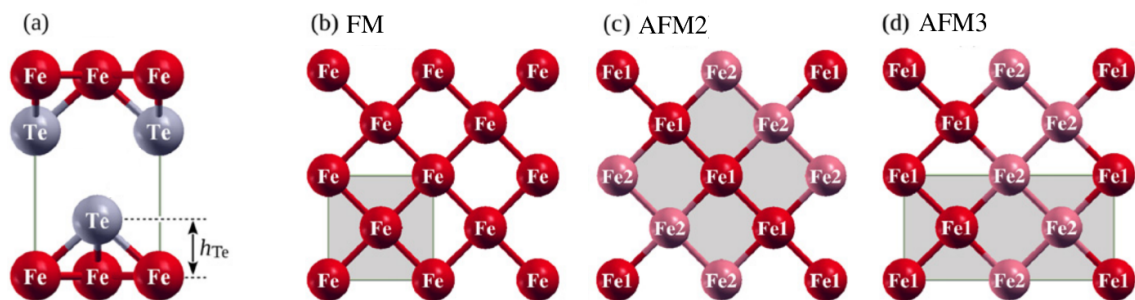
tecnie, zarówno dla idealnego CuMnSb jak i defektów Mn w tym kryształ, została dobrana poprawka $U(\text{Mn}) = 1$ eV, która odtwarza energię kohezji objętościowego manganu. Taka poprawka daje również poprawne ciepło tworzenia MnSb, rozważane w pracy [H3] w celu określenia potencjału chemicznego dla Cu i Mn w CuMnSb.

Ostatnim materiałem badanym w osiągnięciu naukowym jest ZnO [H4-H8]. Metoda LDA, jak również GGA, okazała się niewystarczająca do opisu elektronowej struktury pasmowej tego półprzewodnika. Przybliżenia te prowadzą do zbyt wąskiej przerwy energetycznej (ok. 1 eV zamiast 3.3 eV), jak również innych odstępstw od struktury obserwowanej doświadczalnie, patrz Rysunek 2 (a). W konsekwencji, również opis jonów TM w ZnO jest zdany na niepowodzenie [24]. Z uwagi na zbyt wąską przerwę ZnO, poziomy domieszkowe mogą być zdegenerowane z pasmem przewodnictwa. Obserwujemy wówczas autojonizację elektronu domieszki do pasma przewodnictwa. W konsekwencji otrzymujemy złe właściwości transportowe układu (próbkę metaliczną) oraz zły stan ładunkowy i spinowy jonu, więc również niepoprawne przejścia optyczne i oddziaływania magnetyczne.

W celu poprawnego opisu właściwości elektronowych ZnO oraz domieszek TM w ZnO zastosowano metodę + U . Prace [14, 15, 18] jednoznacznie wskazują, że (wbrew powszechnej praktyce) poprawki + U należy stosować nie tylko do orbitali $d(\text{TM})$, lecz do wszystkich orbitali atomowych istotnych dla danego problemu. Struktura pasmowa ZnO jest dobrą ilustracją powyższej zasady. Rysunek 2 (a), pokazuje, że stany wokół przerwy tworzą głównie orbitale $p(\text{O})$. Pasmo utworzone z orbitali $d(\text{Zn})$ leży tuż poniżej pasma $p(\text{O})$ co skutkuje silną hybrydyzacją stanów $d(\text{Zn})$ i $p(\text{O})$. Dlatego też, poprawną strukturę pasmową ZnO można uzyskać przy pomocy poprawek zastosowanych nie tylko na powłoce $d(\text{Zn})$, ale przede wszystkim na powłoce $p(\text{O})$. Poprawka + $U(\text{O})$ bezpośrednio otwiera przerwę energetyczną ZnO, podczas gdy poprawka + $U(\text{Zn})$ przesuwa pasma $d(\text{Zn})$ w stronę niższych energii zmniejszając tym samym hybrydyzację $p-d$, co ilustruje Rysunek 2 (b). Wynik zastosowania obu poprawek daje strukturę pasmową ZnO w pełni zgodną z obserwowaną doświadczalnie.

W pracach [H4-H8], poprawki + U zostały zastosowane do opisu czystego ZnO, a w pracach [H5-H8] również do domieszkowanych jonów TM. Bogate dane doświadczalne dla ZnO:TM pozwoliły zweryfikować odpowiednie poprawki + $U(\text{TM})$ dla części jonów TM, co zostanie omówione w sekcji 4.3.3.

We wszystkich obliczeniach użyty został kod obliczeniowy Quantum ESPRESSO [25]. Układy modelowane były przy użyciu superkomórek: 16-atomowych w przypadku FeTe pod ciśnieniem oraz 32-atomowych w przypadku FeTe:S (dających koncentrację siarki w zakresie 6.25 - 25%), 96-atomowych



Rysunek 3: (a) Struktura krystalograficzna FeTe, z zaznaczoną odległością pomiędzy warstwami Fe i warstwami Te, h_{Te} . Rozważane w pracy porządki magnetyczne istotne dla FeTe: (b) FM - porządek ferromagnetyczny, (c) AFM2 - porządek wstęgowy w kierunku [110] (w doświadczeniu obserwowany jest porządek nadprzewodzący), (d) AFM3 - porządek w postaci podwójnych wstęg w kierunku [100]. Dwa kolory oznaczają dwa przeciwne kierunki spinów na jonach Fe, dodatkowo wyróżnione zostały minimalne komórki, w których rozważany może być dany porządek magnetyczny.

w przypadku CuMnSb (3,1% defektów Mn) oraz 72 i 144-atomowych komórek ZnO (2,8% i 1,4% jonów TM). Obliczenia były prowadzone głównie na superkomputerach ICM Uniwersytetu Warszawskiego, granty nr G46-13 i GB77-15 [H1, H2, H4-H8], oraz w Centrum Informatycznym Trójmiejskiej Akademickiej Sieci Komputerowej, CI TASK, w Gdańsku [H3].

4.3.3 Opis wyników zawartych w pracach [H1-H8]

W sekcji zostaną omówione wybrane właściwości badanych materiałów, najważniejsze wyniki otrzymane w poszczególnych pracach [H1-H8], podjęte współprace naukowe, wkład własny włożony w każdą z prac oraz jej popularyzację na konferencjach i seminariach.

[H1] „Wpływ naprężeń na magnetyzm i nadprzewodnictwo FeTe” („Magnetic phase transitions and superconductivity in strained FeTe”)

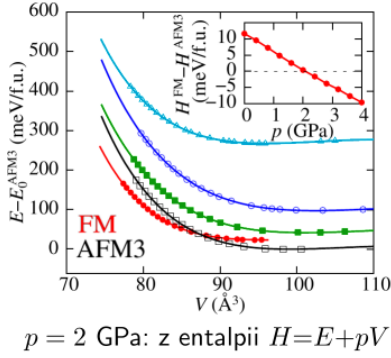
Odkrycie nadprzewodnictwa w związkach na bazie żelaza wzbudziło ogromne zainteresowanie ze względu na stosunkowo wysokie temperatury krytyczne jak również ze względu na obserwowaną na diagramach fazowych bliskość stanu nadprzewodzącego i porządku magnetycznego [1]. Wzajemne oddziaływania pomiędzy elektronami w pasmach elektronowych i dziurowych wydają się odgrywać w tych związkach istotną rolę, prowadząc do fluktuacji antyferromagnetycznych i ustalenia w układzie porządku magnetycznego lub nadprzewodzącego.

Stan nadprzewodzący chalcogenków żelaza $FeSe_{1-x}Te_x$ realizowany jest w szerokim zakresie $x < 0.8$ z maksymalną temperaturą krytyczną $T_C = 15$ K osiąganą dla $x = 0.5$ [2]. Dodatkowo, temperatura krytyczna w nadprzewodzących $FeSe_{1-x}Te_x$ rośnie pod wpływem zewnętrznego ciśnienia [26]. Jednak końcowy związek, FeTe, nie jest nadprzewodzący a wykazuje porządek antyferromagnetyczny (AFM) w niskich temperaturach [3]. W przypadku FeTe, przejście do stanu nadprzewodzącego nie jest indukowane nawet wysokim ciśnieniem 19 GPa [27]. Zaobserwowano z kolei przejście z fazy AFM do fazy ferromagnetycznej (FM) pod ciśnieniem około 2 GPa [4]. Stan nadprzewodzący otrzymuje się z kolei w warstwach epitaksjalnych FeTe naprężonych w płaszczyźnie ab , tj. na podłożu $SrTiO_3$ lub MgO o większej stałej sieciowej a [6].

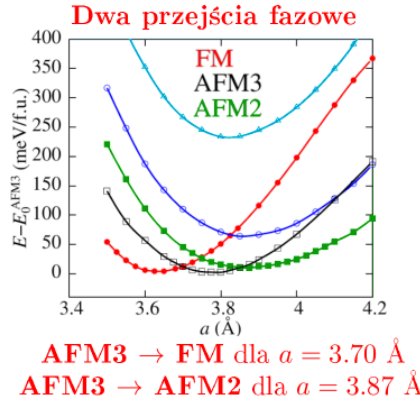
Badaniem chalcogenków żelaza $Fe(Se,Te)$, w tym badaniem magnetycznych przejść fazowych w FeTe [H1, H2], zajęłam się we współpracy z dr hab. Maciejem Winiarskim i dr hab. Małgorzatą Samsel-Czeakałą z Instytutu Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN we Wrocławiu. Związki te były w tym czasie intensywnie badane doświadczalnie w moim oddziale naukowym, Oddziale Fizyki Magnetyzmu IF PAN, pod kierunkiem prof. dr hab. R. Puźniaka.

W pracy [H1] rozważono zmiany porządku magnetycznego FeTe pod wpływem ciśnienia hydrostatycznego i osiowego. Policzony stan podstawowy FeTe odtwarza obserwowany doświadczalnie porządek antyferromagnetyczny w postaci podwójnych wstęg spinów w kierunku [100]. Taki porządek, oznaczony

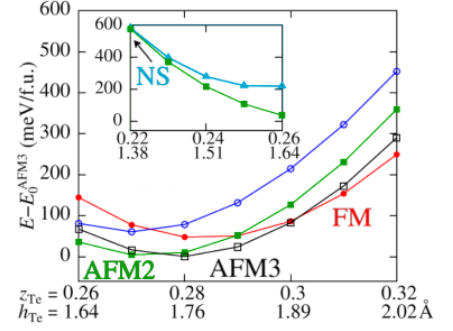
(a) ciśnienie hydrostatyczne
Optymalizacja stałych sieciowych
i położen jonów



(b) ciśnienie osiowe
Optymalizacja stałej sieci c
na podłożu o zadanym a



(c) położenie jonów Te
Komórka tetragonalna,
doświadczalne stałe sieciowe a i c



Rysunek 4: (a) Zależność energii całkowitej FeTe (liczonej względem równowagowej struktury AFM3) od objętości dla różnych porządków magnetycznych oraz różnica entalpii pomiędzy stanem AFM3 i FM w obszarze przejścia fazowego. Zależność energii całkowitej od (b) stałej sieci a oraz (c) odległości jonów Te od płaszczyzn żelazowych h_{Te} .

jako AFM3 na Rysunku 3 (d), jest opisywany wektorem propagacji $\mathbf{q} = (\pi, 0)$. Otrzymano przejście fazowe ze stanu antyferromagnetycznego AFM3 do stanu ferromagnetycznego pod ciśnieniem 2 GPa, czyli zgodnie z doświadczeniem, patrz Rysunek 4 (a). Zmianie porządku magnetycznego towarzyszy zmiana struktury krystalograficznej, tj. faza AFM3 realizowana jest w strukturze jednoskośnej, podczas gdy faza FM w strukturze tetragonalnej. Jest to zatem przejście fazowe pierwszego rodzaju, w którym zarówno stałe sieciowe jak i objętość nie są funkcjami ciągłymi w punkcie krytycznym $p = 2$ GPa.

Zmiany porządku magnetycznego pod wpływem ciśnienia osiowego przedstawia Rysunek 4 (b). Pod wpływem naprężeń ściskających (towarzyszących zmniejszeniu stałej sieci krystalicznej a o około 3%) uzyskano FeTe w stanie ferromagnetycznym, a pod wpływem naprężeń rozciągających (wskutek zwiększenia stałej sieci a o około 2%) uzyskano antyferromagnetyzm w postaci pojedynczych wstęg spinów uporządkowanych w kierunku [110], patrz AFM2 na Rysunku 3 (c). Taki porządek magnetyczny opisywany jest wektorem propagacji $\mathbf{q}_{nest} = (\pi, \pi)$. Podobne naprężenia rozciągające stałą sieciową a występują w warstwach epitaksjalnych FeTe na podłożu SrTiO₃ lub MgO, w których doświadczalnie jest obserwowany stan nadprzewodzący a nie porządek magnetyczny. Wynik wskazuje na istotną rolę antyferromagnetycznych fluktuacji spinowych o wektorze $\mathbf{q}_{nest} = (\pi, \pi)$ w nadprzewodnikach żelazowych. W obliczeniach DFT, w których stan nadprzewodzący nie jest brany pod uwagę, stabilnym stanem jest antyferromagnetyzm AFM2 związany z takimi fluktuacjami. Rzeczywiście, obecność fluktuacji spinowych widoczne jest w widmach rozpraszania neutronów nadprzewodzących chalcogenków żelaza [28]. Wektor propagacji $\mathbf{q}_{nest} = (\pi, \pi)$ kojarzony jest ze szczególną cechą struktury pasmowej chalcogenków żelaza, tzw. zagnieżdżeniem (*nestingiem*) płatów powierzchni Fermiego, czyli częściowym przekrywaniem elektronowego i dziurowego płatu Fermiego po przesunięciu o wektor $\mathbf{q}_{nest}$. Nasze badania struktury pasmowej wskazujące na silne zagnieżdżenie płatów powierzchni Fermiego w nadprzewodzących chalcogenkach Fe(Se,Te) [20, 21] zostały przedstawione w sekcji 7.1.

W badaniach pod ciśnieniem hydrostatycznym i osiowym zaobserwowano silny związek otrzymanych porządków spinowych ze strukturą krystalograficzną, w szczególności z odległością jonów Te od płaszczyzn żelazowych, h_{Te} na Rysunku 3. Wpływ odległości h_{Te} na stabilizację danego porządku magnetycznego ilustruje Rysunek 4 (c). Zgodnie z obliczeniami, dla najmniejszych odległości h_{Te} , stanem podstawowym FeTe jest stan niemagnetyczny, dla $h_{Te} \approx 1.4$ Å stabilny staje się porządek w postaci pojedynczych wstęg spinów opisywanych wektorem $\mathbf{q}_{nest} = (\pi, \pi)$, dla $h_{Te} \approx 1.7$ Å stabilne stają się podwójne wstęgi spinów charakteryzujące się wektorem $\mathbf{q} = (\pi, 0)$, a dla największych odległości $h_{Te} > 1.9$ Å FeTe staje się ferromagnetykiem.

Przeanalizowano magnetyczne oddziaływania wymiany. Wewnątrzpowłokowe oddziaływanie elektronów $d(\text{Fe})$ daje magnetyczny moment spinowy zlokalizowany na jonach Fe o wartości $s_i \approx 2.5$. Oddzia-

ływanie między jonami Fe rozpatrzono w modelu typu Heisenberga, $H_{ex} = \sum_{n=1}^3 J_n \sum_{i,j} s_i \cdot s_j$, uwzględniającym całki wymiany z trzema kolejnymi sąsiadami. Otrzymane stałe J_i wykazały silną zależność od struktury krystalograficznej. Stała wymiany J_1 opisuje wymianę bezpośrednią pomiędzy najbliższymi jonami Fe i rośnie ze zmniejszaniem stałej sieci a (ze wzrostem h_{Te} w przypadku warstw epitaksjalnych). W przypadku oddziaływań pośredniczonych przez atomy Te (J_2 i J_3) oczekuje się zmniejszenia stałych wymiany ze wzrostem odległości h_{Te} . Otrzymane zależności $J_2(h_{Te})$ i $J_3(h_{Te})$ nie dały jednak wiarygodnych wyników. Stwierdzono, że porządek magnetyczny FeTe jest zależny od oddziaływań dalekiego zasięgu, typu RKKY, które zachodzą poprzez elektrony przewodnictwa. W takim przypadku, nie tylko odległości w strukturze krystalograficznej są istotne, ale również gęstość elektronów przewodnictwa.

Taki wniosek jest zgodny z wynikami otrzymanymi z gęstości stanów na poziomie Fermiego, E_F , w stanie paramagnetycznym (tzn. z obliczeń w stanie niemagnetycznym, w których stałe struktury krystalicznej wzięto z obliczeń magnetycznych). Dla parametrów h_{Te} dających fazę AFM2 otrzymano silne obniżenie gęstości stanów na poziomie E_F , tzw. pseudoszczelinę, typową dla innych nadprzewodzących chalcogenków żelaza. Dla parametrów h_{Te} dających fazę AFM3, gęstość stanów nieznacznie wzrosła. Dla FM w stanie paramagnetycznym, otrzymano gęstość stanów na poziomie Fermiego ponad dwukrotnie wyższą niż w stanach AFM. Bardziej metaliczny charakter fazy FM sprzyja oddziaływaniom długiego zasięgu, przenoszonym przez elektrony przewodnictwa.

Praca [H1] posłużyła do rozliczenia europejskiego grantu „FunDMS”, kierowanego przez prof. dr hab. T. Dietla [G3], projektu NCN prof. dr hab. R. Puźniaka [G5] i projektu NCN prof. dr hab. P. Bogusławskiego [G6].

Główne osiągnięcia dotyczące FeTe:

- odtworzenie obserwowanego doświadczalnie przejścia fazowego ze stanu antyferromagnetycznego, opisywanego wektorem $\mathbf{q}_{nest} = (\pi, 0)$, do stanu ferromagnetycznego pod ciśnieniem 2 GPa;
- pokazanie, że w warstwach epitaksjalnych na podłożach o większej stałej sieci a obliczonym magnetycznym stanem podstawowym jest antyferromagnetyzm związany z wektorem nestingu $\mathbf{q}_{nest} = (\pi, \pi)$. Otrzymanie takiego porządku jest skorelowane z obserwowanym stanem nadprzewodzącym;
- wskazanie silnego związku między porządkiem magnetycznym a strukturą krystalograficzną (głównie h_{Te}).

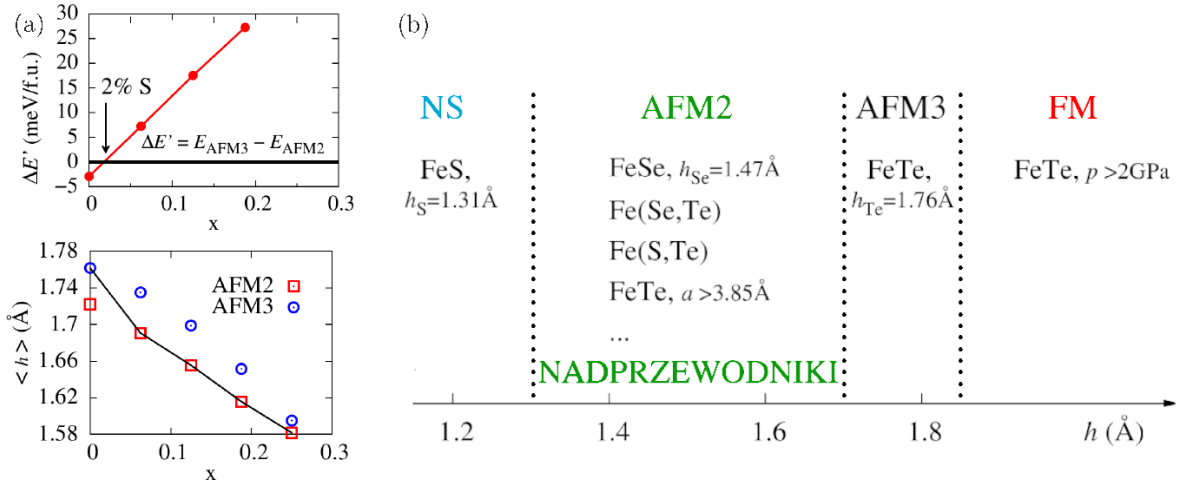
FeTe jest układem silnie sfrustrowanym. Niewielkie zmiany w strukturze krystalograficznej powodują zmianę dominujących oddziaływań wymiany i, tym samym, zmianę porządku magnetycznego jonów Fe. Za lokalny moment magnetyczny Fe odpowiedzialne są oddziaływania wewnątrzatomowe, a istotnym kanałem oddziaływań międzyatomowych są oddziaływania długiego zasięgu, przenoszone przez elektrony przewodnictwa. Są one istotne w szczególności w stanie ferromagnetycznym, który charakteryzuje się wysoką gęstością stanów na poziomie Fermiego. Stan nadprzewodzący, z kolei, obserwowany jest w układach dla których obliczonym stanem podstawowym jest antyferromagnetyzm związany z wektorem nestingu $\mathbf{q}_{nest} = (\pi, \pi)$. Uzyskany wynik wskazuje na istotną rolę antyferromagnetycznych fluktuacji spinowych w nadprzewodzących chalcogenkach żelaza.

Indywidualny wkład:

Obliczenia w pracy [H1] zostały wykonane przeze mnie. Jestem również głównym autorem tekstu publikacji.

[H2] „Magnetyzm i nadprzewodnictwo w FeTe podstawianym siarką” („Magnetism and superconductivity of S-substituted FeTe”)

Stan nadprzewodzący obserwowany jest również w FeTe z podstawieniami Se lub S w pozycjach Te. Kryształy $\text{FeTe}_{1-x}\text{Se}_x$ otrzymywane są w całym zakresie zmienności x , przy czym najwyższa temperatura przejścia do stanu nadprzewodzącego ($T_c = 15$ K) występuje dla $x = 0.5$ [2]. W $\text{FeTe}_{1-x}\text{S}_x$ stan nadprzewodzący pojawia się dla $x = 0.03$, a T_c osiąga wartość 10 K [5]. W przeciwieństwie do $\text{Fe}(\text{Te},\text{Se})$ istnieje granica rozpuszczalności S w FeTe wynosząca 30%, spowodowana dużą różnicą między promieniami jonowymi S i Te. Czysty FeS krystalizuje w podobnej strukturze tetragonalnej jak FeSe i FeTe [29], jednak związek ten nie jest ani nadprzewodzący, ani magnetyczny.



Rysunek 5: (a) Różnica energii całkowitej pomiędzy stanem antyferromagnetycznym AFM3 i AFM2 w $\text{FeTe}_{1-x}\text{S}_x$ jako funkcja koncentracji siarki x . (b) Zależność średniej odległości chalkogenku żelaza od płaszczyzny żelazowej $\langle h \rangle$ od x . (c) Korelacja pomiędzy wysokością $\langle h \rangle$ uzyskaną dla chalkogenków żelaza a obliczonym porządkiem magnetycznym w stanie podstawowym. NS oznacza tu brak porządku spinowego.

W pracy [H2], zbadano wpływ podstawień S na strukturę krystalograficzną, strukturę pasmową i magnetyczną FeTe oraz ich związek z obserwowanym doświadczalnie porządkiem magnetycznym i nadprzewodzącym. Obliczono, że w FeTe podstawianym siarką odległość jonów Te od płaszczyzn żelazowych jest niemalże niezmienną w porównaniu z czystym FeTe ($h_{\text{Te}} \approx 1.76 \text{ Å}$), podobnie odległość S jest zbliżona do tej uzyskanej w czystym FeS ($h_S = 1.17 \text{ Å}$). Tym samym, ze wzrostem koncentracji siarki maleje średnia odległość $\langle h \rangle$ i dla $x = 0.02$ obliczonym stanem podstawowym staje się porządek AFM2, patrz Rysunek 5 (a). Uzyskany wynik ponownie wskazuje, że w stanie nadprzewodzącym istotne są antyferromagnetyczne fluktuacje spinowe opisywane wektorem $\mathbf{q}_{\text{nest}} = (\pi, \pi)$. W pracy policzono również strukturę pasmową FeTe i pokazano, że obecność fluktuacji AFM jest ściśle związana z topologią powierzchni Fermiego.

Zaobserwowana w pracach [H1, H2] korelacja pomiędzy strukturą krystalograficzną i porządkiem magnetycznym pozwoliła uogólnić wynik na inne chalkogenki i pokazać ścisły związek między średnią odległością chalkogenków od płaszczyzn żelazowych, $\langle h \rangle$, a obliczoną strukturą magnetyczną jak to przedstawiono na Rysunku 5 (b). Porządek magnetyczny AFM2 otrzymuje się nie tylko dla warstw epitaksjalnych FeTe nakładanych na podłoża o odpowiednio dużej stałej sieciowej $a > 3.85 \text{ Å}$ i dla $\text{Fe}(\text{Te}, \text{S})$, ale również dla związków takich jak FeSe oraz $\text{Fe}(\text{Se}, \text{Te})$. W obszarze, w którym obliczenia dają porządek AFM2, chalkogenki są nadprzewodnikami, a w spinowym widmie wzbudzeń obserwowane są fluktuacje antyferromagnetyczne o $\mathbf{q}_{\text{nest}} = (\pi, \pi)$.

Stabilny stan AFM2 zaobserwowano również w naszych badaniach nad hipotetycznymi związkami $\text{Ru}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Se}$ i $\text{Ru}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Te}$ [22], czyniąc je potencjalnymi kandydatami na nadprzewodniki. Obliczenia struktury pasmowej $\text{Fe}(\text{Se}, \text{Te})$ [20, 21] i ich związek z fluktuacjami antyferromagnetycznymi opisywanymi wektorem $\mathbf{q}_{\text{nest}} = (\pi, \pi)$ przedstawiono są w sekcji 7.1.

Praca [H2] posłużyła do rozliczenia projektu NCN kierowanego przez prof. dr hab. P. Bogusławskiego ([G6]) i projektu NCN kierowanego przez prof. dr hab. R. Puźniaka ([G7]).

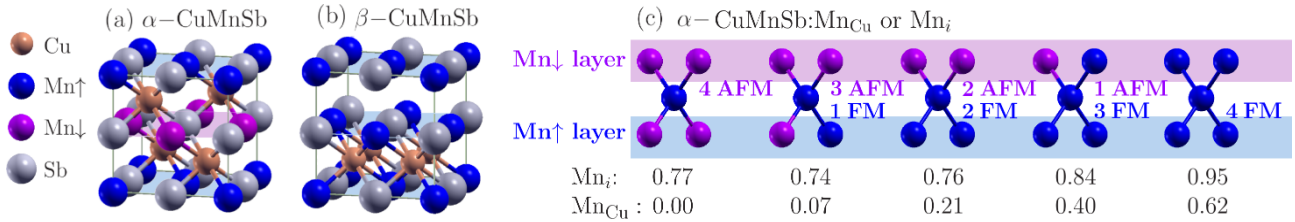
Główne osiągnięcia dotyczące $\text{FeTe}_{1-x}\text{S}_x$:

- pokazanie korelacji pomiędzy strukturą krystalograficzną a obliczanym porządkiem magnetycznym;
- pokazanie korelacji pomiędzy fluktuacjami spinowymi a nadprzewodnictwem.

Obecność fluktuacji spinowych o wektorze propagacji $\mathbf{q}_{\text{nest}} = (\pi, \pi)$ jest silnie związane ze strukturą pasmową i prowadzi do pojawienia stanu nadprzewodzącego chalkogenków żelaza.

Indywidualny wkład:

Wykonałam obliczenia przedstawione w pracy [H2] i byłam głównym autorem tekstu publikacji.



Rysunek 6: (a) Struktura krystalograficzna kubicznej fazy α -CuMnSb i obliczony porządek antyferromagnetyczny AFM001. Spiny zlokalizowane na Mn są równoległe w warstwach MnSb w płaszczyznach (001), podczas gdy kolejne warstwy MnSb są do siebie sprzężone antyferromagnetycznie. (b) Struktura krystalograficzna tetragonalnej fazy β -CuMnSb uporządkowanej ferromagnetycznie. (c) Możliwe lokalne konfiguracje spinów wokół defektu Mn_i i Mn_{Cu} w α -CuMnSb oraz energie tworzenia tych defektów podane w eV.

Wyniki prac dotyczących chalcogenków żelaza [H1, H2] przedstawiono na konferencjach krajowych i międzynarodowych (z wykazu w części 7.4: wykład zaproszony [Z1], wykłady zwykłe [O1-O3], prezentacje posterowe [P3, P4, P6]), seminariach i innych prezentacjach ustnych [S6-S9].

[H3] „Współistnienie antyferromagnetycznej struktury kubicznej i ferromagnetycznej struktury tetragonalnej w warstwach epitaksjalnych CuMnSb” („Coexistence of Antiferromagnetic Cubic and Ferromagnetic Tetragonal Polymorphs in Epitaxial CuMnSb”)

Stopy Heuslera i pół-Heuslera są materiałami o interesujących właściwościach fizycznych z aplikacyjnego punktu widzenia. CuMnSb wykazuje porządek antyferromagnetyczny i jest potencjalnym kandydatem do wykorzystania w spintronice opartej na antyferromagnetyzmie [7].

CuMnSb jest metalem o niskiej gęstości stanów na poziomie Fermiego (tzw. *semimetal*). Krystalizuje w kubicznej strukturze pół-Heuslera, z czterema podsieciami fcc, z których jedna jest pusta. Taka struktura, zwana dalej strukturą α -CuMnSb, daje warstwy MnSb i w połowie zapełnione warstwy Cu, co ilustruje Rysunek 6 (a). Odpowiedzialny za właściwości magnetyczne Mn otoczony jest 12 równoodległymi atomami Mn, będącymi jego drugimi sąsiadami. Porządek antyferromagnetyczny, zwany AFM111, z naprzemiennymi płaszczyznami (111) atomów Mn o tym samym kierunku spinów, znany jest od lat z eksperymentalnych badań rozpraszania neutronów [30]. Również obliczenia DFT pokazują, że w stanie podstawowym α -CuMnSb jest antyferromagnetykiem [23, 31]. Jednakże, określony teoretycznie porządek jest inny niż wskazuje na to doświadczenie [23]. Pokazany na Rysunku 6 (a) porządek AFM001 charakteryzuje się równoległymi spinami na jonach Mn w kolejnych warstwach (001). W pracy [23] pokazano, że energia tworzenia defektów Mn jest niska, a dodatkowe mangany mogą mieć wpływ na obserwowany porządek magnetyczny.

Badania teoretyczne tego antyferromagnetyka, prowadzone z prof. dr hab. Piotrem Bogusławskim z Oddziału Fizyki Teoretycznej Instytutu Fizyki PAN, zostały podjęte w ścisłej współpracy z grupami doświadczalnymi: z Laboratorium SL1 (dr hab. P. Dłużewski i dr hab. S. Kret) i SL2 (prof. dr hab. M. Sawicki i dr K. Gas) z Instytutu Fizyki PAN oraz z Wydziałem Fizyki i Astronomii Uniwersytetu Juliusza Maksymiliana w Würzburgu (dr L. Scheffler, prof. C. Gould, dr J. Kleinlein i prof. L. W. Molenkamp).

Wyniki otrzymane przy użyciu transmisyjnego mikroskopu elektronowego wskazały na obecność dodatkowej, tetragonalnej fazy krystalicznej w warstwach epitaksjalnych CuMnSb na podłożu GaSb. Badania magnetyczne potwierdziły obecność fazy antyferromagnetycznej z temperaturą Néela $T_N \approx 60$ K. Wskazały jednak na dodatkowy, słaby wkład ferromagnetyczny, który zanika w wyższych temperaturach, około 100 K. Efektywny moment magnetyczny został określony na $\mu_{eff} = 5.5\mu_B$, zarówno w fazie ferromagnetycznej jak i antyferromagnetycznej.

Nasze badania teoretyczne kubicznej fazy α -CuMnSb potwierdziły, że stanem podstawowym tego stopu jest AFM001, zgodnie z [23]. Następnie pokazano, że dodatkowa faza zaobserwowana w pomiarach transmisyjnych jest fazą tetragonalną, zidentyfikowaną w podobnym związku, CuMnAs [32, 33], w której co druga warstwa Cu jest całkowicie wypełniona, a co druga całkowicie pozbawiona jonów Cu. Fazę tetragonalną β -CuMnSb ilustruje Rysunek 6 (b). Energia fazy tetragonalnej jest tylko o 0.12 eV wyższa niż fazy kubicznej. Co ciekawe, jej magnetycznym stanem podstawowym jest stan ferromagnetyczny.

Otrzymane współistnienie kubicznej struktury uporządkowanej antyferromagnetycznie i struktury tetragonalnej uporządkowanej ferromagnetycznie tłumaczy obie obserwacje doświadczalne i wskazuje, że polimorfizm krystalograficzny w warstwach CuMnSb jest ściśle związany z obecnością dwóch faz magnetycznych. Ponadto, policzony moment magnetyczny zlokalizowany na Mn w obu fazach wynosi $4.5 - 4.6 \mu_B$, co odtwarza moment efektywny w mierzonych próbkach.

Rozważono oddziaływania wymienne pomiędzy magnetycznymi jonami Mn. Sprężenie bezpośrednie jest pomijalnie małe ze względu na duże odległości Mn-Mn w kryształach, a sprężenie pośrednie jest sumą dwóch wkładów. Najbliższe mangany oddziałują poprzez Cu lub Sb dając wkład do nadwymiany, opisywanej przez hamiltonian w modelu Heisenberga $H_{ex} = -J_{sr}/2 \sum_{i,j} \vec{s}_i \cdot \vec{s}_j$, w którym uwzględnione są tylko Mn będące najbliższymi sąsiadami, a wartość spinu $s_i = 2.3$ wynosi połowę obliczonego momentu magnetycznego zlokalizowanego na Mn. Drugi kanał sprężenia to oddziaływania długiego zasięgu typu RKKY, pośredniczone przez swobodne nośniki.

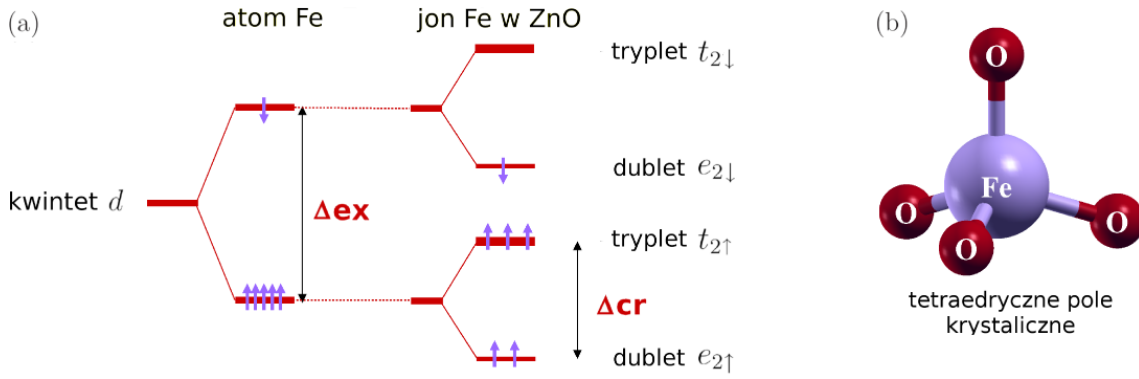
Stałą sprężenia $J_{sr} = -0,4$ meV uzyskano rozważając pojedyncze wzbudzenia spinowe w fazie magnetycznej AFM001, w których sprężenia dalekiego zasięgu nie mają znaczenia. Porównanie energii różnych porządków magnetycznych fazy α -CuMnSb w ramach modelu z oddziaływaniami krótkiego zasięgu prowadzi do antyferromagnetycznej stałej sprężenia w szerokim zakresie $J_{sr} \in (-0.6, -0.2)$ meV. Tak rozbieżny wynik wskazuje, że model wyłącznie z oddziaływaniami krótkiego zasięgu nie jest odpowiedni dla układów metalicznych lub półmetalicznych, takich jak CuMnSb, w których należy uwzględnić również sprężenie dalekiego zasięgu RKKY. Wnioski te potwierdzają wyniki uzyskane dla fazy β -CuMnSb. Struktura pasmowa fazy β -CuMnSb jest zbliżona do struktury fazy α -CuMnSb. Jednak obliczona gęstość stanów na poziomie Fermiego jest 3.6 razy większa, co wskazuje na bardziej metaliczny charakter fazy β -CuMnSb, który sprzyja sprężeniu typu RKKY i porządkowi ferromagnetycznemu.

Policzono także energie tworzenia dla wszystkich defektów rodzimych kubicznego CuMnSb. Pokazano, że defekty związane z antymonem są mało istotne, gdyż wymagają wysokich energii tworzenia, powyżej 1 eV. Można założyć, że podsieć Sb jest stabilna termodynamicznie. Z kolei, najmniejsze energie tworzenia, bliskie zeru, uzyskano dla wakansji Cu, wakansji Mn oraz jonów Mn podstawianych w położeniach Cu (defektów antystrukturalnych Mn_{Cu}). Takie defekty są łatwe do utworzenia i mogą pojawiać się w wysokich koncentracjach.

Na istotną uwagę zasługują defekty manganowe, które mogą wpływać na właściwości magnetyczne CuMnSb. Defekty antystrukturalne (Mn_{Cu}) oraz mangany międzywęzłowe w wolnych położeniach w warstwach Cu (defekty międzywęzłowe Mn_i) zmieniają bądź indukują nowe sprężenia magnetyczne pomiędzy manganami w warstwach MnSb, Rysunek 6 (c). Pierwsze z tych defektów charakteryzują się znikomą energią tworzenia, w przypadku gdy Mn_{Cu} sprzęgają się antyferromagnetycznie do najbliższych manganów w warstwach MnSb (układ oznaczony jako 4AFM na rysunku). Domieszki takie preferują ferromagnetyczne uporządkowanie najbliższych warstw MnSb. Jednakże, niską energią tworzenia charakteryzują się również domieszki Mn_{Cu} , które sprzęgają się antyferromagnetycznie z trzema najbliższymi manganami w warstwach MnSb (3AFM). Zaproponowano, że defekty związane z jonami Mn powodują nieporządek magnetyczny w fazie antyferromagnetycznej czystego CuMnSb, który może prowadzić do powstania szkła spinowego.

Główne osiągnięcia dotyczące CuMnSb:

- wyjaśnienie obserwowanego polimorfizmu krystalograficznego i dwóch porządków magnetycznych w warstwach CuMnSb;
- wskazanie dwóch istotnych kanałów oddziaływań wymiennych pomiędzy jonami Mn, tj. krótkozasięgowej nadwymiany i sprężenia dalekiego zasięgu typu RKKY;
- pokazanie, że energia tworzenia defektu Mn_{Cu} jest mała i zależna od orientacji spinów manganów w warstwach MnSb;
- pokazanie, że dodatkowe mangany zmieniają lokalnie porządek magnetyczny sąsiednich warstw MnSb, co może prowadzić do powstania szkła spinowego, ale nie tłumaczy obecności fazy ferromagnetycznej w pomiarach namagnesowania (za sygnał ferromagnetyczny odpowiedzialna jest faza tetragonalna).



Rysunek 7: (a) Schemat rozszczepienia poziomów energetycznych żelaza Fe²⁺ pod wpływem oddziaływania wymiennego, Δ_{ex} , i pola krystalicznego, Δ_{cr} . (b) Tetraedryczne otoczenie jonu żelaza w ZnO.

Obserwowany polimorfizm krystalograficzny i dwa porządki magnetyczne są ściśle ze sobą związane, tj. magnetycznym stanem podstawowym fazy kubicznej jest porządek antyferromagnetyczny, a fazy tetragonalnej - porządek ferromagnetyczny. Analiza oddziaływań wymiennych pomiędzy jonami Mn wskazała, że ważnym czynnikiem determinującym porządek magnetyczny w CuMnSb jest gęstość stanów. Zmiany gęstości stanów na poziomie Fermiego odpowiadają za zmianę dominującego mechanizmu sprzężenia magnetycznego z antyferromagnetycznej nadwymiany w α -CuMnSb na ferromagnetyczną wymianę RKKY w fazie β -CuMnSb.

Indywidualny wkład:

Praca [H3] składa się z pomiarów doświadczalnych, obliczeń teoretycznych i wspólnej interpretacji wyników. Ja wykonałam obliczenia DFT, oraz brałam udział w interpretacji wyników i edycji tekstu.

[H4] „Jony metali przejściowych w ZnO: wpływ wewnątrzpowłokowego odpychania Coulomba na właściwości elektronowe”

(„Transition metal ions in ZnO: Effects of intrashell coulomb repulsion on electronic properties”)

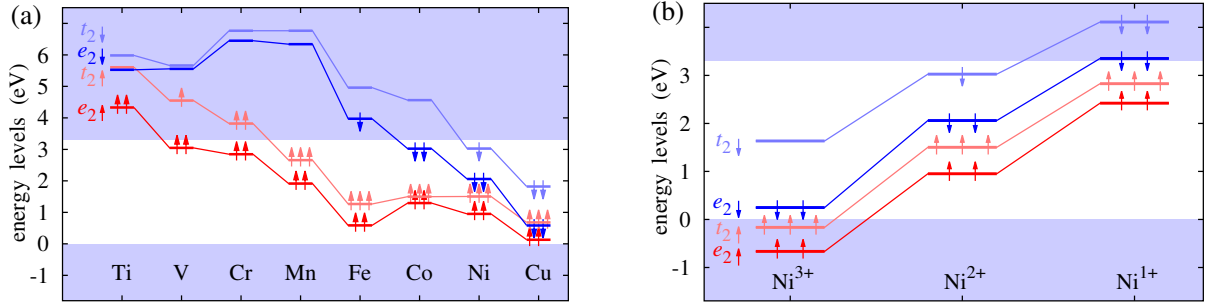
Domieszkowany półprzewodnik ZnO jest przedmiotem intensywnych badań doświadczalnych dotyczących stanów ładunkowych i spinowych TM, a także przejść optycznych. W kontekście właściwości magnetycznych, istotne są również oddziaływania wymiany na samym jonie TM oraz oddziaływania $s, p - d$ pomiędzy momentem magnetycznym jonu TM i nośnikami pasmowymi.

W pracy [H4] rozpatrzone zostały właściwości jonów metali przejściowych od Ti do Cu w ZnO. Struktura elektronowa czystego ZnO została uzyskana metodą GGA+ U , jednak do opisu jonów nie została użyta poprawka + $U(TM)$. Dzięki temu, w sposób bardziej widoczny mogły zostać pokazane pewne charakterystyczne właściwości związane z oddziaływaniem elektronów na powłoce $d(TM)$.

Na strukturę elektronową jonu TM w ZnO wpływają dwa efekty, zilustrowane na Rysunku 7. Pierwszy z nich jest związany z rozszczepieniem wymiennym na stany o przeciwnym spinie, Δ_{ex} , zgodnie z regułą Hunda. Drugi jest związany z rozszczepieniem poziomów $d(TM)$ w tetraedrycznym polu krystalicznym na dublety $e_{2\sigma}$ i tryplety $t_{2\sigma}$. Rozszczepienie to zostało oznaczone jako Δ_{cr} . ZnO krystalizuje w strukturze wurcytu, co powoduje dalsze rozszczepienie trypletów, ten niewielki efekt zostanie jednak pominięty w rozważaniach. Dla wszystkich jonów, rozszczepienie wymienne okazało się większe od rozszczepienia przez pole krystaliczne, $\Delta_{ex} > \Delta_{cr}$, co oznacza że wszystkie jony TM w ZnO są w stanie wysokospinowym.

Poziomy domieszkowe policzone dla wszystkich rozważanych jonów w stanie ładunkowym 2+, czyli w stanie neutralnym ładunkowo, przedstawia Rysunek 8 (a). Widoczne obniżanie energii stanów jedno-cząstkowych ze wzrostem liczby atomowej związane jest z coraz silniejszym przyciąganiem elektronów przez jądro. Jakościowo wynik ten jest zgodny z literaturą [34].

Poziomy przejść, tzw. *transition levels*, zdefiniowane są jako energie Fermiego liczone względem wierzchołka pasma walencyjnego, dla których energie całkowite układów z domieszkami w różnym stanie ładunkowym są takie same. Policzone w pracy poziomy przejść wskazują, że większość rozważanych jonów może występować nie tylko w stanie 2+, ale również w stanie ładunkowym 3+ a nawet 4+.



Rysunek 8: (a) Poziomy TM w stanie ładunkowym 2+ w ZnO. (b) Poziomy domieszkowe Ni w ZnO w różnych stanach ładunkowych.

W pracy pokazano dwa ważne efekty związane z oddziaływaniem elektronów $d(TM)$, tj. z wewnątrzpowłokowym oddziaływaniem wymiennym i wewnątrzpowłokowym oddziaływaniem Coulombowskim, które będą istotne również w pozostałych pracach dotyczących domieszkowanego półprzewodnika ZnO [H5-H8].

Po pierwsze, rozszczepienie spinowe poziomów $d(TM)$ jest jakościowo dobrze opisywane modelem Heisenberga, $H = -2J \sum_{i,j>i} \vec{s}_i \cdot \vec{s}_j$, gdzie sumowanie przebiega po obsadzonych stanach jonu TM o spinie $\vec{s}_i$. Na Rysunku 8 (a), można zaobserwować wzrost rozszczepienia spinowego dla jonów 2+, porównywalny dla dubletów e_2 i trypletów t_2 , idąc od Ti ($\Delta_{ex} \sim 1$ eV) do Mn ($\Delta_{ex} \sim 5$ eV). Następnie rozszczepienie to maleje ze wzrostem liczby elektronów $d \downarrow$ czyli od Mn do Cu, ponownie do wartości $\Delta_{ex} \sim 1$ eV. Ta, w dużym przybliżeniu liniowa zależność rozszczepienia od momentu magnetycznego zlokalizowanego na domieszce, pozwala oszacować całą wymianę na $J \approx 1$ eV dla wszystkich jonów. Model ten sprawdza się również dla jonów TM w innych stanach ładunkowych, dając największe rozszczepienie dla domieszek w stanie 3+ dla Fe.

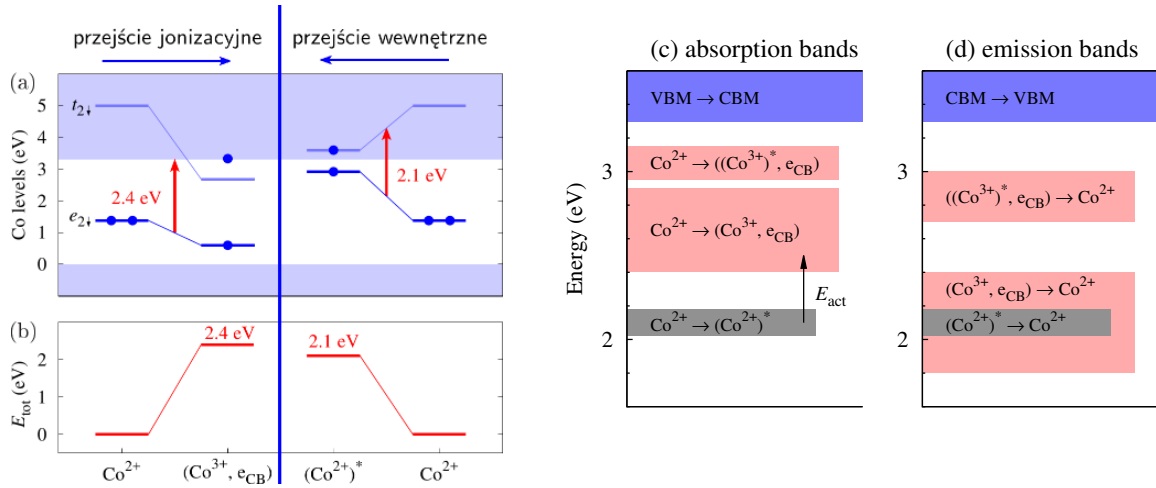
Po drugie, poziomy domieszkowe wykazują silną zależność od obsadzenia. Przykładową zależność poziomów domieszkowych od stanu ładunkowego dla Ni przedstawia Rysunek 8 (b). Można zauważyć, że ze wzrostem liczby elektronów d na jonie rosną również energie jednocząstkowe. Wzrost ten jest duży, w przypadku Ni wynosi ~ 2 eV, czyli jest porównywalny z rozszczepieniem spinowym i przekracza znacznie rozszczepienie związane z polem krystalicznym. Mówimy w tym przypadku o silnym, wewnątrzpowłokowym odpychaniu Coulomba. Im więcej elektronów znajduje się na powłoce $d(TM)$, tym silniejsze odpychanie między nimi, które skutkuje wzrostem poziomów jednocząstkowych, $e_{2\sigma}$ i $t_{2\sigma}$. Ta właściwość jest charakterystyczna dla wszystkich jonów TM. Wewnątrzpowłokowe oddziaływanie Coulomba jest odpowiedzialne m.in. za niestabilność jonów Mn^{3+} [H6] i zależnym od stanu ładunkowego sprzężeniu $s, p - d$ [H8], które będą omówione w dalszych częściach osiągnięcia naukowego.

Praca [H4] powstała we współpracy z prof. dr hab. P. Bogusławskim. Posłużyła do rozliczenia kierowanego przeze mnie projektu, finansowanego przez NCN [GW].

Główne osiągnięcia dotyczące domieszkowanego ZnO przedstawione w pracy:

- zilustrowanie (jakościowe) zmian poziomów domieszkowych TM w stanie 2+ ze wzrostem liczby atomowej;
- wskazanie na silne, wewnątrzpowłokowe oddziaływanie Coulomba dla elektronów $d(TM)$, widoczne jako wzrost energii poziomów ze wzrostem ich obsadzenia;
- analiza oddziaływań wymiennych dla elektronów $d(TM)$ w modelu Heisenberga i oszacowanie stałej wymiany na $J \approx 1$ eV dla wszystkich TM;
- policzenie poziomów przejść pomiędzy stanami ładunkowymi jonów (*transition levels*), pokazanie że jony TM w ZnO mogą wystąpić w różnych stanach ładunkowych (większość jonów w stanie 2+ i 3+).

Dla jonów TM w ZnO, istotnymi oddziaływaniami, które wpływają na położenie poziomów domieszkowych jest oddziaływanie z polem krystalicznym (z elektronami $p(O)$ w otoczeniu tetraedrycznym) oraz



Rysunek 9: (a) Zmiana położenia poziomów domieszkowych oraz (b) zmiana energii całkowitej układu przy przejściu jonizacyjnym $\text{Co}^{2+} \rightarrow \text{Co}^{3+}$ i przejściu wewnętrznym $\text{Co}^{2+} \rightarrow (\text{Co}^{2+})^*$. Pokazane są tylko poziomy $e_{2\downarrow}$ i $t_{2\uparrow}$, których obsadzenie ulega zmianie. Obliczone pasma (c) absorpcyjne i (d) emisyjne w $\text{ZnO}:\text{Co}$.

oddziaływania wewnątrzpowłokowe, tj. wymienne i Coulombowskie. Oddziaływania wewnątrzpowłokowe są uwzględnione w przybliżeniu LDA/GGA. Dodanie poprawek $+U(\text{TM})$, pokazane w dalszych pracach [H5-H8], wpływa na położenie stanów domieszkowych, nie zmienia jednak tendencji pokazanej na Rysunku 8 (a) i (b).

Indywidualny wkład:

W pracy [H4] wykonałam obliczenia DFT oraz obliczenia związane z całą wymianą oraz poziomami przejść między stanami ładunkowymi. Brałam udział w analizie wyników i spisywaniu publikacji.

[H5] „Obliczone właściwości optyczne Co w ZnO: przejścia wewnętrzne i jonizacyjne” („Calculated optical properties of Co in ZnO: internal and ionization transitions”)

Domieszkowanie półprzewodnika ZnO jonami Co skutkuje pojawieniem się szeregu przejść optycznych, które były od lat przedmiotem badań doświadczalnych [35, 36, 37, 38] i teoretycznych [39]. Przejścia jonizacyjne, związane ze zmianą stanu ładunkowego Co, były obserwowane w widmach luminescencyjnych jak i absorpcyjnych, przesuniętych względem siebie, zgodnie z zasadą Francka-Condon. Następnie, wąskie przejście wewnętrzne $d \rightarrow d^*$ dające te same linie w obu widmach, charakteryzuje się słabym rozszczepieniem subtelnym, związanym z polem krystalicznym i oddziaływaniem spin-orbita. Przejście to można łatwo rozróżnić od przejść jonizacyjnych w pomiarach transportowych, ponieważ nie generuje dodatkowych nośników w pasmach, zatem nie daje fotoprądu [37, 38]. Na koniec, obserwowane są również przejścia międzypasmowe, analogiczne do czystego ZnO, z których wnioskować można o zmianie przerwy energetycznej ZnO związanej z domieszkowaniem [36, 38].

W pracy [H5], wszystkie przejścia zostały odtworzone z dokładnością 0.1-0.2 eV przy użyciu jednej poprawki $U(\text{Co}) = 3$ eV. Z teorii liniowej odpowiedzi [18] otrzymano podobną wartość parametru $U(\text{Co}) = 3.4$ eV. Użycie poprawki $+U(\text{Co})$ wpływa na położenie poziomów Co, zgodnie z równaniem (6). W porównaniu z Rysunkiem 8 (a), dla Co^{2+} o obsadzeniu ($e_{2\uparrow}^2 t_{2\uparrow}^3, e_{2\downarrow}^2 t_{2\downarrow}^0$), poziomy całkowicie zapełnione, $e_{2\uparrow}$, $t_{2\uparrow}$ i $e_{2\downarrow}$, są przesunięte w stronę niższych energii, a pusty poziom $t_{2\downarrow}$ w stronę wyższych energii.

Uzyskane wyniki pozwoliły zaobserwować zmiany położenia poziomów Co w przejściach optycznych. Wewnątrzpowłokowe oddziaływanie Coulombowskie oraz wymienne, omówione w pracy [H4], silnie zmieniają położenia poziomów domieszkowych w przejściach jonizacyjnych, gdzie mamy do czynienia ze zmianą stanu ładunkowego Co. Z kolei, zmiany poziomów domieszkowych w przejściach wewnętrznych są związane z zastosowaną poprawką $+U(\text{Co})$. W takim przejściu $d \rightarrow d^*$, zmianie ulega obsadzenie poziomów Co^{2+} (jeden elektron z $e_{2\downarrow}$ przechodzi na $t_{2\uparrow}$), poprawka $+U(\text{Co})$ przesuwa poziomy o mniejszym obsadzeniu w górę, a o większym obsadzeniu w dół. Efekt działania obu mechanizmów został przedstawiony na Rysunku 9 (a).

Wpływ oddziaływań wewnątrzpowłokowych na poziomy jednocząstkowe wskazuje, że ich znajomość w stanie neutralnym ładunkowo, w stanie $2+$, nie pozwala poprawnie określić przejść optycznych, jak ma to miejsce w wielu pracach teoretycznych. Pokazane zostało, że energie przejść mogą być liczone z różnicy energii całkowitej między stanem początkowym i końcowym, patrz Rysunek 9 (b). Alternatywną metodą jest skorzystanie z twierdzenia Janaka [13] i policzenie energii dowolnego przejścia z uśrednionych poziomów jednocząstkowych (taką metodę ilustrują strzałki na Rysunku 9 (a)). Kolejną metodą w przypadku przejść jonizacyjnych jest skorzystanie ze znajomości poziomów przejść, wspomnianych już *transition levels*. Odległość energetyczna między poziomem przejścia $(2+/1+)$ a wierzchołkiem pasma walencyjnego (VBM) daje energię przejścia $\text{Co}^{2+} \rightarrow \text{Co}^{1+}$, a odległość między poziomem przejścia $(3+/2+)$ a dnem pasma przewodnictwa (CBM) daje energię jonizacji $\text{Co}^{2+} \rightarrow \text{Co}^{3+}$. Pokazano, że wszystkie metody prowadzą do zgodnych wyników.

Uzyskanie energii przejść zgodnych z doświadczeniem pozwoliło na ich następującą interpretację:

1. Przejście jonizacyjne $\text{Co}^{2+} \rightarrow \text{Co}^{3+}$ o energii 2.4 eV (linia zero-fononowa) tworzy pasmo w widmie absorpcyjnym w zakresie 2.4-2.9 eV, a w widmie emisyjnym w zakresie 1.8-2.4 eV.
2. Przejście jonizacyjne $\text{Co}^{2+} \rightarrow (\text{Co}^{3+})^*$, tj. przejście do wzbudzonego stanu $(\text{Co}^{3+})^*$ o obsadzeniu $(e_{2\uparrow}^2 t_{2\uparrow}^2, e_{2\downarrow}^2 t_{2\downarrow}^0)$, daje absorpcję w zakresie 3.0-3.1 eV, a luminescencję w zakresie 2.7-3.0 eV. Przejście to zostało zaproponowane zamiast przejścia $\text{Co}^{2+} \rightarrow \text{Co}^{1+}$, sugerowanego wcześniej w literaturze [38]. Zgodnie z naszymi obliczeniami, wzbudzenie Co do stanu $1+$, wymagałoby energii powyżej 4 eV, dużo wyższej niż energia wzbudzenia elektronu z dna pasma walencyjnego do wierzchołka pasma przewodnictwa.
3. Przejście wewnętrzne, $\text{Co}^{2+} \rightarrow (\text{Co}^{2+})^*$, ze zmianą obsadzenia poziomów kobaltu, $(e_{2\uparrow}^2 t_{2\uparrow}^3, e_{2\downarrow}^2 t_{2\downarrow}^0) \rightarrow (e_{2\uparrow}^2 t_{2\uparrow}^3, e_{2\downarrow}^1 t_{2\downarrow}^1)$ tworzy wąskie pasmo wokół energii 2.1 eV.

Pokazane zostało również liniowe poszerzenie przerwy energetycznej w domieszkowanym ZnO, zgodnie z równaniem $E_{\text{gap}}(x) = E(0) + bx$, gdzie $E(0) = 3.3$ eV jest przerwą energetyczną czystego ZnO, dopasowany współczynnik $b = 1.9$ eV, a x jest koncentracją Co w szerokim zakresie do 12.5%. Otrzymana zależność jest zgodna z doświadczeniem [38]. Końcowym wynikiem pracy [H5] są obliczone energie pasma absorpcyjnego i emisyjnego przedstawione na Rysunku 9 (c) i (d).

Praca [H5] powstała we współpracy z prof. dr hab. P. Bogusławskim. Posłużyła do rozliczenia kierowanego przeze mnie projektu, finansowanego przez NCN [GW].

Główne osiągnięcia dotyczące ZnO domieszkowanego jonami Co:

- odtworzenie doświadczalnych widm absorpcyjnych i emisyjnych z dokładnością do 0.2 eV;
- nowa interpretacja pasma obserwowanego w okolicy 3 eV;
- wskazanie na silne oddziaływanie Coulomba i poprawkę $+U(\text{TM})$ jako czynniki silnie zmieniające położenia poziomów $d(\text{Co})$;
- wyznaczenie poprawki $+U(\text{Co})$.

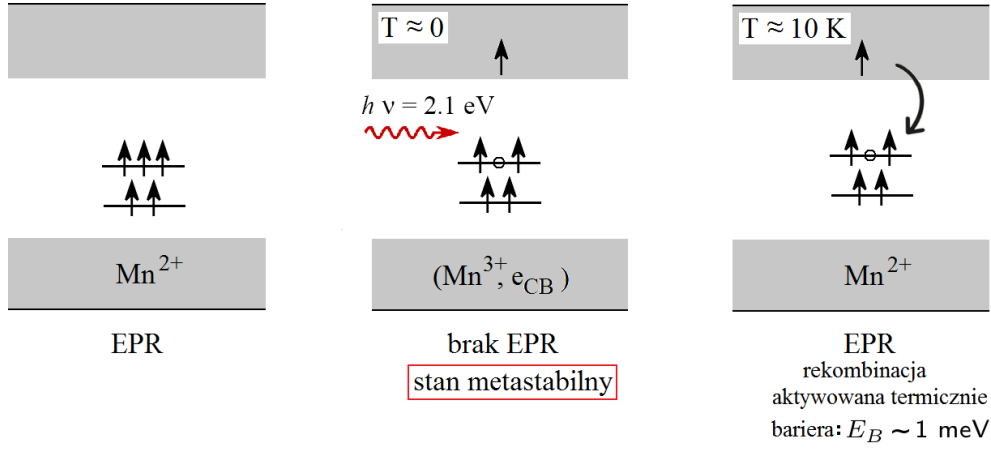
W kontekście oddziaływania elektron-elektron, istotną rolę odgrywa tutaj wewnątrzpowłokowe odpychanie Coulomba (związane z zależnością poziomów od stanu ładunkowego Co) oraz oddziaływanie wymienne (związane z rozszczepieniem stanów o przeciwnym spinie), które pokazano w pracy [H4]. Konieczność dodania poprawki $+U(\text{Co})$ wskazuje, że oddziaływania korelacyjno-wymienne zawarte w standardowym przybliżeniu LDA/GGA są niewystarczające do opisu jonów TM w ZnO.

Indywidualny wkład:

Obliczenia do pracy [H5] zostały wykonane przeze mnie, praca została spisana i zinterpretowana razem z prof. dr hab. Piotrem Bogusławskim.

[H6] „Metastabilność jonów Mn^{3+} w ZnO związana z silnym wewnątrzpowłokowym odpychaniem Coulomba elektronów $d(\text{Mn})$: eksperyment i teoria”
(„Metastability of Mn^{3+} in ZnO driven by strong $d(\text{Mn})$ intrashell Coulomb repulsion: experiment and theory”)

Domieszka manganowa w ZnO była przedmiotem wielu prac eksperymentalnych [37, 40, 41]. W szczególności, zaobserwowano przejście jonizacyjne $\text{Mn}^{2+} \rightarrow (\text{Mn}^{3+}, e_{\text{CB}})$, w którym Mn w stanie ładunkowym



Rysunek 10: Schemat obserwacji metastabilności jonu Mn^{3+} w ZnO w pomiarach EPR.

$2+$ uwalnia elektron do pasm przewodnictwa (CB od *conduction band*) i przechodzi do stanu ładunkowego $3+$. Próg absorpcji przejścia jonizacyjnego (energia zero-fononowa) wynosi 2.1 eV.

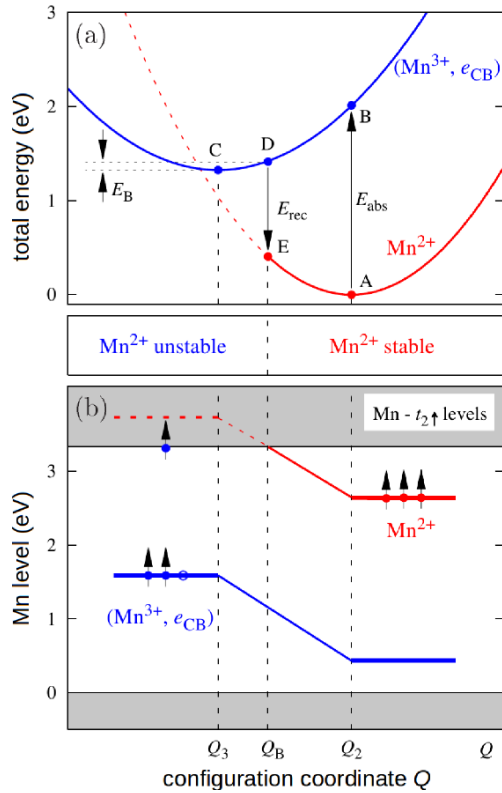
Domieszka Mn była badana eksperymentalnie w IF PAN pod kierunkiem prof. dr hab. Andrzej Suchockiego z oddziału ON4 w kryształach ZnO:Mn wyhodowanych w oddziale ON1 (prof. dr hab. A. Mycielski, dr P. Skupiński i dr hab. K. Grasa). Pomiar EPR wykonany przez dr. hab. Hannę Przybilińską pozwolił zaobserwować fotogaszenie (*photoquenching*) sygnału w niskich temperaturach przy naświetlaniu światłem o długości około 600 nm (~ 2 eV). Efekt ten jest związany z przejściem fotojonizacyjnym jonów Mn ze stanu $2+$ do $3+$. Fotogaszenie wskazuje, że stan wzbudzony Mn jest metastabilny. Wychwyt elektronu i ponowne przejście do stanu $2+$ jest aktywowane termicznie. Na podstawie danych doświadczalnych, barierę energetyczną na powrót oszacowano na 1 meV. Schematycznie, zmiany stanu ładunkowego manganu w kolejnych etapach pomiarów foto-EPR ilustruje Rysunek 10.

Przeprowadzone obliczenia wyjaśniły wyniki eksperymentu. Zaproponowany został mechanizm prowadzący do metastabilności Mn^{3+} . Jest ona wynikiem dwóch efektów. Po pierwsze, metastabilność Mn^{3+} związana jest z silnym oddziaływaniem Coulomba pomiędzy elektronami $d(\text{Mn})$ [H4, H5]. Drugi mechanizm związany jest z relaksacją sieci. Równowagowe długości wiązań Mn^{3+} z najbliższymi atomami tlenu, określane współrzędną koordynacyjną Q , są krótsze niż dla Mn^{2+} . Z kolei, przy ustalonej konfiguracji Q , poziomy Mn^{2+} leży wyżej niż odpowiedni poziomy dla jonu Mn^{3+} . Najbardziej istotny jest tutaj poziom $t_{2\uparrow}$, którego obsadzenie ulega zmianie.

Rysunek 11 wyjaśnia proces absorpcji i rekombinacji i wynikający z tego mechanizm metastabilności Mn^{3+} . Część (a) przedstawia zależność energii całkowitej dla Mn^{2+} i Mn^{3+} w ZnO od współrzędnej koordynacyjnej Q , natomiast część (b) przedstawia zmiany w położeniu trypletu $t_{2\uparrow}$ dla obu tych jonów. Mn^{2+} w konfiguracji równowagowej Q_2 daje poziom $t_{2\uparrow}$ w przerwie energetycznej. Jego jonizacja do Mn^{3+} wymaga dostarczenia energii E_{abs} . Okazuje się, że Mn^{3+} w konfiguracji Q_2 ma poziom trypletowy zlokalizowany 2 eV niżej niż Mn^{2+} . Podczas relaksacji do konfiguracji równowagowej Q_3 , długość wiązań Mn-O się skraca, a poziomy domieszkowe przesuwają się do energii wyższych o ~ 1 eV. W takiej konfiguracji, poziom $t_{2\uparrow}$ dla Mn^{2+} znajdowałby się w paśmie przewodnictwa, co byłoby niekorzystne energetycznie i prowadziłoby do autojonizacji elektronu z poziomu domieszkowego do dna pasma (a tym samym do stanu (Mn^{3+}, e_{CB})). Zatem, Mn^{2+} nie może być stabilny w konfiguracji Q_3 . Układ wymaga dostarczenia energii potrzebnej do wzbudzenia Mn do konfiguracji Q_B , przy której stan trypletowy Mn^{2+} znajduje się w przerwie energetycznej. Następnie, rekombinacja $(\text{Mn}^{3+}, e_{CB}) \rightarrow \text{Mn}^{2+}$ przebiega w standardowy sposób i następuje relaksacja sieci do konfiguracji równowagowej Q_2 .

Porównanie naszych wyników do danych doświadczalnych umożliwiło dobranie poprawki $+U(\text{Mn})$. Użycie $U(\text{Mn}) = 1.5$ eV poprawnie odtworzyło energię jonizacji Mn (zarówno w przejściu wertykalnym, ~ 2.4 eV, jak i linię zero-fononową, ~ 2.0 eV) oraz dało metastabilność Mn^{3+} po naświetlaniu. Pozwoliło również oszacować niewielką energię bariery na powrót, ~ 1 meV, zgodną z doświadczeniem.

Praca [H6] posłużyła do rozliczenia projektu NCN, kierowanego przez prof. dr hab. P. Bogusławskiego [G6].



Proces absorpcji i rekombinacji w 5 krokach:

- 1 $A \rightarrow B$: absorpcja w konfiguracji Q_2
 $E_{abs} = 2.0$ eV ($E_{abs} = 2.4$ eV)
- 2 $B \rightarrow C$: relaksacja (Mn^{3+}, e_{CB}) do Q_3
 $E_{relax} = -0.7$ eV ($E_{relax} = -0.4$ eV)
Stan końcowy jest metastabilny: dla Mn^{2+} nie ma dostępnych stanów $t_{2\uparrow}$ w przerwie.
- 3 $C \rightarrow D$: wzbudzenie do konfiguracji Q_B , w której rekombinacja jest możliwa
 $E_B = 60$ meV ($E_B = 1$ meV)
- 4 $D \rightarrow E$: rekombinacja do stanu Mn^{2+} w Q_B
- 5 $E \rightarrow A$: relaksacja Mn^{2+} do konfiguracji Q_2

metastabilność związana z odpychaniem elektronów $d(Mn)$ + relaksacją sieci

Rysunek 11: Zależność (a) energii całkowitej i (b) poziomów $t_{2\uparrow}$ manganu w stanie 2+ i 3+ od konfiguracji wiązań Q oraz wyjaśnienie mechanizmu metastabilności Mn^{3+} . Energie policzone dla kolejnych przejść pokazane są dla $U(Mn) = 0$ oraz (w nawiasach) dla $U(Mn) = 1.5$ eV.

Główne osiągnięcia dotyczące jonów Mn w ZnO:

- wyjaśnienie metastabilności Mn^{3+} silnym oddziaływaniem Coulomba pomiędzy elektronami $d(Mn)$ oraz lokalną relaksacją sieci wokół domieszki. Spowodowana oddziaływaniem Coulomba zależność poziomów energetycznych domieszki od jej stanu ładunkowego jest nowym, nierozważanym do tej pory mechanizmem metastabilności;
- dobranie poprawki $+U(Mn)$, która odtwarza wyniki doświadczalne.

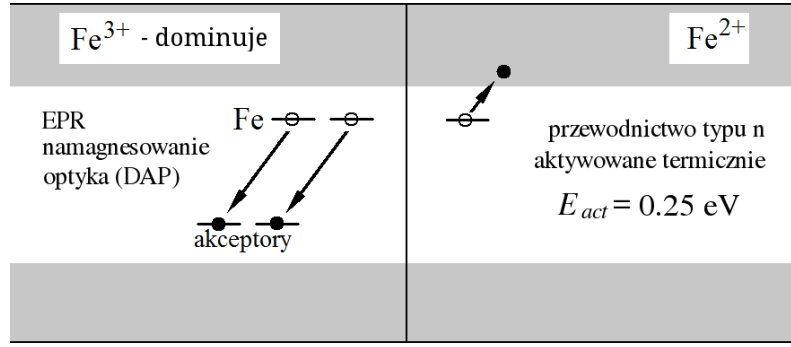
Podobnie jak w pracach [H4, H5] widoczne jest tutaj silne wewnątrzpowłokowe oddziaływanie Coulomba dla elektronów $d(Mn)$ oraz efekty korelacyjne związane z poprawką $+U$ dla tych elektronów. Dodatkowo, pokazane zostały efekty związane z relaksacją sieci, które wskazują na antywiązący charakter funkcji falowych, tzn. skrócenie wiązań Mn-O skutkuje silniejszym odpychaniem Coulombowskim między elektronami na obu jonach oraz wzrostem poziomów jednocząstkowych. Antywiązący charakter funkcji falowych dla wybranych jonów TM został zilustrowany w pracach [H7] i [H8].

Indywidualny wkład:

Praca [H6] składa się z części doświadczalnej i teoretycznej. Część teoretyczna została opracowana przeze mnie i prof. dr hab. P. Bogusławskiego. Ja byłam odpowiedzialna za część rachunkową, oraz wspólną interpretację wyników i edycję tekstu.

[H7] „Domieszka Fe w ZnO: walencyjność 2+ vs. 3+ i oddziaływanie wymienne s,p-d” („Fe dopant in ZnO: 2+ versus 3+ valency and ion-carrier s,p-d exchange interaction”)

W półprzewodnikach II-VI, stanem neutralnym ładunkowo jonów TM jest stan 2+. Walencyjność tych jonów może być jednak inna ze względu na obecność nieintencjonalnych defektów lub domieszek, które wprowadzają dodatkowe nośniki w krysztale, wpływając tym samym na położenie poziomu Fermiego.



Rysunek 12: Wyjaśnienie (i) dominującego udziału Fe w stanie 3+ w ZnO obecnością poziomów akceptorowych w przerwie oraz (ii) aktywowanego przewodnictwa typu n jonizacją $\text{Fe}^{2+} \rightarrow (\text{Fe}^{3+}, e_{CB})$.

Walencyjność domieszki Fe w ZnO była przedmiotem wielu prac doświadczalnych, w których wykryto obecność równocześnie jonów 2+ i 3+ [42] lub wyłącznie jonów 3+ [43].

W pracy [H7] zbadano domieszkę Fe w ZnO głównie pod kątem określenia jej stanu ładunkowego oraz oddziaływania z nośnikami pasmowymi. Badania zostały podjęte we współpracy z Wydziałem Fizyki Uniwersytetu Warszawskiego (prof. dr hab. M. Nawrocki, prof. dr hab. A. Twardowski, dr hab. A. Dąbińska, dr hab. G. Kowalski, dr hab. J. Szczytko, dr hab. W. Pacuski, dr hab. J. Suffczyński, dr M. Tokarczyk, mgr A. Gardias, mgr J. Papierska, mgr K. Sawicki), Wydziałem Fizyki Ciała Stałego w Gizie (prof. M. Boshta, prof. M. M. Gomaa), Uniwersytetem Wersalskim St-Quentin en Yvelines-CNRS (dr E. Chikoidze i prof. Y. Dumont) oraz pracownikami z naszego instytutu, IF PAN (dr hab. H. Przybylińska i dr hab. B. Witkowski). Część teoretyczna pracy została opracowana przeze mnie i prof. dr hab. P. Bogusławskiego.

Kompleksowe badania eksperymentalne objęły EPR, pomiary namagnesowania, pomiary optyczne i transportowe. Pomiary magnetooptyczne wskazały na wysoką koncentrację jonów Fe^{3+} w badanych próbkach. Z kolei pomiary transportowe wskazały, że mamy do czynienia z przewodnictwem typu n aktywowanym termicznie.

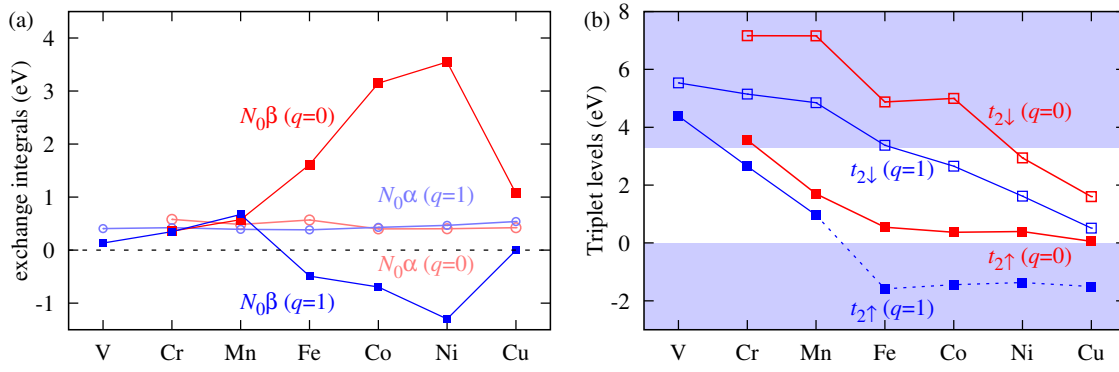
Parametr $+U(\text{Fe}) = 4 \text{ eV}$ użyty w obliczeniach DFT odtworzył zmierzoną energię aktywacji $E_{act} = 0.25 \text{ eV}$, co pozwoliło uzgodnić i zinterpretować wyniki doświadczalne i teoretyczne. Zgodnie z obliczeniami, stanem stabilnym w idealnym ZnO jest stan Fe^{2+} . Jednakże, wysokie położenie poziomu przejścia pomiędzy stanem ładunkowym 2+ i 3+ dla Fe, sprawia, że takie żelazo może zostać łatwo skompensowane przez nieintencjonalne akceptory, prawdopodobnie wakansje cynkowe [44]. Z kolei, ta część jonów która pozostaje w niskich temperaturach w stanie 2+, jest aktywowana termicznie (jonizowana również do stanu 3+), dając przewodnictwo typu n . Schematyczne zilustrowanie wniosków płynących z pomiarów i obliczeń przedstawione zostało na Rysunku 12.

Pomiary MCD (*Magnetic Circular Dichroism*) i magnetofotoluminescencja wskazały z kolei na istotne oddziaływania wymienne $s, p - d$ pomiędzy nośnikami pasmowymi i elektronami $d(\text{Fe})$. Policzone zostały stałe wymiany dla tych oddziaływań i zobrazowany został mechanizm oddziaływania $s - d$ oraz $p - d$. Równocześnie, zwróciło to naszą uwagę na aktualność tematu i skłoniło do dalszych rozważań oddziaływań $s, p - d$ dla większej grupy jonów TM w ZnO. Temat został podjęty w pracy [H8], której wyniki zostaną omówione i uogólnione w kolejnym punkcie osiągnięcia naukowego.

Praca [H7] posłużyła do rozliczenia projektu NCN, kierowanego przez prof. dr hab. P. Bogusławskiego [G6].

Główne osiągnięcia dotyczące jonów Fe w ZnO:

- uzyskanie poziomów Fe^{2+} i Fe^{3+} , dla których energia aktywowanej termicznie jonizacji jest zgodna z doświadczeniem;
- wyjaśnienie współlistnienia jonów Fe^{2+} i Fe^{3+} w badanych próbkach ZnO;
- policzenie stałych wymiany dla sprzężenia $s, p - d$ i pokazanie, że stałe te są zależne od stanu ładunkowego;



Rysunek 13: (a) Stałe wymiany $N_0\alpha$ i $N_0\beta$ dla jonów TM = V, ...Cu w stanie ładunkowym 2+ ($q = 0$) i 3+ ($q = 1$). (b) Położenie trypletów $t_{2\sigma}$ dla tych jonów względem stanów pasmowych ZnO. Poziome trypletowe zdegenerowane z pasmem walencyjnych pokazane są tylko schematycznie.

- określenie poprawki $+U(\text{Fe})$.

Podobnie jak dla Co i Mn oraz innych jonów TM [H4-H6], istotny wpływ na właściwości jonu Fe ma oddziaływanie wymiany dla elektronów $d(\text{Fe})$, które rozszczepia spinowo poziomy Fe oraz wewnątrz-powłokowe oddziaływanie Coulomba, które silnie zmienia poziomy domieszkowe Fe ze zmianą stanu ładunkowego. Poprawka $+U(\text{Fe})$ musi być wzięta pod uwagę do opisu tego jonu. Ponadto, widoczne rozszczepienie stanów pasmowych ZnO i policzone stałe wymiany wskazują na silne sprzężenie $s, p - d$ pomiędzy domieszką i nośnikami pasmowymi, tj. elektronami w paśmie przewodnictwa i dziurami w paśmie walencyjnym. Sprzężenie to jest zależne od stanu ładunkowego Fe.

Indywidualny wkład:

Praca [H7] również składa się z części doświadczalnej i teoretycznej. Część teoretyczna została opracowana przeze mnie i prof. dr hab. P. Bogusławskiego. Ja byłem odpowiedzialna za część rachunkową, interpretacja i edycja tekstu była wspólna, konsultowana z grupami doświadczalnymi.

[H8] „Teoria sprzężenia $sp - d$ domieszek metali przejściowych z nośnikami pasmowymi w ZnO”

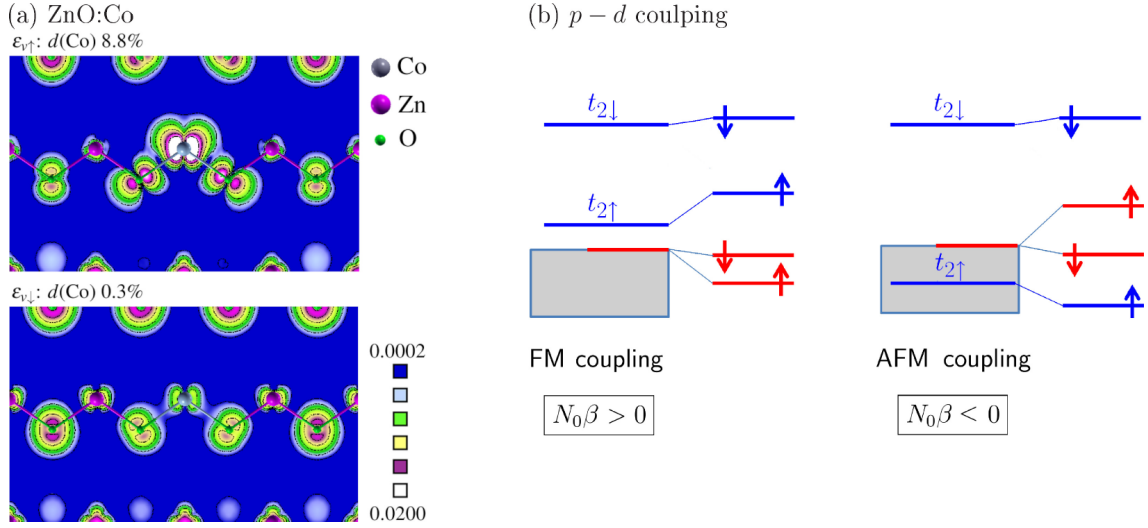
(„Theory of the $sp - d$ coupling of transition metal impurities with free carriers in ZnO”)

Półprzewodniki II-VI i III-V domieszkowane metalami przejściowymi są od lat przedmiotem szerokich badań doświadczalnych [36, 41, 45, 46, 47] i teoretycznych [48, 49, 50] dotyczących również oddziaływania $s, p - d$ pomiędzy momentem magnetycznym zlokalizowanym na domieszce a spinem nośników pasmowych. Sprzężenie to stanowi jedną z istotnych charakterystyk rozcieńczonych półprzewodników magnetycznych, rozważanych w zastosowaniach spintronicznych [9]. W pracy [H8], otrzymano stałe wymiany $s, p - d$ dla domieszek TM od Ti do Cu w ZnO w ramach teorii funkcjonału gęstości.

Do opisu oddziaływań elektronów na jonach domieszek została dodana poprawka $+U(TM)$, wyznaczona dla części jonów TM w pracach [H5-H7]. Pokazane zostało, że większość jonów TM w ZnO może występować w dwóch stanach ładunkowych, 2+ i 3+. Wyjątkiem jest Ti, który może występować tylko w stanie 4+ (jest więc domieszką niemagnetyczną), oraz V, który może występować w stanie 3+ lub wyższym. Znajomość rozszczepienia stanów pasmowych, indukowana obecnością domieszki magnetycznej, pozwoliła na szczegółową analizę oddziaływań $s, p - d$ i obliczenie stałych wymiany $N_0\alpha$ i $N_0\beta$.

Stała wymiany $N_0\alpha$ jest zdefiniowana dla oddziaływania pomiędzy elektronami $d(TM)$ i elektronami s dna pasma przewodnictwa (oddziaływanie $s - d$), z kolei stała $N_0\beta$ określa oddziaływanie z dziurami w paśmie walencyjnym o charakterze p (oddziaływanie $p - d$). Znajomość rozszczepienia dna pasma przewodnictwa, $\Delta\epsilon_c$, oraz wierzchołka pasma walencyjnego, $\Delta\epsilon_v$, w zakresie małych koncentracji domieszek x , dla których $\Delta\epsilon_{c/v} \sim x$, pozwoliła na wyznaczenie obu stałych:

$$N_0\alpha = \Delta\epsilon_c / (x < S >); \quad N_0\beta = \Delta\epsilon_v / (x < S >), \quad (8)$$



Rysunek 14: (a) Kwadraty funkcji falowych wierzchołka pasma walencyjnego w ZnO:Co z pokazanym wkładem pochodzącym od elektronów $d(\text{Co})$. (b) Zależność znaku stałej sprzężenia $N_0\beta$ od położenia stanów trypletowych $t_{2\sigma}$ względem pasma walencyjnego.

gdzie $\langle S \rangle = (N_{\uparrow} - N_{\downarrow})/2$ jest związane z momentem magnetycznym domieszki, czyli z różnicą w obsadzeniu stanów domieszkowych przez elektrony o przeciwnych spinach, $N_{\uparrow}$ i $N_{\downarrow}$.

Główny wynik pracy został pokazany na Rysunku 13 (a). Przedstawia on stałe wymiany $N_0\alpha$ i $N_0\beta$ dla jonów TM od V do Cu w ZnO dla stanów ładunkowych 2+ i 3+ (dla niemagnetycznego Ti z definicji $N_0\alpha = 0$ i $N_0\beta = 0$).

Pokazano, że oddziaływanie $s-d$ jest zawsze ferromagnetyczne, a stała wymiany jest niezależna od rozważanego jonu TM i jego stanu ładunkowego, $N_0\alpha \approx 0.5$ eV. Jest ona związana z wymianą bezpośrednią na samym jonie TM jak również na najbliższych jonach tlenowych. Pierwszy wkład jest znany od dawna [51], jest efektem wewnątrzatomowym, w którym elektrony $d(\text{TM})$ polaryzują spinowo elektrony $s(\text{TM})$ dające wkład do dna pasma przewodnictwa. Efekt ten jest więc związany z przekrywaniem funkcji falowych $d(\text{TM})$ i $s(\text{TM})$ na domieszce. Drugi wkład to nowy efekt, związany z polaryzacją elektronów walencyjnych $s(\text{O})$ w najbliższym otoczeniu domieszki magnetycznej. Jest on wynikiem hybrydyzacji $p(\text{O})-d(\text{TM})$, która prowadzi do słabego magnesowania jonów tlenowych. W konsekwencji, jest to również efekt wewnątrzatomowy, w których spolaryzowane spinowo elektrony $p(\text{O})$ prowadzą do polaryzacji elektronów $s(\text{O})$. Ten nowy kanał sprzężenia $s-d$ daje ok. 30% wkładu do rozszczepienia dna pasma przewodnictwa.

Z kolei, stała sprzężenia $N_0\beta$ dla oddziaływań $p-d$ zależy zarówno od domieszki jak i od jej stanu ładunkowego, patrz Rysunek 13 (a). Idąc od V do Ni, wartość $|N_0\beta|$ silnie rośnie. Ponadto, dla Fe, Co i Ni, znak $N_0\beta$ zależy od stanu ładunkowego domieszki, tj. stała oddziaływania $N_0\beta$ dla jest dodatnia wskazując na ferromagnetyczne oddziaływanie $p-d$ dla jonów TM^{2+} (neutralnych ładunkowo i oznaczonych na rysunku jako $q = 0$), $N_0\beta$ jest ujemna a oddziaływanie $p-d$ antyferromagnetyczne dla jonów TM^{3+} ($q = 1$). Ponadto, stała $N_0\beta$ może być inna dla lekkich dziur i ciężkich dziur (nie zostało to uwzględnione na rysunku, na którym pokazana jest uśredniona wartość $N_0\beta$). Dla jonu Cu, który silnie rozszczepia pasma, $N_0\beta$ dla lekkich dziur i ciężkich dziur ma przeciwny znak (i uśredniona wartość $N_0\beta$ na rysunku jest mała).

Sprzężenie $p-d$ jest jakościowo poprawnie opisywane modelem Andersona, w którym rozszczepienie wierzchołka pasma walencyjnego, $\Delta\epsilon_v \sim N_0\beta$, jest związane z zależną od spinu hybrydyzacją $V_{hop,\sigma}$ stanów $d(\text{TM})$ i stanów pasmowych $p(\text{O})$ oraz względną odległością poziomów trypletowych domieszki $t_{2\sigma}$ od wierzchołka pasma [50]:

$$\Delta\epsilon_v = \frac{1}{2} \left(\frac{|V_{hop,\uparrow}|^2}{\epsilon(t_{2\uparrow}^0) - \epsilon_v^0} - \frac{|V_{hop,\downarrow}|^2}{\epsilon(t_{2\downarrow}^0) - \epsilon_v^0} \right), \quad (9)$$

a indeksy "0" przy energiach odnoszą się do stanów niezaburzonych oddziaływaniami.

Kwadraty funkcji falowych wierzchołka pasma walencyjnego pokazane na Rysunku 14 (a) dla ZnO:Co wskazują, że hybrydyzacja istotnie jest zależna od spinu. Zasadniczy wpływ na rozszczepienie stanów

pasmowych ma położenie poziomów trypletowych względem wierzchołka pasma walencyjnego. W szczególności, decyduje ono o znaku stałej wymiany $N_0\beta$. Energie poziomów trypletowych TM są pokazane na Rysunku 13 (b). Stany $t_{2\downarrow}$ dla wszystkich rozważanych domieszek TM w ZnO leżą powyżej pasma walencyjnego dając antyferromagnetyczny wkład do sprzężenia $p-d$, zgodnie z równaniem (9). Stany $t_{2\uparrow}$ leżą w niższych energiach niż $t_{2\downarrow}$, więc to one decydują o wielkości rozszczepienia pasma walencyjnego oraz o znaku stałej sprzężenia $N_0\beta$. Dla wszystkich jonów TM^{2+} , tryplety $t_{2\uparrow}$ położone są powyżej pasma walencyjnego dając sprzężenie ferromagnetyczne. W przypadku Fe, Co i Ni w stanie ładunkowym $3+$, poziomy $t_{2\uparrow}$ są zdegenerowane z pasmem walencyjnym i sprzężenie $p-d$ jest antyferromagnetyczne. Mechanizm spinowego rozszczepienia wierzchołka pasma walencyjnego jest przedstawiony na Rysunku 14 (b).

Uzyskane wyniki teoretyczne dla Ti, V, Cr i Mn są zgodne z doświadczeniem [45, 46]. Analiza danych doświadczalnych [47] oraz tworzone modele teoretyczne [49] dla większości jonów zakładały do tej pory, że ich stany domieszkowe są zdegenerowane z pasmem walencyjnym, jak ma to miejsce w CdTe:TM, co skutkuje antyferromagnetycznym sprzężeniem $p-d$. W przypadku Fe, Co i Ni wiarygodne porównanie uzyskanych wyników wymaga doświadczalnego określenia stanów ładunkowych tych jonów w ZnO. Praca [H8] powstała we współpracy z prof. dr hab. Piotrem Bogusławskim. Posłużyła do rozliczona grantu finansowanego przez NCN i kierowanego przeze mnie [GW].

Główne osiągnięcia pracy:

- określenie możliwych stanów ładunkowych jonów metali przejściowych od Ti do Cu w ZnO;
- policzenie stałych wymiany $N_0\alpha$ i $N_0\beta$ dla jonów TM w stanie ładunkowym $2+$ i $3+$;
- wskazanie na nowy kanał dający wkład do oddziaływania $s-d$, jakim jest hybrydyzacja $p-d$;
- wytłumaczenie i zilustrowanie mechanizmu oddziaływania $p-d$.

Praca [H8] ilustruje wszystkie oddziaływania jakie były przedstawione do tej pory dla elektronów $d(TM)$ w ZnO. Widoczne jest tu oddziaływanie tych elektronów z polem krystalicznym jak również oddziaływania wewnątrzpowłokowe, tj. Coulombowskie, wymienne i korelacyjne.

W pracy wskazano również na kolejne oddziaływania, istotne dla elektronów $d(TM)$. Pierwsze z nich, sprzężenie $s-d$, jest również efektem wewnątrzatomowym (ale nie wewnątrzpowłokowym), związanym z oddziaływaniem wymiany między elektronami na orbitalach $d(TM)$ i $s(TM)$. Przekrywanie funkcji falowych na domieszce, powoduje spinową polaryzację elektronów $s(TM)$ i daje główny wkład do rozszczepienia stanów dna pasma przewodnictwa. Drugie oddziaływanie jest związane z hybrydyzacją pomiędzy stanami domieszki $d(TM)$ a stanami pasmowymi $p(O)$. Hybrydyzacja ta jest efektywnie opisywana oddziaływaniem wymiennym $p-d$, zwanym wymianą kinetyczną. Powoduje ona polaryzację spinową orbitali $p(O)$ na najbliższych sąsiadach domieszki oraz rozszczepia stany pasma walencyjnego.

Indywidualny wkład:

Obliczenia DFT prezentowane w pracy [H8] zostały wykonane przeze mnie, praca została opracowana i spisana wspólnie z prof. dr hab. Piotrem Bogusławskim.

Wyniki prac dotyczących ZnO domieszkowanego jonami TM [H4-H8] zostały zaprezentowane na konferencjach w postaci wykładu zaproszonego [Z2], wykładów zwykłych [O4-O6] i prezentacji posterowych [P8, P11, P13-P17], a także na seminariach i innych prezentacjach ustanych [S10-S17].

4.3.4 Podsumowanie

W cyklu prac [H1-H8] składających się na niniejsze osiągnięcie naukowe, analizowano oddziaływania elektron-elektron w układach zawierających jony metali przejściowych. Rozpatrzone materiały to półmetale FeTe (w którym jony Fe to składniki związku) i CuMnSb (w którym TM to składniki matrycy jak i rodzime defekty punktowe) oraz półprzewodnik szerokopasmowy ZnO (gdzie TM to domieszki).

Jony metali przejściowych charakteryzuje obecność częściowo zapełnionej powłoki $3d$. Zachowuje ona swój zlokalizowany charakter również w rozpatrywanych związkach. I, w odróżnieniu od atomowych powłok walencyjnych s i p , tworzy wąskie pasma energetyczne lub stany zlokalizowane. Stopień lokalizacji

funkcji falowych ma wpływ na oddziaływanie elektron-elektron. Na ogół, w dyskusji mechanizmów oddziaływania i ich wpływu na strukturę elektronową, rozpatruje się osobno tzw. proste oddziaływanie Coulombowskie (analog oddziaływania klasycznego) i oddziaływanie wymienne.

Silna lokalizacja funkcji falowej prowadzi do silnego sprzężenia elektron-elektron w przypadku oddziaływania wewnątrzpowłokowego pomiędzy elektronami $d(\text{TM})$. Kanał wymienny powoduje istnienie niezerowego momentu magnetycznego jonu TM w kryształach. Natomiast, oddziaływanie proste powoduje silną zależność energii poziomów jonu TM od jego stanu ładunkowego. W półprzewodniku ZnO, energie poziomów domieszkowym TM mogą się zmieniać o około 1 eV, co jest porównywalne z energią przerwy wzbronionej.

Drugim rozpatrzonym aspektem oddziaływania elektron-elektron jest oddziaływanie pomiędzy elektronami $d(\text{TM})$ a elektronami pasmowymi, czyli sprzężenie $s - d$ i $p - d$, opisane odpowiednio przez dwie stałe wymiany, $N_0\alpha$ (z pasmem przewodnictwa) i $N_0\beta$ (z pasmem walencyjnym). Przeprowadzona analiza wykazała, że źródłem stałej $N_0\beta$ jest mechanizm wynikający z hybrydyzacji orbitali $d(\text{TM})$ z orbitalami p tworzącymi wierzchołek pasma walencyjnego. Hybrydyzacja ta jest zależna od położenia poziomów $d(\text{TM})$ względem wierzchołka pasma walencyjnego. Jak pokazano w pracach [H7, H8], model ten dobrze opisuje sprzężenie $p - d$ w domieszkowanym ZnO. Nowym, w stosunku do opublikowanych prac, aspektem jest (i) pokazanie silnej zależności stałej wymiany $N_0\beta$ od stanu ładunkowego jonu TM, oraz (ii) możliwość zmiany znaku $N_0\beta$, czyli zmiany charakteru oddziaływania z ferromagnetycznego na antyferromagnetyczny. Oba efekty są wynikiem silnego wewnątrzpowłokowego odpychania Coulombowskiego elektronów $d(\text{TM})$. Z kolei stała $N_0\alpha$ była dotychczas interpretowana jako wynik oddziaływania między stanami $d(\text{TM})$ a stanami przewodnictwa typu s . Jak pokazała analiza [H8], istotny wkład dochodzący do 30% ma również oddziaływanie wewnątrzatomowe $s - p$, nie brane do tej pory pod uwagę w literaturze.

W przypadku FeTe [H1, H2] i CuMnSb [H3] podstawowe znaczenie ma sprzężenie pomiędzy jonami TM, określające fazę magnetyczną układu. Na ogół zakłada się, że w układach metalicznych jest to sprzężenie długozasięgowe typu RKKY, związane z oddziaływaniem elektronów $d(\text{TM})$ z elektronami pasmowymi. Jak pokazano, w obu kryształach sprzężenie magnetyczne pomiędzy jonami TM zależy od gęstości stanów na poziomie Fermiego (zgodnie z oczekiwaniami). Niska gęstość stanów, typowa dla półmetali, powoduje z kolei osłabienie oddziaływań długozasięgowych RKKY i dominującej roli oddziaływań krótkiego zasięgu (wymiany bezpośredniej i/lub nadwymiany). W FeTe gęstość stanów można zmieniać poprzez skład chemiczny lub ciśnienie zewnętrzne, co prowadzi do zmiany fazy antyferromagnetycznej na ferromagnetyczną lub do zmiany porządku magnetycznego na porządek nadprzewodzący. W warstwach epitaksjalnych CuMnSb współistnienie dwóch faz magnetycznych, antyferromagnetycznej i ferromagnetycznej, wynika z innych gęstości stanów na poziomie Fermiego dla dwóch równowagowych struktur krystalograficznych, kubicznej i tetragonalnej. W konsekwencji, polimorfizm krystalograficzny warstw CuMnSb prowadzi do polimorfizmu magnetycznego.

W większości prac przeprowadzono porównanie wyników teorii z doświadczeniem, i osiągnięto dobrą zgodność, zarówno dla wspomnianych powyżej FeTe [H1, H2] i CuMnSb [H3], jak i dla ZnO:Fe, Mn, i Co [H5-H7]. Pokazuje to, że często używane przybliżenia LDA/GGA z poprawkami typu $+U$ są zadowalająco dokładne.

Literatura

- [1] J. Paglione and R. L. Greene, Nat. Phys. **6**, 645 (2010); G. R. Stewart, Rev. Mod. Phys. **83**, 1589 (2011); Q. Si *et al.*, Nat. Rev. Mater. **1**, 16017 (2016).
- [2] M. H. Fang *et al.*, Phys. Rev. B **78**, 224503 (2008); K. W. Yeh *et al.*, Europhys. Lett. **84**, 37002 (2008); Z. Xu *et al.*, Phys. Rev. B **82**, 104525 (2010).
- [3] S. Li *et al.*, Phys. Rev. B **79**, 054503 (2009); W. Bao *et al.*, Phys. Rev. Lett. **102**, 247001 (2009); E. E. Rodriguez *et al.*, Phys. Rev. B **84**, 064403 (2011); C. Stock *et al.*, Phys. Rev. B **84**, 045124 (2011).
- [4] M. Bendele *et al.*, Phys. Rev. B **87**, 060409(R) (2013).
- [5] Y. Mizuguchi *et al.*, Appl. Phys. Lett. **94**, 012503 (2009); R. Hu *et al.*, Phys. Rev. B **80**, 214514 (2009); P. Zajdel *et al.*, J. Am. Chem. Soc. **132**, 13000 (2010); C. Dong *et al.*, J. Phys.: Condens. Matter **25**, 385701 (2013).

- [6] Y. Han *et al.*, Phys. Rev. Lett. **104**, 017003 (2010).
- [7] T. Jungwirth *et al.*, Nat. Nanotechnol. **11**, 231 (2016); *idem*, Nat. Phys. **14**, 200 (2018).
- [8] M. Law *et al.*, Nat. Mater. **4**, 455 (2005); K. Maeda *et al.*, J. Am. Chem. Soc. **127**, 8286 (2005); S. G. Kumar and K. S. R. K. Rao, RSC Adv. **5**, 3306 (2015); M. Samadi *et al.*, Thin Solid Films **605**, 2 (2016).
- [9] T. Dietl, Nat. Mater. **9**, 965 (2010); T. Dietl and H. Ohno, Rev. Mod. Phys. **86**, 187 (2014).
- [10] P. Wojnar *et al.*, Nano Lett. **12**, 3404 (2012); J. Kobak *et al.*, Nat. Commun. **5**, 3191 (2014); M. Szymura *et al.*, Nano Lett. **15**, 1972 (2015).
- [11] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. **136**, B864 (1964).
- [12] W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. **140**, A1133 (1965).
- [13] J. F. Janak, Phys. Rev. B **18**, 7165 (1978).
- [14] J. P. Perdew *et al.*, Phys. Rev. Lett. **49**, 1691 (1982).
- [15] O. A. Vydrov *et al.*, J. Chem. Phys. **126**, 154109 (2007).
- [16] J. P. Perdew and Y. Wang, Phys. Rev. B **45**, 13244 (1992).
- [17] J. P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. **77**, 3865 (1996).
- [18] M. Cococcioni and S. de Gironcoli, Phys. Rev. B **71**, 035105 (2005).
- [19] A. Subedi *et al.*, Phys. Rev. B **78**, 134514 (2008); F. Ma *et al.*, Phys. Rev. Lett. **102**, 177003 (2009); M. J. Han and S. Y. Savrasov, Phys. Rev. Lett. **103**, 067001 (2009); C. Y. Moon and H. J. Choi, Phys. Rev. Lett. **104**, 057003 (2010); H. Shi *et al.*, J. Appl. Phys. **110**, 043917 (2011); S. C. Tang *et al.*, Sci. Rep. **6**, 19031 (2016).
- [20] A. Ciechan, M. J. Winiarski, M. Samsel-Czekala, Acta Phys. Pol. A **121**, 820 (2012). *idem*, Intermetallics **41**, 44-50 (2013).
- [21] M. J. Winiarski, M. Samsel-Czekala, A. Ciechan, *idem*, Europhys. Lett. **100**, 47005, (2012); *idem*, J. Alloys Compd. **566**, 187 (2013); *idem*, Intermetallics **52**, 97 (2014).
- [22] M. J. Winiarski, M. Samsel-Czekala, A. Ciechan, *idem*, J. Appl. Phys. **116**, 223903 (2014); *idem*, Mat. Chem. Phys. **186**, 492 (2017).
- [23] F. Máca *et al.*, Phys. Rev. B **94**, 094407 (2016).
- [24] S. Lany, H. Raebiger and A. Zunger, Phys. Rev. B **77**, 241201(R) (2008).
- [25] P. Giannozzi *et al.*, J. Phys. Condens. Matter **21**, 395502 (2009); www.quantum-espresso.org.
- [26] Y. Mizuguchi *et al.*, Appl. Phys. Lett. **93**, 152505 (2008); S. Medvedev *et al.*, Nature Mater. **8**, 630 (2009); S. Margadonna *et al.*, Phys. Rev. B **80** 064506 (2009); H. Okabe *et al.*, Phys. Rev. B **81**, 205119 (2010).
- [27] H. Okada *et al.*, J. Phys. Soc. Japan **78**, 083709 (2009).
- [28] Y. Qiu *et al.*, Phys. Rev. Lett. **103**, 067008 (2009); M. S. Lumsden *et al.*, Nat. Phys. **6**, 182 (2010).
- [29] A. R. Lennie, *et al.*, Miner. Mag. **59**, 677 (1995).
- [30] R. H. Forster *et al.*, J. Phys. Chem. Solids **29**, 855 (1968).
- [31] T. Jeong *et al.*, Phys. Rev. B **71**, 184103 (2005).
- [32] P. Wadley *et al.*, Sci. Rep. **5**, 17079 (2015); S. Reimers *et al.*, Nat. Commun. **13**, 724 (2022); S. F. Poole *et al.*, Appl. Phys. Lett. **121**, 052402 (2022); A. G. Linn *et al.*, npj Quantum Mater. **8**, 19 (2023); M. J. Grzybowski *et al.*, Phys. Rev. Lett. **118**, 057701 (2017).
- [33] F. Máca *et al.*, J. Magn. Magn. Mater. **324**, 1606 (2012); *idem*, Phys. Rev. B **96**, 094406 (2017).
- [34] H. Raebiger, S. Lany and A. Zunger, Phys. Rev. B **79**, 165202 (2009); M. A. Gluba and N. H. Nickel, Phys. Rev. B **87**, 085204 (2013).

- [35] P. Koidl, Phys. Rev. B **15**, 2493 (1977); H. J. Schulz and M. Thiede Phys. Rev. B **35**, 18 (1987); H. Matsui and H. Tabata, J. Appl. Phys. **113**, 183525 (2013); C. Renero-Lecuna *et al.*, Chem. Mater. **26**, 1100 (2014).
- [36] W. Pacuski *et al.*, Phys. Rev. B **73**, 035214 (2006).
- [37] S. G. Gilliland *et al.*, Appl. Phys. Lett. **96**, 241902 (2010).
- [38] K. R. Kittilstved *et al.*, Nat. Mater. **5**, 291 (2006); C. A. Johnson *et al.*, Phys. Rev. B **81**, 125206 (2010); *idem*, Phys. Rev. B **84**, 125203 (2011).
- [39] E. Badaeva *et al.*, J. Phys. Chem. C **113**, 8710 (2009); J. May *et al.*, J. Phys. Chem. C **118**, 13152 (2014); Y. L. Su *et al.*, Solid State Commun. **250**, 123 (2017).
- [40] M. Godlewski *et al.*, Opt. Mater. **31**, 1768 (2009); C. A. Johnson *et al.*, Phys. Rev. B **82**, 115202 (2010).
- [41] W. Pacuski *et al.*, Phys. Rev. B **84**, 035214 (2011).
- [42] K. J. Kim and Y. R. Park, J. Appl. Phys. **96**, 4150 (2004); D. Karmakar *et al.*, Phys. Rev. B **75**, 144404 (2007); Y. Lin *et al.*, J. Alloys Compd. **436**, 30 (2007).
- [43] R. Heitz, A. Hoffmann and I. Broser, Phys. Rev. B **45**, 8977 (1992).
- [44] A. Janotti and C. G. Van de Walle, Phys. Rev. B **76**, 165202 (2007); F. Oba *et al.*, Phys. Rev. B **77**, 245202 (2008).
- [45] K. Ando, J. Appl. Phys. **89**, 7284 (2001).
- [46] W. Przeździecka *et al.*, Solid State Commun. **139**, 541 (2006); *idem*, Phys. Stat. Sol. c **3**, 988 (2006).
- [47] T. Mizokawa *et al.*, Phys. Rev. B **65**, 085209 (2002); D. A. Schwartz *et al.*, J. Am. Chem. Soc. **125**, 13205 (2003); J. Okabayashi *et al.*, J. Appl. Phys. **95**, 3573 (2004).
- [48] B. E. Larson, Phys. Rev. B **37**, 4137 (1988); A. K. Bhattacharjee, Phys. Rev. B **46**, 5266 (1992); J. Blinowski and P. Kacman, Phys. Rev. B **46**, 12298 (1992); P. Kacman, Semicond. Sci. Technol. **16**, R25 (2001); S. Sanvito, P. Ordejón and N. A. Hill, Phys. Rev. B **63**, 165206 (2001); L. M. Sandratskii, Phys. Rev. B **68**, 224432 (2003).
- [49] T. Chanier, F. Viot and R. Hayn, Phys. Rev. B **79**, 205204 (2009); R. Beaulac and D. R. Gamelin, Phys. Rev. B **82**, 224401 (2010).
- [50] K. Sato *et al.*, Rev. Mod. Phys. **82**, 1633 (2010).
- [51] S. H. Liu, Phys. Rev. **121**, 451 (1961).

5 Informacja o wykazywaniu się istotną aktywnością naukową

Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Lublin

- 2003 - 2004 - ostatni rok studiów magisterskich pod kierunkiem prof. dr hab. K. I. Wysokińskiego zaowocował pierwszą, współautorską publikacją naukową nt. „*Efektów relatywistycznych w nadprzewodnikach*” ([M1] z wykazu publikacji naukowych w sekcji 7.2) oraz prezentacją wyników na konferencji ([R1] z sekcji 7.4).
- 2004 - 2010 (z przerwą na urlop macierzyński) - studia doktoranckie z fizyki pod kierunkiem prof. dr hab. K. I. Wysokińskiego, w trakcie których prowadziłam teoretyczne badania nad
 - nadprzewodnictwem w granulach metalicznych opisywanych dwupoziomowym modelem Richardsona;
 - nadprzewodnictwem w układach wielopasmowych;
 - efektami międzyorbitalnymi w dwupasmowych nadprzewodnikach niejednorodnych;
 - opisem nadprzewodnictwa w pniktydkach żelaza;

a także

- brałam udział w 2 projektach badawczych [G1, G2] w charakterze wykonawcy, w tym w grantie promotorskim [G2] (wykaz grantów przedstawiono w sekcji 7.3);
- byłam współautorką 9 publikacji naukowych [M1-M9], kolejna [D1] była również wynikiem badań prowadzonych w trakcie studiów;
- brałam udział w konferencjach naukowych [R1-R10] oraz wygłaszałam średnio 2 prezentacje rocznie w latach 2004 - 2010 na seminariach z fizyki w ramach studiów doktoranckich.

Instytut Fizyki Polskiej Akademii Nauk, Warszawa

- od 2010 - adiunkt, a następnie asystent w Oddziale Fizyki Magnetyzmu, Zespole Przejść Fazowych kierowanym przez prof. dr hab. R. Puźniaka. W czasie zatrudnienia prowadziłam obliczenia teoretyczne z wykorzystaniem teorii funkcjonału gęstości, DFT. Tematem moich zainteresowań były
 - nadprzewodniki żelazowe Fe(Se,Te): wyniki badań nad Fe(Se,Te) przyczyniły się do rozliczenia grantów [G3], [G5-G7] i zaowocowały publikacjami [D2-D8], [H1, H2];
 - domieszkowany półprzewodnik ZnO: udział w grantie w charakterze wykonawcy [G6] oraz w grantie własnym [GW] i publikacje będące podstawą osiągnięcia naukowego [H4-H8];
 - domieszkowane magnetycznie izolatory topologiczne Bi₂Se₃: grant [GW], publikacja [D9];
 - defekty i właściwości magnetyczne stopów pół-Heuslera CuMnSb: publikacja [H3];
 - oliwiny LiTMPO₄, TM = Mn, Fe, Ni, Co (doraźnie): grant [G4].

Wyniki badań w IF PAN były wielokrotnie prezentowane na konferencjach krajowych i zagranicznych, seminariach i innych wystąpieniach.

Współprace naukowe

- współprace w Instytucie Fizyki PAN
 - 2011-2012 – współpraca z grupą realizującą projekt [G4], zadania dotyczące wykorzystania oliwinów LiTMPO₄, TM = Mn, Fe, Ni i Co w bateriach litowych (m.in. prof. dr hab. A. Szewczyk, prof. dr hab. A. Wiśniewski, dr M. Gutowska, dr J. Więckowski z mojego oddziału **ON3** oraz współrealizatorzy zadania z **Akademii Górniczo-Hutniczej** w Krakowie, m.in. prof. dr hab. inż. J. Molenda);
 - od 2013 – ścisła współpraca z prof. dr hab. Piotrem Bogusławskim (oddział **ON5**) dotycząca obliczeń DFT dla półprzewodnika ZnO i związku CuMnSb;
 - 2015-2016 – współpraca z prof. dr hab. A. Suchockim, dr hab. H. Przybylińską i dr A. Grochot (oddział **ON4**) oraz z prof. dr hab. A. Mycielskim, dr hab. A. Graszą i dr P. Skupińskim (oddział **ON1**) dotycząca interpretacji widm foto-EPR dla półprzewodnika ZnO domieszkowanego Mn;
 - 2022-2024 – współpraca z grupami z laboratorium **SL2** (prof. dr hab. M. Sawicki, dr K. Gas) i **SL1** (dr hab. P. Dłużewski, dr hab. S. Kret), a także współpraca międzynarodowa z **Wydziałem Fizyki i Astronomii Uniwersytetu Juliusza Maksymiliana w Würzburgu** (dr L. Scheffler, prof. C. Gould, dr J. Kleinlein i prof. L. W. Molenkamp) dotycząca strukturalnych i magnetycznych właściwości CuMnSb.
- współprace poza Instytutem Fizyki PAN
 - 2011-2016 – współpraca z **Instytutem Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN** we Wrocławiu (dr hab. M. Samsel-Czeakała, dr hab. M. J. Winiarski) - obliczenia elektronowej struktury pasmowej nadprzewodników żelazowych Fe(Se,Te);

- 2015-2016 – współpraca z **Instytutem Fizyki Doświadczalnej Uniwersytetu Warszawskiego** (prof. dr hab. M. Nawrocki, prof. dr hab. A. Twardowski, dr hab. A. Drabińska, dr hab. G. Kowalski, dr hab. J. Szczytko, dr hab. W. Pacuski, dr hab. J. Suffczyński, dr M. Tokarczyk, mgr A. Gardias, mgr J. Papierska, mgr K. Sawicki) oraz z **Narodowym Centrum Nauki w Gizie** w Egipcie (prof. M. Boshta, prof. M. M. Gomaa) i z **Uniwersytetem Wersalskim St-Quentin en Yvelines-CNRS** we Francji (dr E. Chikoidze i prof. Y. Dumont) - obliczenia DFT vs. dane doświadczalne dla ZnO:Fe;
- 2019-2021 – współpraca z dr hab. K. Kapcią (obecnie **Wydział Fizyki Uniwersytetu Adama Mickiewicza** w Poznaniu) oraz z dr hab. A. Ptakiem (**Instytut Fizyki Jądrowej PAN** w Krakowie) - obliczenia struktury elektronowej izolatorów topologicznych $(\text{Bi,Sb})_2(\text{Se,Te})_3$ domieszkowanych jonami magnetycznymi Mn, Fe, Co, Ni.

6 Informacja o osiągnięciach dydaktycznych, organizacyjnych oraz popularyzujących naukę

6.1 Dydaktyka

- Uniwersytet Marii Curie – Skłodowskiej, Lublin:
 - ćwiczenia z przedmiotu „*Fizyka*”, studia magisterskie na Wydziale Chemii UMCS, 4 semestry po 30-60 godzin w latach akademickich 2004/2005 i 2005/2006
 - zajęcia dydaktyczne z przedmiotu „*Wybrane Zagadnienia z Fizyki Współczesnej*”, studia magisterskie w Instytucie Fizyki UMCS, 30 godzin w semestrze zimowym 2007/2008
- Instytut Fizyki PAN, Warszawa:
 - ćwiczenia do wykładu „*Fizyka ciała stałego - magnetyzm i nadprzewodnictwo*”, studium doktoranckie Instytutu Fizyki PAN, 8 godzin w semestrze letnim 2014/2015
 - wykład „*Fizyka ciała stałego - magnetyzm i nadprzewodnictwo*”, studium doktoranckie Instytutu Fizyki PAN, 16 godzin w semestrze letnim 2016/2017

6.2 Organizacja konferencji

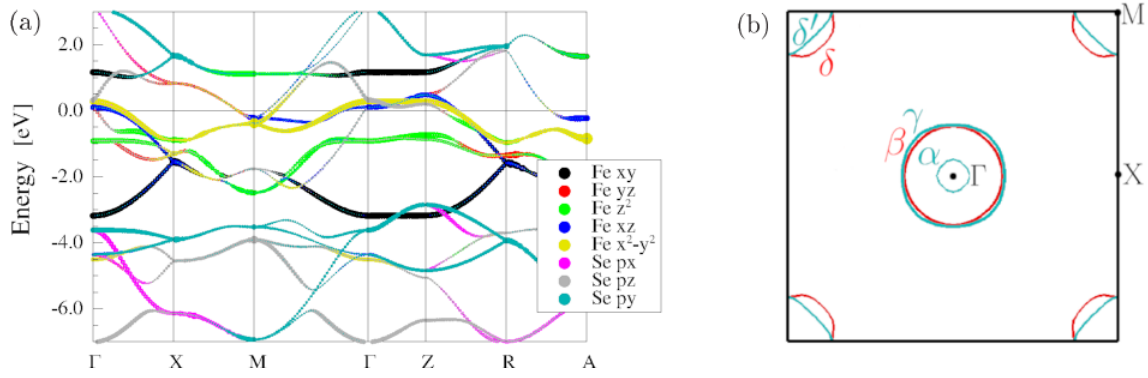
- XI Krajowa Szkoła Nadprzewodnictwa, „Zjawiska kolektywne i ich współzawodnictwo”, Kazimierz Dolny, 25-29 września 2005 r., członek lokalnego komitetu organizacyjnego

7 Inne informacje

7.1 Dodatkowe osiągnięcie naukowe:

„Badania struktury pasmowej nadprzewodzących chalcogenków żelaza” [D2-D8]

Opisem nadprzewodników wielopasmowych, a w szczególności rolę domieszek niemagnetycznych w nadprzewodnikach wielopasmowych, zajmowałam się w pracy doktorskiej ([M6-M8] z sekcji 7.2). Były to badania modelowe oparte na równaniach Bogoliubova – de Gennesa, w których rozważany był wpływ domieszek na parametry stanu nadprzewodzącego, tj. parametry porządku i temperaturę krytyczną. Badania wykazały, że w nadprzewodnikach żelazowych może realizować się scenariusz, w którym międzyorbitalne oddziaływanie elektronów na powłoce $d(\text{Fe})$ prowadzi do pojawiania się przerwy w gęstości stanów poniżej temperatury krytycznej.



Rysunek 15: (a) Struktura pasmowa FeSe z widocznym wkładem orbitali $d(\text{Fe})$ i $p(\text{Se})$ oraz (b) powierzchnia Fermiego w płaszczyźnie $k_z = 0$. Wokół punktu Γ zlokalizowane są płyty dziurowe, a wokół punktu M płyty elektronowe.

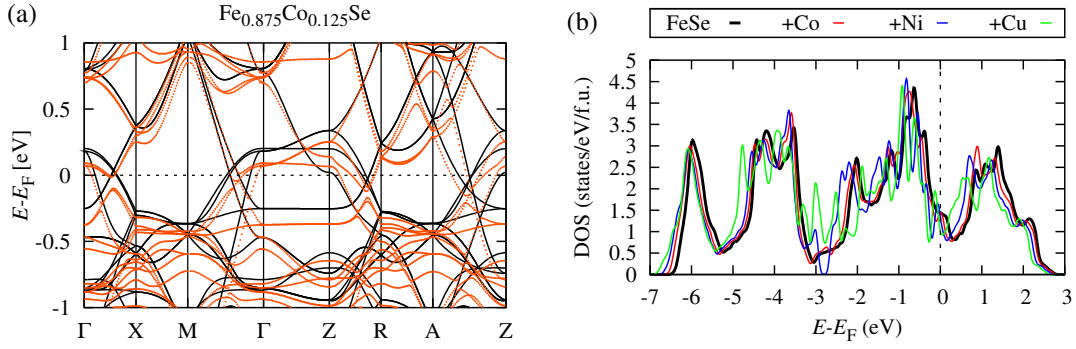
Po rozpoczęciu pracy w IF PAN i opanowaniu podstawowych technik DFT, zajęłam się obliczeniami struktury pasmowej nadprzewodników Fe(Se,Te) w stanie normalnym, tj. nienadprzewodzącym. Badania teoretyczne były podyktowane prowadzonymi w tym czasie badaniami doświadczalnymi w Instytucie Fizyki PAN pod kierunkiem prof. dr hab. R. Puźniaka, jak również w Instytucie Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN, INTiBS PAN, we Wrocławiu. Cykl prac [D2-D8], przedstawionych w sekcji 7.2, dotyczy badań elektronowej struktury pasmowej chalcogenków żelaza, które prowadziłam we współpracy z dr hab. M. Winiarskim i dr hab. M. Samsel-Czekałą z INTiBS PAN.

W pracach [D2-D7], obliczenia LDA/GGA struktury pasmowej chalcogenków żelaza to obliczenia niemagnetyczne, tj. wykonane zostały bez polaryzacji spinowej. Pokazują one metaliczną strukturę pasmową z pasmami pochodzącymi głównie od elektronów $3d(\text{Fe})$ wokół poziomu Fermiego [D2]. Tworzą one powierzchnię Fermiego z cylindrycznymi płacami dziurowymi i elektronowymi, zaprezentowanymi na Rysunku 15. Uważa się, że fluktuacje związane z tzw. zagnieżdżeniem (*nestingiem*) płatów powierzchni Fermiego, czyli przekrywaniem się płatów elektronowych i dziurowych (płatów β i δ z Rysunku 15 (b)) po przesunięciu o wektor $\mathbf{q}_{nest} = (\pi, \pi)$, odgrywają ważną rolę w międzypasmowym parowaniu elektronów w stanie nadprzewodzącym. Rzeczywiście, wzmocnienie takich fluktuacji widoczne w widmach rozpraszania neutronów [1] koreluje ze wzrostem temperatury krytycznej związków Fe(Se,Te). Nasze prace teoretyczne również wskazują na korelacje pomiędzy strukturą pasmową otrzymaną metodami DFT, a obserwowaną doświadczalnie temperaturą krytyczną nadprzewodników żelazowych.

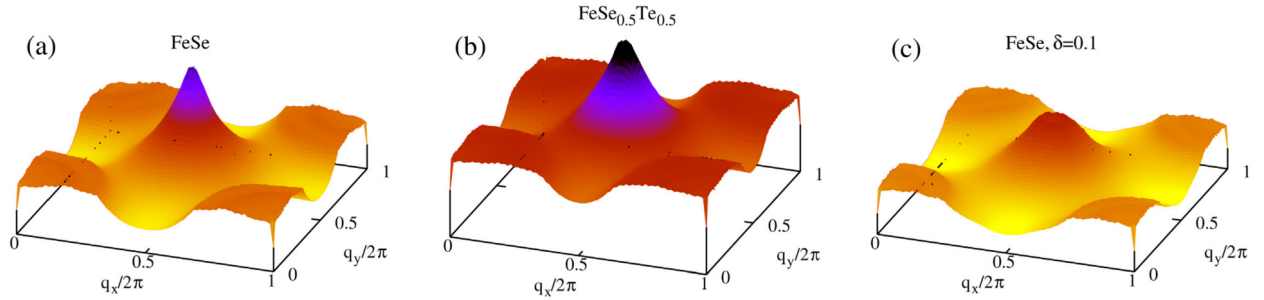
W pracy [D4], podjęto temat wpływu podstawień jonami S i Te oraz wpływu domieszkowania Co, Ni i Cu na strukturę pasmową FeSe. Temperatura krytyczna przejścia do stanu nadprzewodzącego dla czystego FeSe wynosi $T_c \approx 8$ K. Częściowe podstawienie atomów Se siarką słabo wpływa na temperaturę krytyczną $\text{FeSe}_{1-x}\text{S}_x$ w zakresie $x \in (0, 0.2)$. Przy wyższych koncentracjach S temperatura krytyczna maleje i stan nadprzewodzący przestaje być obserwowany dla $x = 0.4$ [2]. Podstawienia atomów Te w pozycje Se zwiększa temperaturę krytyczną FeSe, która osiąga maksymalną wartość 15 K dla $\text{FeSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ [2]. Z kolei, domieszkowanie jonami Ni, Co i Cu niszczy stan nadprzewodzący chalcogenków FeSe przy koncentracjach $x < 10\%$ [3].

Obliczona w pracy [D4] struktura pasmowa $\text{FeSe}_{0.875}\text{S}_{0.125}$ jest niemalże identyczna z tą otrzymaną dla czystego FeSe. W szczególności, obserwowane jest obniżenie gęstości stanów na poziomie Fermiego, tzw. pseudoszczelina, charakterystyczna dla półmetali (*semimetals*). Przekrycie dziurowego i elektronowego płatu powierzchni Fermiego po przesunięciu o wektor $\mathbf{q}_{nest} = (\pi, \pi)$ występuje głównie w płaszczyźnie $q_z = 0$. Z kolei, w $\text{FeSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ widoczne są wyraźne zmiany w strukturze elektronowej. Gęstość stanów na poziomie Fermiego nieznacznie rośnie, dając tym samym większe płyty powierzchni Fermiego, które mogą zapewnić optymalne warunki do wzmocnionych fluktuacji spinowych.

Największe zmiany w strukturze pasmowej zaobserwowano dla FeSe domieszkowanego jonami metali przejściowych Co, Ni i Cu. Pokazano, że płyty dziurowe kurczą się, a płyty elektronowe powiększają się, przy czym zmiany te zachodzą najszybciej w przypadku Cu. Główną modyfikacją struktury pasmowej FeSe:Co, nawet przy testowanej względnie wysokiej koncentracji domieszki wynoszącej 12.5% przedstawionej na Rysunku 16 (a), jest przesunięcie pasm w stronę niższych energii w porównaniu ze związkiem



Rysunek 16: (a) Struktura pasmowa FeSe:Co w kolorze pomarańczowym na tle struktury czystego FeSe przedstawionej w kolorze czarnym. (b) Przesuwanie gęstości stanów FeSe w stronę niższych energii na skutek domieszkowania Co, Ni i Cu.



Rysunek 17: Podatność spinowa $\chi(\omega \rightarrow 0)$ (a) czystego FeSe, (b) FeSe_{0.5}Te_{0.5} oraz (c) FeSe z nadmiarem elektronów wynoszącym 0.1 na komórkę elementarną.

macierzystym. Taka sytuacja odpowiada zwiększeniu koncentracji elektronów w komórce, która prowadzi do zmiany poziomu Fermiego. Podobny efekt widoczny jest również w przypadku Ni i Cu na Rysunku 16 (b). Koncentracje domieszek, które niszczą stan nadprzewodzący FeSe to 10% Co, 5% Ni i 3% Cu [3]. Wszystkie te koncentracje odpowiadają dodaniu 0.1 elektronu na komórkę elementarną, które przesunęło poziom Fermiego w czystym FeSe o 0.07 eV. To spostrzeżenie pozwoliło opisać zmiany struktury elektronowej dla tych krytycznych koncentracji przy użyciu modelu sztywnych pasm (tzw. *Rigid Bands Model*).

Fluktuacje spinowe związane z nestingiem zostały oszacowane przez policzenie podatności spinowej w standardowej, 4-atomowej, komórce FeSe:

$$\chi(\mathbf{q}, \omega) = -\frac{1}{(2\pi)^3} \sum_{\mathbf{k} \in BZ} \sum_{m,n} \frac{f(\varepsilon_{m,\mathbf{k}}) - f(\varepsilon_{n,\mathbf{k}+\mathbf{q}})}{\varepsilon_{m,\mathbf{k}} - \varepsilon_{n,\mathbf{k}+\mathbf{q}} - \omega}. \quad (10)$$

W powyższym równaniu $\varepsilon_{m,\mathbf{k}}$ i $\varepsilon_{n,\mathbf{k}+\mathbf{q}}$ oznaczają energie pasm dziurowych i elektronowych dla wektora falowego $\mathbf{k}$ i $\mathbf{k} + \mathbf{q}$, a $f(\varepsilon_{m,\mathbf{k}})$ i $f(\varepsilon_{n,\mathbf{k}+\mathbf{q}})$ są funkcjami rozkładu Fermiego-Diraca. Rysunek 17 pokazuje podatność statyczną $\chi(\omega \rightarrow 0)$ w płaszczyźnie $q_z = 0$ dla FeSe, FeSe_{0.5}Te_{0.5} oraz FeSe z nadmiarem elektronów. Widoczny pik dla $\mathbf{q}_{nest} = (\pi, \pi)$ wskazuje na obecność spinowych fluktuacji w FeSe i FeSe_{0.5}Te_{0.5}. Podatność spinowa obliczona dla FeSe_{0.5}Te_{0.5} charakteryzuje się wyższym i bardziej rozległym pikiem w $\mathbf{q}_{nest}$, wskazując na silniejsze fluktuacje antyferromagnetyczne w tym chalkogenku. Jest to skorelowane z wyższą temperaturą przejścia FeSe_{0.5}Te_{0.5} do stanu nadprzewodzącego. Dla domieszkowanego elektronowo FeSe, pik w $\mathbf{q}_{nest} = (\pi, \pi)$ silnie słabnie wskazując na zanik spinowych fluktuacji. Zanik ten jest skorelowany z zanikiem stanu nadprzewodzącego.

Praca [D2] dotyczy wpływu ciśnienia hydrostatycznego na strukturę pasmową FeSe i FeSe_{0.5}Te_{0.5}. Pokazano, że gęstość stanów na poziomie Fermiego rośnie pod ciśnieniem, a płaty β i δ stają się silniej pokarbowane. Prowadzi to do silniejszych fluktuacji w okolicy punktu (π, π) , a w doświadczeniu obserwowany jest wzrost temperatury krytycznej [4]. Podobne efekty związane ze strukturą pasmową Fe(Se,Te)

zbadano również dla ciśnień osiowych, tj. naprężeń ściskających i rozciągających warstwy w płaszczyźnie ab (które może mieć miejsce w warstwach epitaksjalnych) lub wzdłuż osi c (np. pod wpływem podstawień czyli ciśnienia chemicznego) [D3, D5, D6]. Wyniki wskazują jednoznacznie, że w stanie nadprzewodzącym istotne są fluktuacje spinowe widoczne w podatności $\chi(\mathbf{q})$ jako rozległy pik wokół wektora $\mathbf{q}_{nest} = (\pi, \pi)$ i że mają one bezpośredni związek ze strukturą pasmową tych związków.

Odnosząc się do osiągnięcia naukowego, prac [H1] i [H2], silny związek pomiędzy fluktuacjami spinowymi a nadprzewodnictwem widoczny jest zarówno w badaniach DFT niemagnetycznej struktury pasmowej jak i w badaniach magnetycznego stanu podstawowego chalcogenków żelaza. Oba te podejścia zostały zastosowane w pracy [D6]. W FeTe pod wpływem naprężeń rozciągających stałą sieci a obliczonym magnetycznym stanem podstawowym jest porządek w postaci pojedynczych wstęp spinów w kierunku [110], patrz Rysunek 3, czyli porządek związany z wektorem propagacji $\mathbf{q}_{nest} = (\pi, \pi)$. Możemy zatem słusznie wnioskować o obecności stanu nadprzewodzącego. Równocześnie pokazano, że do podobnych wniosków można dojść biorąc pod uwagę topologię powierzchni Fermiego i licząc podatność $\chi(\mathbf{q})$ w obliczeniach bez polaryzacji spinowej.

Obecność częściowo zagnieżdżonych płatów powierzchni Fermiego powoduje silną niestabilność układu. Można się spodziewać, że idealny nesting (ostry, wąski pik w $\chi(\mathbf{q}_{nest})$) prowadziłby do wystąpienia w układzie stanu antyferromagnetycznego czy też stanu fali gęstości spinowej, SWD. Niedoskonały nesting, wynikający z 3-wymiarowości płatów Fermiego, różnic w kształcie i/lub rozmiarze cylindrów, powoduje poszerzanie piku w punkcie (π, π) i konkurencji pomiędzy SWD i nadprzewodnictwem. Jednak, w obliczeniach DFT, w których stan nadprzewodzący nie jest brany pod uwagę, stabilnym stanem magnetycznym jest antyferromagnetyzm związany z fluktuacjami (π, π) . W przypadku słabego nestingu, czyli słabego przekrywania płatów po przesunięciu o $\mathbf{q}_{nest} = (\pi, \pi)$, słabną fluktuacje spinowe i zanika zarówno SWD jak i stan nadprzewodzący.

Na koniec, podobne właściwości struktury pasmowej i magnetycznej zaobserwowano również w hipotetycznych związkach z rutenem, $\text{Ru}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Se}$ i $\text{Ru}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Te}$ [D7, D8], czyniąc je potencjalnymi kandydatami na nadprzewodniki.

Prace [D2-D8] posłużyły do rozliczenia europejskiego grantu „FunDMS”, kierowanego przez prof. dr hab. T. Dietla (grant [G3] z wykazu w części 7.3), oraz trzech projektów NCN kierowanych przez prof. dr hab. R. Puźniaka [G5, G7] i prof. dr hab. P. Bogusławskiego [G6]. Wyniki prac były przedstawiane na konferencjach krajowych i międzynarodowych (z wykazu w części 7.4: wykład zaproszony [Z1], prezentacje posterowe [P1, P7, P9, P10, P12]), seminariach i innych prezentacjach ustnych [S2, S4, S6-S9].

Indywidualny wkład:

- W pracy [D2] wykonałam obliczenia DFT zmian struktury krystalograficznej FeSe i $\text{FeSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ pod ciśnieniem, a dr hab. M. Winiarski policzył strukturę pasmową tych związków.
- W pracy [D4] wykonałam wszystkie obliczenia i byłam głównym autorem tekstu publikacji.
- W pracach [D3, D5, D6] obliczenia zostały wykonane przez dr hab. M. Winiarskiego. Brałam udział w interpretacji wyników i edycji tekstu publikacji. Badania dotyczące podatności spinowej nadprzewodników $\text{Fe}(\text{Se}, \text{Te})$ były kontynuacją badań przedstawionych w [D4].
- Obliczenia przedstawione w pracach [D6-D8] zostały uzyskane przez dr hab. M. Winiarskiego. Brałam udział w interpretacji uzyskanych wyników i końcowej edycji tekstu. Prace były kontynuacją obliczeń magnetycznych zaproponowanych w osiągnięciu habilitacyjnym [H1].

Literatura

- [1] Y. Qiu *et al.*, Phys. Rev. Lett. **103**, 067008 (2009); M. S. Lumsden *et al.*, Nat. Phys. **6**, 182 (2010).
- [2] Y. Mizuguchi and Y. Takano, J. Phys. Soc. Jpn. **79**, 102001 (2010).
- [3] A. J. Williams *et al.*, J. Phys. Condens. Matter **21**, 305701 (2009); Y. Mizuguchi *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **78**, 074712 (2009); M. K. Wu *et al.*, Physica C **469**, 340 (2009); B. L. Young *et al.*, Phys. Rev. B **81**, 144513 (2010).

- [4] Y. Mizuguchi *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **93**, 152505 (2008); S. Margadonna *et al.*, *Phys. Rev. B* **80**, 064506 (2009); K. Horigane *et al.*, *J. Phys. Soc. Jpn.* **78**, 063705 (2009); N. C. Gresty *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 16944 (2009).

7.2 Publikacje naukowe nie wchodzące w skład osiągnięcia naukowego

Publikacje przed doktoratem

- [M1] A. Ciechan, A. Donabidowicz and K. I. Wysokiński, „*Relativistic Theory of Superconductivity: BCS vs. Bogoliubov – de Gennes Approaches*”, *Acta Physica Polonica A* **106**, 699 (2004).
- [M2] A. Ciechan and K. I. Wysokiński, „*Finite Size Corrections in the Two-Level BCS Model*”, *Acta Physica Polonica A* **109**, 569 (2006).
- [M3] A. Ciechan and K. I. Wysokiński, „*Thermodynamics of the Two-Level Richardson Model*”, *Acta Physica Polonica A* **111**, 467 (2007).
- [M4] A. Ciechan and K. I. Wysokiński, „*Pairing Correlations around Negative-U Centre in the Two-Band Model*”, *Acta Physica Polonica A* **114**, 123 (2008).
- [M5] A. Ciechan, J. Krzyszczyk and K. I. Wysokiński, „*Theoretical analysis of STM spectra in cuprate and pnictide superconductors*”, *Acta Physicae Superficierum* **XI**, 18 (2009).
- [M6] A. Ciechan, J. Krzyszczyk, K. I. Wysokiński, „*Inhomogeneities in superconductors: two component and two band scenarios*”, *Journal of Physics: Conference Series* **150**, 052283 (2009).
- [M7] A. Ciechan and K. I. Wysokiński, „*Interorbital pair scattering in two-band superconductors*”, *Physical Review B* **80**, 224523 (2009).
- [M8] A. Ciechan and K. I. Wysokiński, „*Inter-orbital Effects in the Impure Pnictide Superconductors*”, *Acta Physica Polonica A* **118**, 356 (2010).
- [M9] K. I. Wysokiński, A. Ciechan and J. Krzyszczyk, „*Theoretical analysis of short coherence length superconductors*”, *Acta Physica Polonica A* **118**, 232 (2010).

Publikacje po doktoracie

- [D1] A. Ciechan and K. I. Wysokiński, „*Interorbital pairs in clean and impure superconductors*”, *Journal of Physics: Conference Series* **303**, 012111 (2011).
- [D2] A. Ciechan, M. J. Winiarski, M. Samsel-Czekala, „*The Pressure Effects on Electronic Structure of Iron Chalcogenide Superconductors $FeSe_{1-x}Te_x$* ”, *Acta Physica Polonica A* **121**, 820 (2012).
- [D3] M. J. Winiarski, M. Samsel-Czekala, A. Ciechan, „*Strain effects on the electronic structure of the iron selenide superconductor*”, *Europhysics Letters* **100**, 47005 (2012).
- [D4] A. Ciechan, M. J. Winiarski and M. Samsel-Czekala, „*The substitution effects on electronic structure of iron selenide superconductors*”, *Intermetallics* **41**, 44-50 (2013).
- [D5] 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**, 187 (2013).
- [D6] M. J. Winiarski, M. Samsel-Czekala, A. Ciechan, „*Strain effects on electronic structure and superconductivity in the iron telluride*”, *Intermetallics* **52**, 97 (2014).
- [D7] M. J. Winiarski, M. Samsel-Czekala, A. Ciechan, „*Electronic structure of ruthenium-doped iron chalcogenides*”, *Journal of Applied Physics* **116**, 223903 (2014).
- [D8] 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**, 492 (2017).
- [D9] A. Ptok, K. J. Kapcia, A. Ciechan, „*Electronic properties of Bi_2Se_3 doped by 3d transition metal (Mn, Fe, Co, or Ni) ions*”, *Journal of Physics: Condensed Matter* **33**, 065501 (2021).

7.3 Granty badawcze

Grant własny:

- [GW] grant NCN UMO-2016/21/D/ST3/03385 „Właściwości jonów metali przejściowych w półprzewodnikach z szeroką przerwą i trójwymiarowych izolatorach topologicznych” (IF PAN, 2017-2021).

Udział w projektach badawczych w charakterze wykonawcy:

- [G1] grant KBN Nr N N 202 187833 „Transport kwantowy i nadprzewodnictwo w materiałach litych i nanoskopowych” kierowany przez prof. dr hab. K. I. Wysokińskiego (UMCS, 2007-2009);
- [G2] grant promotorski KBN Nr N N202 169836 „Właściwości wielopasmowych nadprzewodników $LaFeAsO_{1-x}F_x$ – termodynamika i widma STM” kierowany przez prof. dr hab. K. I. Wysokińskiego (UMCS, 2009-2010);
- [G3] Advanced Grant of the European Research Council, FP7 "Ideas", nr 227690 „FunDMS - Functionalisation of Diluted Magnetic Semiconductors” kierowany przez prof. dr hab. T. Dietla (IF PAN, 2011-2013);
- [G4] grant europejski w programie Innowacyjna Gospodarka, Nr POIG 01.01.02-00-108/09 „Nowoczesne Materiały i Innowacyjne Metody dla przetwarzania i Monitorowania Energii (MIME)” kierowany przez prof. dr hab. A. Suchockiego (IF PAN, 2011-2013);
- [G5] grant NCN No. DEC-2011/01/B/ST3/02374 „Wpływ podstawień chemicznych, ciśnienia hydrostatycznego i defektów na właściwości stanu nadprzewodzącego związków na bazie żelaza” kierowany przez prof. dr hab. R. Puźniaka (IF PAN, 2011-2014);
- [G6] grant NCN No. DEC-2012/05/B/ST3/03095 „Oddziaływanie elektron-elektron w kryształach zawierających jony metali przejściowych: zależność poprawki wymiennie-korelacyjnej '+U' od otoczenia jonu” kierowany przez prof. dr hab. P. Bogusławskiego (IF PAN, 2013-2015);
- [G7] grant NCN No. DEC-2013/08/M/ST3/00927 „Modyfikowanie właściwości stanu nadprzewodzącego nadprzewodników warstwowych przez podstawienia chemiczne i interkalację” kierowany przez prof. dr hab. R. Puźniaka (IF PAN, 2013-2016).

7.4 Konferencje, seminaria i inne wystąpienia

Prezentacje konferencyjne

wystąpienia zaproszone (invited):

- [Z1] M. Samsel-Czekała, M. J. Winiarski, A. Ciechan, „Magnetism and superconductivity in strained and doped iron chalcogenides”, współautor wykładu zaproszonego na konferencji 'From Spins to Cooper Pairs: New Physics of the Spins (StoCP- 2014)', 22-26.09.2014, Zakopane.
- [Z2] A. Ciechan, P. Bogusławski, „Transition metal ions in ZnO: effects of intra-shell Coulomb repulsion on electronic properties”, prezentacja wyników na 'Phosphor Safari and The Sixth International Workshop on Advanced Spectroscopy and Optical Materials (PS- IWASOM'17)', 9-14.07.2017, Gdańsk.

wykłady zwykłe (oral presentation):

- [O1] A. Ciechan, M. J. Winiarski and M. Samsel-Czekała, „The pressure effect on magnetism and superconductivity of FeTe”, referat na konferencji 'E-MRS 2014 Fall Meeting', Symposium O: 'Recent progress in new high-Tc superconductors and related multifunctional and magnetic materials', 15-19.09.2014, Warszawa.

- [O2] A. Ciechan, „*Magnetism of strained and S-substituted FeTe: DFT study*”, prezentacja ustna na 'XVII Krajowej Konferencji Nadprzewodnictwa: Nadprzewodnictwo i inne stany emergentne w układach z silnie skorelowanymi elektronami', 25-30.10.2015, Karpacz.
- [O3] A. Ciechan, „*Magnetyczne przejścia fazowe w chalcogenkach żelaza: obliczenia DFT*”, prezentacja na 'Symposium obliczeniowych metod ab initio', 29.02.2016, Instytut Fizyki Jądrowej PAN, Kraków.
- [O4] J. Papierska, A. Ciechan, P. Bogusławski, M. Boshta, M. M. Goma, E. Chikoidze, Y. Dumont, A. Drabińska, H. Przybylińska, A. Gardias, J. Szczytko, A. Twardowski, M. Tokarczyk, G. Kowalski, B. Witkowski, K. Sawicki, W. Pacuski, M. Nawrocki, and J. Suffczyński, „*Physics of iron dopant in ZnO: 3+ valency and s, p-d exchange interaction*” współautor prezentacji na '33rd International Conference on the Physics of Semiconductors', 31.07-05.08.2016, Beijing, Chiny.
- [O5] A. Ciechan, P. Bogusławski, „*Domieszki metali przejściowych w ZnO: właściwości magnetyczne i optyczne*”, prezentacja na 'II Symposium obliczeniowych metod ab initio', 12-13.03.2018, Instytut Fizyki Jądrowej PAN, Kraków.
- [O6] P. Bogusławski, A. Ciechan, „*Transition metal ions in ZnO: theory of the s, p-d exchange coupling*” współautor prezentacji na The European Conference 'Physics of Magnetism 2021', 28.06-02.07.2021, Poznań.

prezentacje posterowe:

- [P1] A. Ciechan, M. J. Winiarski i M. Samsel-Czeaka, „*Wpływ ciśnienia na zmiany struktury elektronicznej nadprzewodników żelazowych typu $FeSe_{1-x}Te_x$* ”, prezentacja posteru na 'XV Szkole Nadprzewodnictwa: 100 lat nadprzewodnictwa', 09-13.10.2011, Kazimierz Dolny.
- [P2] A. Ciechan, S. Markovskiy, M. Gutowski, P. Sybilski, „*Electronic structure of doped $LiFePO_4$ olivines*”, prezentacja na konferencji 'Joint European Magnetic Symposia' (JEMS), 09-14.09.2012, Parma, Włochy.
- [P3] A. Ciechan, M. J. Winiarski and M. Samsel-Czeaka, „*Magnetic phase transitions of FeTe under hydrostatic and biaxial pressure*”, prezentacja posteru na 'XVI Krajowej Konferencji Nadprzewodnictwa: Niekonwencjonalne nadprzewodnictwo i układy silnie skorelowane', 07-12.10.2013, Zakopane.
- [P4] A. Ciechan, M. J. Winiarski and M. Samsel-Czeaka, „*Magnetism and superconductivity of strained FeTe*”, prezentacja posteru na '50th Karpacz Winter School of Theoretical Physics. Quantum Criticality in Condensed Matter: Phenomena, Materials and Ideas in Theory and Experiment', 02-09.03.2014, Karpacz.
- [P5] A. Ciechan, P. Bogusławski, „*The Role of Electronic Correlations in Iron Chalcogenide Superconductors within GGA+U Approach*”, prezentacja na workshopie 'What about U? – Strong correlations from first principles', 17-20.06.2014, CECAM-HQ-EPFL, Lozanna, Szwajcaria.
- [P6] A. Ciechan, M. J. Winiarski and M. Samsel-Czeaka, „*Magnetism and superconductivity of S-substituted FeTe*”, prezentacja posteru na konferencji 'Physics of Magnetism 2014', 23-27.06.2014, Poznań.
- [P7] A. Wiśniewski, A. Ciechan, R. Puźniak, M. J. Winiarski, M. Samsel-Czeaka, D. J. Gawryluk, M. Berkowski, „*Effect of substitutions on superconducting properties of chalcogenides: magnetic studies and band structure calculations*”, współautor posteru na '27th International Conference on Low Temperature Physics', 6-13.08.2014, Buenos Aires, Argentyna.
- [P8] A. Ciechan, H. Przybylińska, P. Skupiński, A. Mycielski, P. Bogusławski, A. Suchocki, „*Metastability of Mn^{3+}/Mn^{2+} in ZnO: theory and experiment*”, współautor posteru na '44th International School & Conference on the Physics of Semiconductors: Jaszowiec 2015', 20-25.06.2015, Wisła.

- [P9] A. Ciechan, M. J. Winiarski, M. Samsel-Czekala, „*Density functional study of TM-doped FeSe: influence of magnetism on superconductivity*”, prezentacja posteru na 'The 11th International Conference on Materials & Mechanisms of Superconductivity (M2S)', 23-28.08.2015, CIGG, Genewa, Szwajcaria.
- [P10] M. Winiarski, , M. Samsel-Czekala, A. Ciechan, „*Strain effects on electronic structure of $Fe_{0.75}Ru_{0.25}Te$* ”, współautor prezentacji na 'XVII Krajowej Konferencji Nadprzewodnictwa: Nadprzewodnictwo i inne stany emergentne w układach z silnie skorelowanymi elektronami', 25-30.10.2015, Karpacz.
- [P11] A. Ciechan, J. Papierska, P. Bogusławski, M. Boshta, M. M. Goma, E. Chikoidze, Y. Dumont, A. Drabinska, H. Przybylińska, A. Gardias, J. Szczytko, A. Twardowski, M. Tokarczyk, G. Kowalski, B. Witkowski, K. Sawicki, W. Pacuski, M. Nawrocki, J. Suffczyński, „*Fe donor in ZnO: a Half-resonant Character Driven by Strong Intracenter Coulomb Coupling*”, współautor posteru na '45th International School & Conference on the Physics of Semiconductors: Jaszowiec 2016', 18-24.06.2016, Szczyrk.
- [P12] M. Samsel-Czekala , M. Winiarski, A. Ciechan, „*Strain effects on electronic structure of $Fe_{0.75}Ru_{0.25}Te$* ”, współautor posteru na 'Symposium obliczeniowych metod ab initio', 29.02.2016, Instytut Fizyki Jądrowej PAN, Kraków.
- [P13] A. Ciechan, P. Bogusławski, „*Electronic and magnetic structure of 3d impurities in ZnO: Fermi level effects on $p - d$ coupling*”, współautor posteru na '46th International School & Conference on the Physics of Semiconductors: Jaszowiec 2017', 17-23.06.2017 Szczyrk.
- [P14] A. Ciechan, P. Bogusławski, „*Co dopant in ZnO: ionization vs internal optical transitions*”, prezentacja na '47th International School & Conference on the Physics of Semiconductors: Jaszowiec 2018', 16-22.06.2018 Szczyrk.
- [P15] A. Ciechan, P. Bogusławski, „*Optical properties of Co-doped ZnO: GGA+U calculations*”, prezentacja na '10th International Workshop on Zinc Oxide and Other Oxide Semiconductors (IWZnO-2018)', 11-14.08.2018, Warszawa.
- [P16] A. Ciechan, P. Bogusławski, „*Transition metal ions in ZnO: DFT calculations of electronic and magnetic properties*”, prezentacja na 'Autumn School on Correlated Electrons: Many-Body Methods for Real Materials', 16-20.08.2019, Forschungszentrum Jülich, Niemcy.
- [P17] A. Ciechan, P. Bogusławski, „*s, p - d coupling in ZnO doped with 3d transition metal impurities*”, prezentacja posteru na '49th International School & Conference on the Physics of Semiconductors: Jaszowiec 2021', 01-10.08.2021, Warszawa/online only.

(przed doktoratem)

- [R1] A. Ciechan, A. Donabidowicz, K. I. Wysokiński, „*Relativistic theory of superconductivity BCS vs Bogolubov – de Gennes approaches*”, prezentacja posteru na 'X Krajowej Szkole Nadprzewodnictwa: Nadprzewodnictwo wysokotemperaturowe i inne zjawiska w perowskitach', 06-10.06.2004, Warszawa.
Wyróżnienie za najlepszy plakat.
- [R2] A. Ciechan, K. I. Wysokiński, „*Finite Size Corrections in the Two-Level BCS Model*”, prezentacja posteru na 'The European Conference: Physics of Magnetism '05', 24-27.06.2005, Poznań.
- [R3] A. Ciechan, K. I. Wysokiński, „*Finite Properties of Materials at Nanoscale*”, prezentacja posteru na konferencji 'Conference on Strongly Interacting Systems at the Nanoscale', 08-12.08.2005, Triest, Włochy.
- [R4] A. Ciechan, K. I. Wysokiński, „*Nadprzewodnictwo w małych kryształitach*”, prezentacja posteru na 'XI Krajowej Szkoły Nadprzewodnictwa: Zjawiska kolektywne i ich współzawodnictwo', 25-29.09.2005, Kazimierz Dolny.

- [R5] A. Ciechan, K. I. Wysokiński, „*Korelacje nadprzewodzące w otoczeniu pojedynczej domieszki w metalu opisanym modelem dwupasmowym*”, prezentacja posteru na 'XIII Krajowej Szkoły Nadprzewodnictwa: Nadprzewodnictwo, uporządkowanie spinowe i ładunkowe', 6-10.11.2007, Łądek Zdrój.
- [R6] A. Ciechan, K. I. Wysokiński, „*Inhomogeneities in two band superconductor: real space approach*”, prezentacja posteru na konferencji 'Competing Orders, Pairing Fluctuations, and Spin Orbit Effects in Novel Unconventional Superconductors', 30.06-4.07.2008, Drezno, Niemcy.
- [R7] A. Ciechan, J. Krzyszcak, K. I. Wysokiński, „*Inhomogeneities in superconductors: two component and two band scenarios*”, współautor posteru prezentowanego na '25th International Conference on Low Temperature Physics', 2008, Amsterdam, Holandia.
- [R8] A. Ciechan, K. I. Wysokiński, „*Efekty pasmowe w nadprzewodnikach niejednorodnych*”, prezentacja posteru na 'XIV Krajowej Szkole Nadprzewodnictwa: Nadprzewodnictwo i niejednorodne układy skondensowane', 13-17.10.2009, Ostrów Wielkopolski.
- [R9] A. Ciechan, K. I. Wysokiński, „*Inter-orbital Effects in the Impure Pnictide Superconductors*”, prezentacja posteru na 'European Workshop: Electronic Structure of Fe-Based Superconductors', 10-12.05.2010, Stuttgart, Niemcy.
- [R10] A. Ciechan, K. I. Wysokiński, „*Interorbital pair scattering in clean and impure superconductors*”, prezentacja posteru na konferencji 'The Joint European Magnetic Symposia JEMS 2010', 23-28.08.2010, Kraków.

Seminaria i inne wystąpienia (po doktoracie)

- [S1] „*Właściwości termodynamiczne niejednorodnych nadprzewodników wielopasmowych*”, seminarium 'Teoria i Modelowanie Nanostruktur' na Wydziale Fizyki Uniwersytetu Warszawskiego, Warszawa, 31.03.2011.
- [S2] „*Wpływ ciśnienia na zmiany struktury elektronowej nadprzewodników żelazowych typu $FeSe_{1-x}Te_x$* ”, 'Seminarium z Magnetyzmu i Nadprzewodnictwa' IF PAN, Warszawa, 18.01.2012.
- [S3] „*Nowa generacja ogniw na bazie przewodzącego fosfoiliwinu - obliczenia struktury pasmowej*”, prezentacja na 'II Panelu Ekspertów w ramach Projektu MIME' [G4], Warszawa-Powin, 19.01.2012.
- [S4] „*Wpływ ciśnienia i domieszkowania na strukturę elektronową nadprzewodników na bazie żelaza typu $FeSe$* ”, referat w Lubelskim Towarzystwie Naukowym PAN, Lublin, 08.11.2012.
- [S5] „*Fosfoiliwiny - właściwości termiczne i magnetyczne oraz obliczenia struktury pasmowej*”, prezentacja na 'III Panelu Ekspertów w ramach Projektu MIME' [G4], Warszawa-Powin, 10.01.2013.
- [S6] „*Wpływ domieszkowania i ciśnienia na zmiany struktury elektronowej nadprzewodników żelazowych $Fe(Se, Te)$* ”, prezentacja na 'Sesji Sprawozdawczej Użytkowników KDM', Płock, 14-16.05.2013.
- [S7] „*Magnetyzm i nadprzewodnictwo chalcogenków żelaza: obliczenia z pierwszych zasad*”, komunikat na Sesji sprawozdawczej Instytutu Fizyki PAN za rok 2013, Warszawa, 12.02.2014.
- [S8] „*Magnetyzm i nadprzewodnictwo chalcogenków żelaza: obliczenia z pierwszych zasad*”, seminarium dla doktorantów w Instytucie Fizyki UMCS, Lublin, 03.06.2014.
- [S9] „*Chalcogenki żelaza: struktura krystalograficzna, elektronowa i magnetyczna vs. nadprzewodnictwo*”, 'Seminarium z Magnetyzmu i Nadprzewodnictwa' w Instytucie Fizyki PAN, Warszawa, 04.02.2015.
- [S10] „*Domieszki magnetyczne w ZnO : metastabilność jonów Mn^{3+} i pół-rezonansowy charakter jonów Fe* ”, prezentacja w Zakładzie Komputerowych Badań Materiałów Instytutu Fizyki Jądrowej PAN, Kraków, 01.03.2016.
- [S11] „*Metastability of Mn^{3+} ions in ZnO* ”, seminarium 'Theory and Modeling of nanostructures', Uniwersytet Warszawski, Warszawa, 06.10.2016.

- [S12] „*Domieszki metali przejściowych w ZnO: metastabilność Mn^{3+} i walencyjność jonów Fe*”, ‘Seminarium z Magnetyzmu i Nadprzewodnictwa’, Instytut Fizyki PAN, Warszawa, 14.12.2016.
- [S13] „*Domieszki metali przejściowych w ZnO*”, ‘Seminarium Fizyki Ciała Stałego’, Uniwersytet Warszawski, Warszawa, 31.03.2017.
- [S14] „*Domieszki metali przejściowych w ZnO*”, prezentacja na ‘XIX Sesji Sprawozdawczej Użytkowników ICM’, Warszawa, 20.04.2017.
- [S15] „*Domieszki metali przejściowych w ZnO: właściwości magnetyczne i optyczne*”, ‘Seminarium z Magnetyzmu i Nadprzewodnictwa’, Instytut Fizyki PAN, Warszawa, 05.12.2018.
- [S16] „*Transition metal impurities in ZnO: theory of s, p - d exchange coupling*”, ‘Seminarium Fizyki Materii Skondensowanej’, Instytut Fizyki PAN, Warszawa, 28.06.2022.
- [S17] „*Domieszki metali przejściowych w ZnO: sprzężenie s, p - d*”, ‘Seminarium z Magnetyzmu i Nadprzewodnictwa’, Instytut Fizyki PAN, Warszawa, 01.02.2023.

7.5 Działalność recenzencka

Członkostwo w Komitecie redakcyjnym czasopisma:

- Acta Physica Polonica A (IF PAN), Associate editor (wstępna ocena prac z DFT), 2020 - 2024

Recenzje w czasopismach naukowych:

- Journal of Physics: Condensed Matter (IOP) - 29 recenzji
- Semiconductor Science and Technology (IOP) - 6 recenzji
- Journal of Alloys and Compounds (Elsevier) - 10 recenzji
- Solid State Communications (Elsevier) - 1 recenzja
- Electronic Structure (IOP) - 2 recenzje
- Acta Physica Polonica A (IF PAN) - 18 recenzji
- Physica Scripta (IOP) - 7 recenzji
- Chemistry Letters (Chemical Society of Japan) - 1 recenzja
- Materials Research Express (IOP) - 2 recenzje
- Optical Materials (Elsevier) - 1 recenzja
- Journal of Electronic Materials (Springer) - 1 recenzja
- Modern Physics Letters B (World Scientific) - 2 recenzje

Nagrody recenzenckie:

- Journal of Physics: Condensed Matter: 2018 Reviewer Awards (Outstanding reviewer),
<https://publishingsupport.iopscience.iop.org/questions/journal-of-physics-condensed-matter-2018-reviewer-awards/>
- Journal of Physics: Condensed Matter: 2019 Reviewer Awards (Reviewer of the Year),
<https://iopublishing.org/news/reviewer-of-the-year-awards-2019/>
- Semiconductor Science and Technology: 2020 Reviewer Awards (Outstanding reviewer),
<https://publishingsupport.iopscience.iop.org/questions/semiconductor-science-and-technology-2020-reviewer-awards/>

7.6 Wykaz uczestnictwa w programach europejskich lub innych programach międzynarodowych

- udział w workshopie 'What about U? – Strong correlations from first principles' (17-20.06.2014) w ramach programu Unii Europejskiej Erasmus+ 'Lifelong Learning Programme' (Mobility Type: ERASMUS Staff Mobility - Training for HEI Staff at Enterprises and at HEI), osoba przyjmująca: prof. Matteo Cococcioni, Centre Européen de Calcul Atomique et Moléculaire, CECAM-HQ-EPFL, Lozanna, Szwajcaria.



.....
(podpis wnioskodawcy)