

Załącznik nr 2 w postępowaniu habilitacyjnym

AUTOREFERAT

Bartłomiej Wiendlocha

**Akademia Górniczo-Hutnicza
im. Stanisława Staszica w Krakowie
Wydział Fizyki i Informatyki Stosowanej**

————— **Kraków, 4 czerwca 2018** —————

Spis treści

1.	Dane personalne	4
2.	Posiadane dyplomy, stopnie naukowe	4
3.	Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych	4
4.	Wskazanie osiągnięcia naukowego	5
4.1.	Tytuł osiągnięcia naukowego	5
4.2.	Autorzy i tytuły publikacji wchodzących w skład osiągnięcia naukowego	5
4.3.	Omówienie celu naukowego prac i osiągniętych wyników wraz z omówieniem ich ewentualnego wykorzystania	6
5.	Omówienie pozostałych osiągnięć naukowo – badawczych	38
5.1.	Prace dotyczące materiałów termoelektrycznych	38
5.2.	Prace dotyczące nadprzewodników	39
5.3.	Prace dotyczące materiałów magnetycznych i magnetokalorycznych	41
5.4.	Inne	42
5.5.	Dane bibliometryczne wszystkich publikacji	42

1. Dane personalne

Imię i nazwisko: Bartłomiej Wiendlocha

Miejsce zatrudnienia: Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie

Wydział Fizyki i Informatyki Stosowanej

Katedra Fizyki Materii Skondensowanej

Telefon: 12 617 29 55

e-mail: wiendlocha@fis.agh.edu.pl

2. Posiadane dyplomy, stopnie naukowe

1. **Magister inżynier fizyki technicznej**, 14.06.2004. Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie, Wydział Fizyki i Informatyki Stosowanej. Tytuł pracy magisterskiej: *Obliczenia własności elektronowo-fononowych nadprzewodników o strukturze MgB_2 i $MgCNi_3$* , promotor pracy dr hab. Janusz Tobała. Dyplom magisterski z wyróżnieniem.
2. **Doktor nauk fizycznych**, 25.05.2009. Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie, Wydział Fizyki i Informatyki Stosowanej. Tytuł rozprawy doktorskiej: *Teoretyczne badania własności nadprzewodzących i magnetycznych wybranych układów międzymetalicznych*, promotor pracy dr hab. Janusz Tobała. Doktorat z wyróżnieniem.

3. Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych

1. 10.2008 – 09.2010, Asystent na Wydziale Fizyki i Informatyki Stosowanej AGH w Krakowie.
2. 10.2010 – obecnie, Adiunkt na Wydziale Fizyki i Informatyki Stosowanej AGH w Krakowie.
3. 03.2011 – 08.2011, Postdoctoral researcher, Department of Mechanical and Aerospace Engineering, the Ohio State University, Columbus, Ohio, USA.
4. 07.2012 – 08.2012, Postdoctoral researcher, Department of Mechanical and Aerospace Engineering, the Ohio State University, Columbus, Ohio, USA.
5. 03.2014 – 08.2014, Postdoctoral researcher, Department of Mechanical and Aerospace Engineering, the Ohio State University, Columbus, Ohio, USA.

4. Wskazanie osiągnięcia naukowego stanowiącego podstawę postępowania habilitacyjnego

Osiągnięciem zgodnie z art. 16 ust. 2 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. 2016 r. poz. 882 ze zm. w Dz. U. z 2016 r. poz. 1311.) jest cykl publikacji powiązanych tematycznie.

4.1. Tytuł osiągnięcia naukowego

Domieszki rezonansowe w materiałach termoelektrycznych – struktura elektronowa i własności transportowe.

4.2. Autorzy i tytuły publikacji wchodzących w skład osiągnięcia naukowego

- [H1] C. M. Jaworski, **B. Wiendlocha**, V. Jovovic and J. P. Heremans, "Combining alloy scattering of phonons and resonant electronic levels to reach a high thermoelectric figure of merit in PbTeSe and PbTeS alloys" *Energy & Environmental Science* **4**, 4155 (2011). [IF 9.6]
- [H2] C.M. Orovets, A.M. Chamoire, H. Jin, **B. Wiendlocha** and J.P. Heremans, "Lithium as an Interstitial Donor in Bismuth and Bismuth-Antimony Alloys", *Journal of Electronic Materials* **41**, 1648 (2012). [IF 1.6]
- [H3] J. P. Heremans, **B. Wiendlocha** and A. M. Chamoire "Resonant levels in bulk thermoelectric semiconductors" *Energy & Environmental Science* **5**, 5510 (2012). [IF 11.6]
- [H4] **B. Wiendlocha**, "Fermi surface and electron dispersion of PbTe doped with resonant Tl impurity from KKR-CPA calculations", *Physical Review B* **88**, 205205 (2013). [IF 3.7]
- [H5] **B. Wiendlocha**, "Localization and magnetism of the resonant impurity states in Ti doped PbTe", *Applied Physics Letters* **105**, 133901 (2014). [IF 3.3]
- [H6] S. Kim, **B. Wiendlocha**, H. Jin, J. Tobola, J.P. Heremans, "Electronic structure and thermoelectric properties of p-type Ag-doped Mg₂Sn and Mg₂Sn_{1-x}Si_x ($x = 0.05, 0.1$)", *Journal of Applied Physics* **116**, 153706 (2014). [IF 2.2]
- [H7] H. Jin, **B. Wiendlocha** and J. P. Heremans, "P-type doping of elemental bismuth with indium, gallium and tin: a novel doping mechanism in solids" *Energy & Environmental Science* **8**, 2027 (2015). [IF 25.4]
- [H8] **B. Wiendlocha**, K. Kutorasiński, S. Kaprzyk, J. Tobola, "Recent progress in calculations of electronic and transport properties of disordered thermoelectric materials", *Scripta Materialia* **111**, 33 (2016). [IF 3.7]
- [H9] **B. Wiendlocha**, "Resonant Levels, Vacancies, and Doping in Bi₂Te₃, Bi₂Te₂Se, and Bi₂Se₃ Tetradymites", *Journal of Electronic Materials* **45**, 3515 (2016). [IF 1.6]
- [H10] J.P. Heremans, **B. Wiendlocha**, H. Jin, *Thermoelectric Materials with Resonant States*, rozdział rozdział 11.3 (strony 441 - 451) w monografii *Advanced Thermoelectrics: Materials, Contacts, Devices, and Systems*, ed. Z. Ren, Y. Lan, Qi. Zhang, CRC Press, Taylor & Francis Group, Boca Raton, FL (USA), 2018.

- [H11] **B. Wiendlocha**, J-B. Vaney, C. Candolfi, A. Dauscher, B. Lenoir, and J. Tobola, "An Sn-induced resonant level in β -As₂Te₃", *Physical Chemistry Chemical Physics* **20**, 12948 (2018). [IF* 4.1]
- [H12] **B. Wiendlocha**, "Thermopower of thermoelectric materials with resonant levels: PbTe:Tl versus PbTe:Na and Cu_{1-x}Ni_x", *Physical Review B* **97**, 205203 (2018). [IF* 3.8]

Wartości współczynników *Impact Factor (IF)* podano za bazę *InCites Journal Citation Reports*, zgodnie z rokiem opublikowania lub (*) z najnowszą dostępną wartością.

Szczegółowy opis mojego wkładu w powyższe publikacje znajduje się w **załączniku nr 3: Wykaz opublikowanych prac naukowych oraz informacja o osiągnięciach dydaktycznych, współpracy naukowej i popularyzacji nauki**. Oświadczenia współautorów, dotyczące ich wkładu w powyższe publikacje, znajduje się w **załączniku nr 4: Oświadczenia współautorów**.

4.3. Omówienie celu naukowego prac i osiągniętych wyników wraz z omówieniem ich ewentualnego wykorzystania

Wstęp

Tematyka, którą zajmowałem się w ciągu ostatnich lat i która stanowi przedmiot niniejszego wnosku habilitacyjnego, koncentruje się wokół materiałów termoelektrycznych, stanowi zatem połączenie naukowych badań podstawowych z dziedziny mechaniki kwantowej i teorii ciała stałego z niezwykle istotnymi możliwościami zastosowania wyników badań w technice i życiu codziennym. **Materiały termoelektryczne (TE)** są to materiały, w których możliwa jest bezpośrednia konwersja energii cieplnej na elektryczną, co jest możliwe dzięki występowaniu *efektu Seebecka* [1]. Ogólnie mówiąc, polega on na wyindukowaniu w materiale gradientu potencjału elektrycznego poprzez gradient temperatury – jeśli zetkniemy w dwóch punktach dwa, różne materiały termoelektryczne, a ich punkty styku będą miały różne temperatury, to w obwodzie popłynie prąd. W efekcie przeciwnym do efektu Seebecka, mianowicie w *efekcie Peltiera* [1], możliwe jest ochładzanie jednego z punktów styku, dzięki przepływowi prądu elektrycznego przez moduł. Zatem, stosując materiały termoelektryczne, możliwe jest zbudowanie urządzeń do konwersji energii. Generatory termoelektryczne, wykorzystujące różnicę temperatur do wytwarzania napięcia elektrycznego, oraz chłodziarki termoelektryczne, w których dzięki przepływowi prądu następuje chłodzenie jednej z części układu, są urządzeniami nie zawierającymi ruchomych elementów, a dzięki temu niezawodnymi i praktycznie bezobsługowymi. Cechy te przesądziły o wykorzystaniu generatorów TE do zasilania sond kosmicznych [2] – termoelektryki są obecne w ekspozycji kosmosu począwszy od lat 50. XX wieku, włączając w to pojazdy poruszające się po powierzchni Marsa (w tym np. Mars Rover Curiosity, badający powierzchnię Marsa od 2011 roku). Ponadto, wciąż rosnące, globalne zapotrzebowanie na energię elektryczną oraz konieczność ograniczenia emisji CO₂ spowodowała znaczny wzrost zainteresowania materiałami TE w ostatnim dziesięcioleciu. I tak na przykład generatory TE, odzyskujące część energii traconą w procesie spalania paliwa w samochodach, mają przyczynić się do oszczędności paliwa i redukcji emisji dwutlenku węgla. Generatory takie są już montowane w testowych egzemplarzach samochodów przez wiodące koncerny motoryzacyjne [3]. Chłodzenie przy pomocy efektów termoelektrycznych, poza oczywistymi zastosowaniami np. w dostępnych na rynku, przenośnych lodówkach termoelektrycznych (w szczególności samochodowych), może być stosowane do uzyskiwania temperatur kriogenicznych (poniżej 100 kelwinów), gdzie konwencjonalne chłodzenie wymaga stosowania chłodziarek o znacznych rozmiarach i wadze. Między

innymi dlatego badano możliwość stosowania chłodziarek TE w detektorach promieniowania X, gamma i podczerwonego w dronach i satelitach wojskowych, gdzie waga elementu odgrywa kluczową rolę. Zagadnienie poszukiwania wydajnych materiałów do tego celu było przedmiotem projektu *Cryogenic Peltier Cooling* finansowanego przez USA Air Force Office of Scientific Research, w który byłem zaangażowany w czasie pobytu w Uniwersytecie Stanowym w Ohio (Ohio State University, OSU) w Stanach Zjednoczonych, w latach 2011-2014.

Ciągłym wyzwaniem i przysłowiową "piętą Achilleś" układów TE jest ich wydajność, sięgająca co najwyżej kilkunastu procent, będąc wciąż niższą, niż uzyskiwana w spalinowych generatorach prądu, czy chłodziarkach, opartych na rozprężaniu gazu. Limituje to zastosowanie termoelektryków na szerszą skalę. Kluczem do poprawy wydajności elementów TE jest znalezienie materiału o jak najwyższym tzw. współczynniku dobroci zT [1], definiowanym jako:

$$zT = \frac{S^2 \sigma}{\kappa} T \quad (1)$$

gdzie S jest termosilą (zwaną również współczynnikiem Seebecka), σ jest przewodnictwem elektrycznym materiału, κ jest współczynnikiem przewodnictwa cieplnego, a T jest temperaturą w skali bezwzględnej. Obecnie typowo stosowane materiały mają $zT \sim 1.0$, pożądane jest podniesienie zT do poziomu 2.0 – 3.0 w jak najszerszym zakresie temperatur. Obecnie rekordową wartość $zT = 2.6$ wykazuje półprzewodnik SnSe [4], wzdłuż jednego z kierunków krystalograficznych, w temperaturze ponad 900 K. Niestety ze względu na występowanie przejścia fazowego w okolicy 800 K, któremu towarzyszy skokowa zmiana objętości, problemem może okazać się zastosowanie go w praktyce w okolicach tej temperatury.

Termosiła S jest wielkością ściśle powiązaną z zależnym od energii przewodnictwem elektrycznym materiału (tzw. funkcją transportową) $\sigma(E)$:

$$\sigma(E) = e^2 \sum_n \int \frac{d\mathbf{k}}{4\pi^3} \tau_n(\mathbf{k}) \mathbf{v}_n(\mathbf{k}) \otimes \mathbf{v}_n(\mathbf{k}) \delta(E - E_n(\mathbf{k})). \quad (2)$$

gdzie e jest ładunkiem elementarnym, τ jest czasem rozpraszania nośników, a \mathbf{v} ich prędkością. Całki z funkcji transportowej dają przewodnictwo elektryczne układu σ oraz termosilę S :

$$\sigma = L^{(0)}, \quad S = -\frac{1}{eT} \frac{L^{(1)}}{L^{(0)}}, \quad (3)$$

gdzie

$$L^{(\alpha)} = \int dE \left(-\frac{\partial f}{\partial E} \right) (E - \mu_c)^\alpha \sigma(E). \quad (4)$$

Wartość potencjału chemicznego μ_c zależy od temperatury i koncentracji nośników, i jest niezależnie wyznaczana w każdym kroku obliczeń.

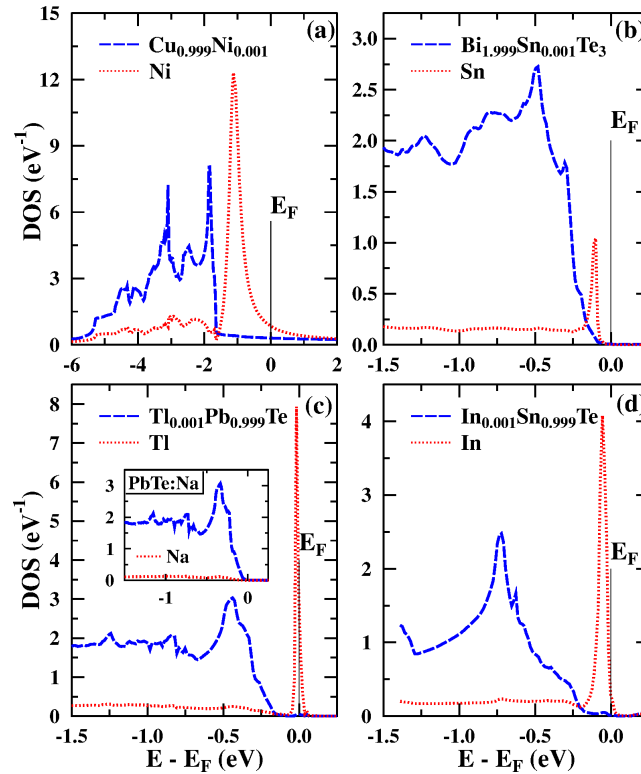
Zagadnienie podniesienia wartości zT jest o tyle trudne, że wielkości definiujące ten współczynnik mają przeciwne tendencje, co widać z powyższych wzorów. Materiał, wykazujący wysokie przewodnictwo elektryczne, ma zazwyczaj bardzo niski współczynnik Seebecka, co daje niską wartość iloczynu $S^2 \sigma$ (tzw. współczynnik mocy PF, *Power Factor*), a dodatkowo wysokie przewodnictwo elektryczne pociąga za sobą wysokie elektronowe przewodnictwo cieplne κ_e , które podnosi wartość κ , dając w rezultacie niską wartość ilorazu $S^2 \sigma / \kappa$.

Dlatego najlepszymi obecnie materiałami TE są odpowiednio domieszkowane półprzewodniki z wąską przerwą energetyczną, gdzie kluczem do opracowania wydajnego materiału TE jest odpowiedni dobór materiału oraz optymalizacja koncentracji nośników ładunku, zapewniającą właściwy balans

między przewodnictwem elektrycznym, cieplnym i termosiłą. W typowym, półprzewodnikowym materiale TE, rolą domieszek jest jedynie wprowadzenie swobodnych nośników ładunku do materiału bazowego – elektronów (domieszki donorowe), bądź dziur (domieszki akceptorowe) – natomiast o własnościach transportowych układu decyduje struktura elektronowa materiału domieszkowanego (tzw. matrycy). Dzieje się tak, ponieważ w większości przypadków, podstawienie niewielkiej ilości atomów matrycy atomami domieszek nie powoduje znaczących zmian w strukturze elektronowej układu, poza przesunięciem poziomu Fermiego przez elektrycznie aktywne domieszki. To pozwala na sterowanie koncentracją nośników i w szczególności wyjście ze stanu półprzewodzącego celem zwiększenia przewodnictwa elektrycznego.

Ale nie jest to jedyna możliwość wykorzystania domieszek w termoelektrykach. Jak pokazał zespół Josepha Heremansa w pracy doświadczalnej w 2008 roku [5] na przykładzie dobrze znanego półprzewodnika PbTe domieszkowanego talem (Tl), modyfikację i poprawę własności termoelektrycznych można uzyskać, jeśli uda się wprowadzić do materiału tzw. **domieszkę rezonansową**. Domieszka ta nie ogranicza swojego efektu jedynie do modyfikacji koncentracji nośników (Tl jest akceptorem w PbTe), ale również silnie modyfikuje strukturę elektronową domieszkowanego związku, tworząc tzw. **stan rezonansowy**.

Stany rezonansowe, czy też poziomy rezonansowe (*resonant energy levels*, RL) mogą zostać utworzone przez atomy domieszek, wprowadzonych do metali bądź półprzewodników, dla energii, dla której w przypadku nieobecności sąsiadujących atomów utworzyłyby się stan związany [6, 7, 8]. Dla półprzewodników, ta energia może leżeć wewnątrz pasma walencyjnego lub przewodnictwa, i wówczas RL



Rysunek 1: Powstawanie stanów rezonansowych na atomach domieszek w Cu:Ni, Bi₂Te₃:Sn, PbTe:Tl i SnTe:In, uwidocznione poprzez utworzenie wąskich pików gęstości stanów elektronowych dla niewielkich koncentracji domieszek. Wstawka w rysunku (c) pokazuje przykład "regularnej" domieszki Na w PbTe. Rysunek z publikacji [H8].

mocno zaburza strukturę elektronową materiału, łamiąc model sztywnego pasma. Zagadnienie stanów rezonansowych, indukowanych domieszkami, jest znane w fizyce ciała stałego od lat 1950., z pionierskich prac nad rozcieńczonymi stopami metali (zob. np. prace Koringi [9, 10] lub Friedela [11], literatura na temat rezonansów w półprzewodnikach jest przytoczona w pracy [H3]). Najlepszą metodą na detekcję stanu rezonansowego jest wykonanie obliczeń struktury elektronowej dla bardzo niewielkiej koncentracji atomów domieszki (rzędu 0.1%). Wówczas obserwujemy powstanie bardzo wąskiego pików w parcjalnej gęstości stanów elektronowych na atomach domieszki (patrz Rys. 1), który będzie następnie ewoluował w różny sposób (w zależności od domieszki i materiału) dla wyższych koncentracji domieszek.

Poprzez stan rezonansowy, Tl wprowadzony do PbTe powoduje podbicie gęstości stanów elektronowych w pobliżu krawędzi pasma walencyjnego, co zinterpretowano jako przyczyna znacznego podwyższenia termosiły w materiale (z około $55 \mu\text{V/K}$ do $125 \mu\text{V/K}$ w $T = 300 \text{ K}$ dla koncentracji dziur $p = 5 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$), nie powodując drastycznego obniżenia przewodnictwa elektrycznego w wysokich temperaturach. Dzięki temu uzyskano wysoką wartość parametru $zT = 1.5$ w $T = 773 \text{ K}$ w PbTe, znacznie wyższą, niż uzyskiwane w tamtym czasie w PbTe przy użyciu innych domieszek. Możliwość powstawania stanów rezonansowych na atomach domieszek w metalach czy półprzewodnikach była faktem znanym wcześniej, niemniej badano głównie domieszki metali przejściowych, o znacząco innych właściwościach, oraz nie prowadzono wnikliwych badań pod kątem własności termoelektrycznych, w szczególności w temperaturach pokojowych i wyższych. Znacznie lepiej poznane wcześniej były stany rezonansowe powstające na metalach przejściowych w stopach z metalem szlachetnym (np. Cu-Ni czy Ag-Pd). Wyniki i idea opublikowane w pracy [5] odbiły się szerokim echem w środowisku termoelektrycznym (praca [5] ma obecnie około 2 tysiące cytowań) i spowodowały duże zainteresowanie tematyką stanów rezonansowych. Rozpoczęto również poszukiwania domieszek o podobnych właściwościach w innych materiałach, z przynajmniej kilkoma sukcesami. Natomiast brak solidnego teoretycznego wyjaśnienia wpływu domieszek rezonansowych na strukturę elektronową i własności transportowe półprzewodników spowodował, że część badaczy pozostała sceptyczna co do idei "rezonansowego" poprawienia właściwości termoelektrycznych, i pośrednio zainicjował moje prace w tej dziedzinie.

Tematyką materiałów termoelektrycznych i domieszek rezonansowych zacząłem zajmować się w czasie stażu podoktorskiego, odbywanego w grupie wspomnianego powyżej Prof. Josepha Heremansa w Uniwersytecie Stanowym w Columbus, w stanie Ohio, w 2011 roku, w ramach projektu *Cryogenic Peltier Cooling*. Była to dla mnie tematyka nowa, ponieważ wcześniej zajmowałem się głównie badaniami struktury elektronowej nadprzewodników i materiałów magnetycznych, czemu poświęcona była również moja praca doktorska, obroniona w 2009 roku. Tematyki nadprzewodników nie porzuciłem, i badania te kontynuowałem równoległe do prac nad termoelektrykami. W okresie od obrony doktoratu do chwili obecnej byłem autorem lub współautorem 28 publikacji naukowych, z czego 9 dotyczyło nadprzewodników, a 18 materiałów termoelektrycznych. Z tego 12 prac, [H1]-[H12], dotyczy ściśle stanów rezonansowych i zostało przeze mnie wybranych jako zbiór publikacji monotematycznych, będący podstawą do ubiegania się o nadanie stopnia doktora habilitowanego.

Metody badawcze

Moje prace badawcze opierają się w głównej mierze na teoretycznych obliczeniach struktury elektronowej i własności z nią powiązanych, dla materiałów krystalicznych. Obliczenia wykonywane są w ramach teorii funkcjonału gęstości (DFT - *Density Functional Theory*) [12], przy użyciu różnych, komplementarnych metod. W szczególności, w pracach wchodzących w skład osiągnięcia habilitacyjnego,

wykorzystane zostały metody KKR (Korringi-Kohna-Rostokera) i KKR-CPA (KKR z przybliżeniem potencjału koherentnego, CPA - *Coherent Potential Approximation*), oraz metoda zlinearyzowanych dołączonych fal płaskich (LAPW - *linearized augmented plane wave*). Metody te są zaimplementowane w kilku kodach obliczeniowych, z których korzystałem, mianowicie rodzinie kodów KKR-CPA autorstwa Prof. Stanisława Kaprzyka z Katedry Fizyki Materii Skondensowanej WFiIS AGH [13, 14, 15], kodu SPRKKR [16, 17], rozwijanego w grupie Prof. Huberta Eberta z Ludwig-Maximilians-Universität München, oraz kodu WIEN2K [18] stworzonego w grupie Prof. Petera Blahy i Prof. Karlheinza Schwartza z Technische Universität Wien.

Cel naukowy prac

W moich pracach nad domieszkami rezonansowymi można wyróżnić cztery zasadnicze cele:

- Zbadanie ogólnego wpływu wybranych domieszek na strukturę elektronową danego materiału i określenie, czy tworzą stany rezonansowy (wszystkie prace, [H1]–[H12])
- Zbadanie, czy stany rezonansowe tworzą osobne pasma domieszkowe i czy mają tendencje do lokalizacji (prace [H4], [H5], [H6], [H8])
- Poszukiwanie nowych domieszek rezonansowych (prace [H2], [H6], [H7], [H9], [H10], [H11])
- Potwierdzenie, na podstawie obliczeń teoretycznych, występowania wzrostu termosily w obecności stanu rezonansowego, i wyjaśnienie jego mechanizmu (prace [H3], [H4], [H5] i w szczególności [H12]);

We współpracy z grupą doświadczalną z uniwersytetu w Ohio powstało 6 z tych prac, praca [H11] powstała we współpracy z grupą doświadczalną z Nancy (Francja), pozostałe to prace wyłącznie teoretyczne, z czego w 4 jestem jedynym autorem.

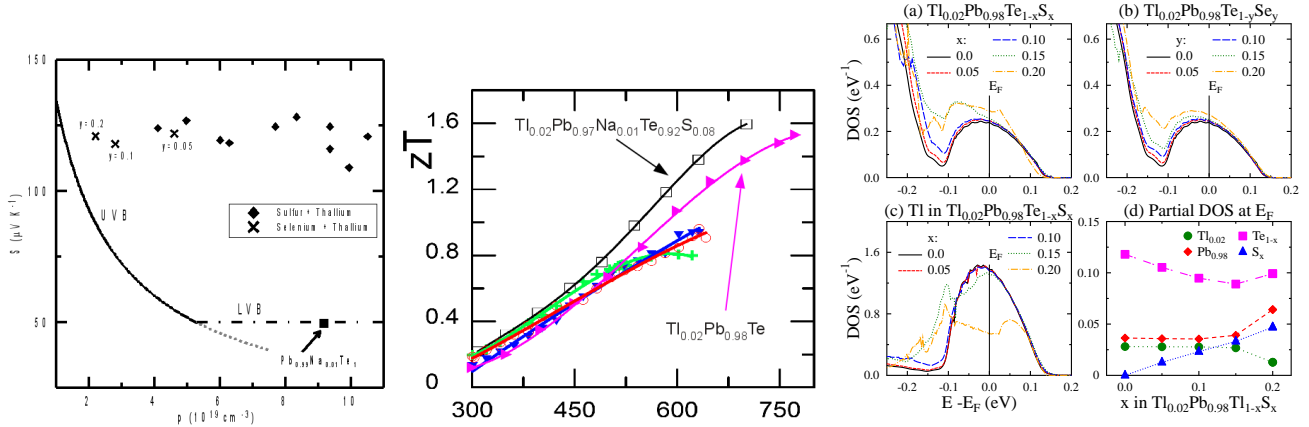
W dalszej części Autoreferatu omówię najważniejsze wyniki prac, w kolejności chronologicznej, wraz z kontekstem jaki towarzyszył ich powstaniu. Najogólniej mówiąc, moim wkładem we wszystkie wymienione publikacje było wykonanie obliczeń struktury elektronowej badanych układów, przeanalizowanie ich pod kątem formowania stanów rezonansowych i modyfikacji własności elektronowych, oraz przeanalizowanie wyników doświadczalnych w świetle otrzymanych wyników teoretycznych.

Omówienie prac

[H1] C. M. Jaworski, B. Wiendlocha, V. Jovovic and J. P. Heremans, "Combining alloy scattering of phonons and resonant electronic levels to reach a high thermoelectric figure of merit in PbTeSe and PbTeS alloys" *Energy & Environmental Science* **4**, 4155 (2011).

Po stwierdzeniu wzrostu termosily oraz poprawy wydajności termoelektrycznej w PbTe, pod wpływem domieszki rezonansowej Tl w pracy [5], powstało naturalne pytanie, czy możliwa jest dalsza optymalizacja własności TE, np. poprzez obniżenie przewodnictwa cieplnego κ . W pracy [H1] analizowano własności stopów Pb(Te-Se) oraz Pb(Te-S) domieszkowanych Tl, m.in. aby sprawdzić, czy stan rezonansowy "przeżywa" w stopie PbTe z siarką i selenem, oraz czy efekt rezonansu może współgrać z rozpraszaniem fononów, indukowanym podstawianiem Te/S i Te/Se, w celu obniżenia sieciowego przewodnictwa cieplnego κ , i podbicia wartości zT . Wyniki doświadczalne pokazały dość zaskakujący i początkowo niezrozumiały efekt, że termosila stopów PbTeS i PbTeSe domieszkowanych 2% Tl praktycznie nie ulega zmianie, osiągając wielkości takie, jak w "czystym" PbTe po zdomieszkowaniu Tl.

Nawet przy około 10% podstawieniach Te, pomimo, że różne próbki wykazywały różnice w koncentracjach nośników sięgające rzędu wielkości ($10^{19} - 10^{20} \text{ cm}^{-3}$), termosila utrzymywała się w okolicach $120 \mu\text{V/K}$ w $T = 300 \text{ K}$, co było oczywiście wynikiem bardzo pożądanym (zob. Rys. 2).



Rysunek 2: Z lewej: krzywa Pisarenko (termosiła w funkcji koncentracji nośników) dla PbTe, PbTeS:TI i PbTeSe:TI. Rezonansowo podbita termosila utrzymuje się w szerokim zakresie koncentracji nośników i po podstawieniu Te/Se i Te/S, w szczególności dla zakresu wyższych koncentracji p . Linie ciągła i kreska-kropka wyznaczają poziom referencyjnej termosily PbTe domieszkowanego "nierzonansowo" (np. przy pomocy Na), UVB oznacza upper valence band, LVB - lower valence band. W środku: współczynnik zT w funkcji temperatury, widoczne podniesienie poprzez współdomieszkowanie. Z prawej: rezonansowy "pagórek" w elektronowej gęstości stanów w pobliżu krawędzi pasma walencyjnego w badanych materiałach, w funkcji koncentracji Se i S. Widać utrzymywanie się stanu rezonansowego bez znaczących zmian do około 15% podstawienia.

Jednocześnie, dzięki obecności nieporządku chemicznego (podstawienia Te-Se, Te-S) zwiększeniu uległy efekty rozpraszania fononów, skutkujące obniżeniem przewodnictwa cieplnego. Najlepsze wyniki uzyskano dla podstawienia Te/S do około 10% koncentracji S, dla większych koncentracji efektywność rezonansu w poprawie własności TE wydawała się pogarszać. Celem podniesienia koncentracji nośników i przewodnictwa elektrycznego w optymalnej próbce dodano jeszcze 1% Na, co tylko nieznacznie obniżyło termosilę, ale pozwoliło podnieść współczynnik mocy PF. Sumarycznie, dzięki obecności efektu rezonansu oraz rozpraszania fononów, udało się podnieść współczynnik zT do około 1.6 w $T = 700 \text{ K}$, jednocześnie poprawiając zT w szerokim zakresie temperatur, w stosunku do PbTe:TI, co widać na Rys. 2.

W celu teoretycznego zbadania ewolucji struktury elektronowej układu, a w szczególności celem wyjaśnienia, dlaczego uzyskiwana termosila jest nieczuła na obecność podstawień Te/S, Te/Se i stała w szerokim zakresie koncentracji ładunku, wykonałem obliczenia KKR-CPA dla PbTe, $\text{Ti}_{0.02}\text{PbTe}_{1-x}\text{S}_x$ i $\text{Ti}_{0.02}\text{PbTe}_{1-y}\text{Se}_y$ w zakresie koncentracji $x, y \in (0.00, 0.20)$.

Analiza obliczonej gęstości stanów elektronowych $n(E)$ potwierdziła przede wszystkim, że stan rezonansowy, którego źródłem są atomy TI, powstaje również w stopach PbTeS i PbTeSe, a sam kształt funkcji gęstości stanów nie zmienia się znacznie przy podstawieniach Te/S i Te/Se do około kilkunastu procent. Ponadto okazało się, że pomimo „rezonansowego” charakteru gęstości stanów przy poziomie Fermiego, krzywa $n(E)$, od krawędzi pasma do okolicy E_F , daje się dość dobrze opisać zależnością pierwiastkową, charakterystyczną dla elektronów swobodnych (zob. Rys. S4 w materiale dodatkowym publikacji), ze stałą wartością masy efektywnej $m_D^* \simeq 1.5$, bliską wydedukowanej eksperymentalnie (1.35). Ponieważ dla materiału jednopasmowego $S \propto m_D^*$, wstępnie uzasadnia to obserwowany doświadczalnie efekt stałej termosily w szerokim zakresie koncentracji nośników w stopach PbTeS:TI i

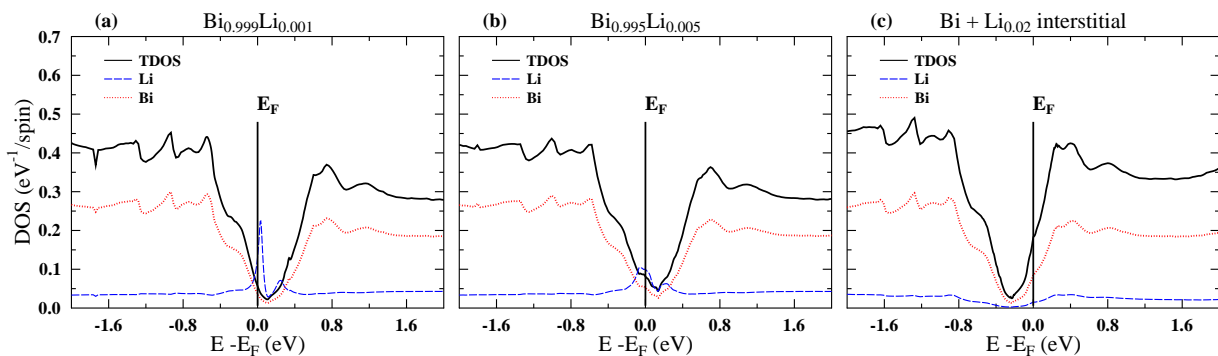
PbTeSe:Tl, oraz utrzymanie wysokiej wartości S (ponieważ m_D^* w PbTe bez rezonansu jest niższa) przy obecności podstawień na pozycji Te. Dopiero przy około 20% podstawieniu Te/S lub Te/Se zaobserwowano, że funkcja gęstości stanów w stopach zaczyna się zmieniać, przy czym pokazano, że nie jest to związane z samym zastąpieniem atomów Te atomami siarki lub selenu, ale jest to efekt ujemnego ciśnienia chemicznego – stała sieci zmniejsza się przy podstawieniach Te/S i Te/Se i to powoduje, że od pewnego etapu stan rezonansowy zaczyna się rozmywać. Powyższe obserwacje pozwoliły sformułować kilka ważnych, na ówczesnym etapie jakościowych wniosków:

- Kształt funkcji $n(E)$ jak dla elektronów swobodnych sugeruje silnie zdelokalizowany charakter stanów elektronowych, związanych z rezonansem.
- Bazując na analizie charakteru jednocząstkowych funkcji falowych, atom Tl, mimo że jest źródłem rezonansu, sam daje mały wkład do gęstości stanów w rezonansowym "pagórku" $n(E)$ (kilkanaście procent), a większość wkładu pochodzi od elektronów Pb i Te (matrycy). Zatem efekt rezonansu w większym stopniu polega tu na zaburzeniu *oryginalnych* Blochowskich stanów elektronowych kryształu PbTe, niż na wprowadzeniu *nowych, lokalnych* stanów ściśle związanych z atomami domieszki.
- Aby efekt rezonansu był korzystny dla materiału termoelektrycznego, konieczne jest zapewnienie odpowiedniego balansu pomiędzy lokalizacją, a delokalizacją stanów elektronowych wokół atomów domieszki. Zbyt duża delokalizacja stanów domieszkowych, indukowana tutaj ciśnieniem chemicznym, powoduje „rozmywanie” rezonansu i spadek jego efektywności. Z kolei zbyt duża lokalizacja stanów elektronowych mogła by dać ostre maksimum gęstości stanów elektronowych (i dużą wartość termosily), ale jednocześnie mogła by prowadzić do zbytniego spadku przewodnictwa elektrycznego, wykluczając materiał z zastosowań.

W kolejnych pracach wnioski te zyskiwać będą coraz lepsze ugruntowanie na bazie obliczeń teoretycznych.

[H2] C.M. Orovets, A.M. Chamoire, H. Jin, B. Wiendlocha, J.P. Heremans, "Lithium as an Interstitial Donor in Bismuth and Bismuth-Antimony Alloys", *Journal of Electronic Materials* **41**, 1648 (2012).

Praca ta była częścią wspomnianego już projektu *Cryogenic Peltier Cooling* poszukiwania domieszek rezonansowych dla półmetalicznego bizmutu (Bi) oraz półprzewodzącego stopu bizmut-antymon



Rysunek 3: Obliczona gęstość stanów dla bizmutu domieszkowanego litem, (a-b) dla przypadku, gdy Li podstawia Bi, możliwe jest powstanie stanu rezonansowego; (c) dla przypadku, gdy Li lokuje się w pozycji międzywęzłowej, zachowuje się jak jednoelektronowy donator, jedynie przesuwając poziom Fermiego.

(Bi-Sb), ze względu na bardzo dobre własności termoelektryczne Bi-Sb w niskich temperaturach. W pracy tej badano własności elektronowe i termoelektryczne w/w układów po domieszkowaniu atomami litu (Li). Obliczenia struktury elektronowej pokazały, że atom litu może prowadzić do powstania stanu rezonansowego w Bi oraz Bi-Sb, ponieważ zostało zaobserwowane wąskie maksimum w gęstości stanów elektronowych domieszki Li w Bi, charakterystyczne dla stanu rezonansowego. Sytuacja taka będzie miała miejsce jedynie, gdy atomy Li będą obsadzały pozycje krystalograficzne Bi/Sb w komórce elementarnej. W przypadku, gdyby atomy Li lokowały się w lukach międzywęzłowych, prognozowano, że będą zachowywały się jak regularne donory jednoelektronowe. Pomiary transportowe, przeprowadzone na zsyntetyzowanych próbkach Bi:Li oraz Bi-Sb:Li pokazały, że układy zachowują się typowo jak Bi/Bi-Sb silnie domieszkowane elektronowo, co zgodne jest z obliczeniami dla międzywęzłowego lokowania domieszki Li w Bi i Bi-Sb. Pozwoliło to sklasyfikować Li jako międzywęzłowy donor w układzie Bi i stopie Bi-Sb.

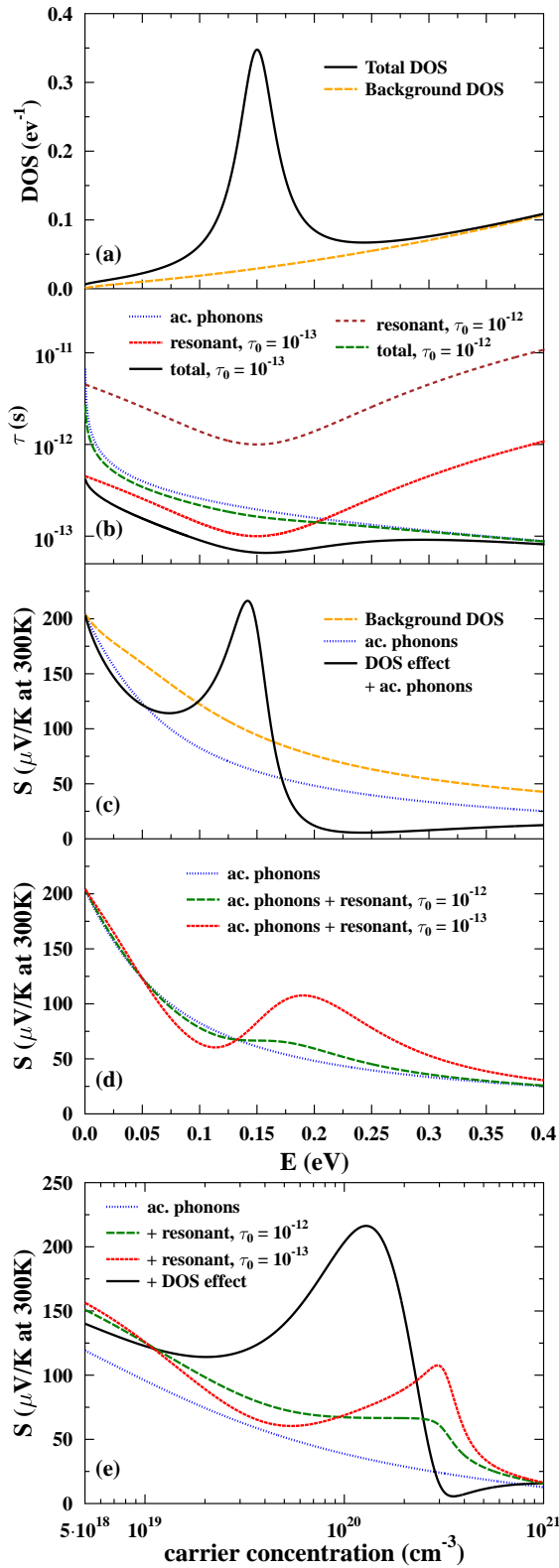
[H3] J. P. Heremans, B. Wiendlocha and A. M. Chamoire "Resonant levels in bulk thermoelectric semiconductors" *Energy & Environmental Science* **5**, 5510 (2012).

Publikacja ta jest w części publikacją przeglądową, omawiającą doświadczalnie zaobserwowane (w ówczesnym czasie) stany rezonansowe na domieszkach w półprzewodnikach. Natomiast poza częścią przeglądową, zawiera oryginalną i nie opublikowaną wcześniej, modelową analizę teoretyczną wpływu stanu rezonansowego na termosilę, którą przygotowałem na potrzeby tego artykułu.

W pracy pokazano po raz pierwszy, przy pomocy uproszczonego modelu teoretycznego, w jaki sposób podbicie gęstości stanów poprzez stan rezonansowy może prowadzić do podniesienia termosily (szczegóły w publikacji). Pokazano przede wszystkim, że pik w gęstości stanów elektronowych może prowadzić do podbicia termosily, co obrazuje Rys. 4. Podniesienie S przez podbicie DOS jest możliwe zarówno w niskich, jak i w wysokich temperaturach, natomiast tzw. rozpraszanie rezonansowe, na którym skupiały się wcześniejsze badania nad układami z domieszkami rezonansowymi, w przypadku półprzewodników istotne jest głównie w niskich temperaturach, gdzie również może prowadzić do podbicia termosily. W wysokich temperaturach jednakże (w praktyce już w pobliżu temperatur pokojowych), na skutek dominacji rozpraszania elektron-fonon, rozpraszanie rezonansowe przestaje być dominujące dla własności termoelektrycznych. Kluczowe jest, aby pik w gęstości stanów nie pochodził od dodatkowego pasma domieszkowego, ale był efektem modyfikacji oryginalnego pasma walencyjnego w materiale. Na ówczesnym etapie prac nie było jeszcze pewne, czy taka sytuacja zachodzi w rzeczywistości i dopiero dalsze moje prace [H4], [H6], [H5] i [H8] pokazały jak ten problem rozstrzygnąć i potwierdziły, że w PbTe:Tl pasmo domieszkowe nie powstaje.

Ponadto, na potrzeby tej pracy przeprowadziłem nową analizę swoich wyników obliczeń struktury elektronowej dla półprzewodnika PbTe domieszkowanego talem oraz wykonałem przybliżone obliczenia termosily w oparciu o gęstość stanów i przy uwzględnieniu poprawki na rozpraszanie elektron-fonon (szczegóły w publikacji). Nadspodziewanie dobrze, obliczenia dla $Tl_{0.02}Pb_{0.98}Te$ okazały się być ilościowo zgodne z pomiarami, dowodząc pozytywnej roli rezonansu dla własności termoelektrycznych i prowadząc do podniesienia S . Było to pierwsze ilościowe potwierdzenie podbicia termosily przez stan rezonansowy na podstawie obliczeń *ab initio*. Uproszczone, ponieważ opierało się o przybliżony wzór na termosilę (rozwiniecie Sommerfelda 2 rzędu) oraz o gęstość stanów elektronowych, a nie o funkcję transportu. Obliczenia te również nie uwzględniają efektów rozpraszania na rezonansie. Te ograniczenia udało się usunąć dopiero w późniejszej pracy [H12], gdzie uporano się również z problemem koncentracji nośników w materiale, o czy szerzej będzie napisane przy opisie pracy [H12].

W omawianej pracy [H3] przedstawiono również pierwsze wyniki obliczeń gęstości stanów dla



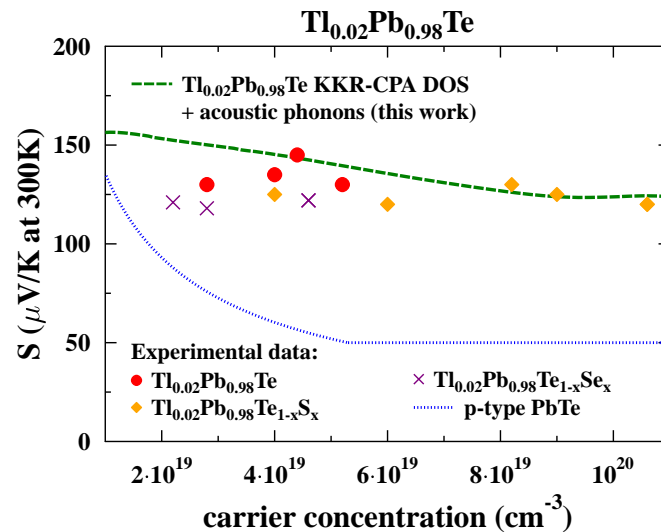
Rysunek 4: Schematyczne przedstawienie wpływu podbicia gęstości stanów (DOS) i wpływu rozpraszania rezonansowego na termosiłę w $T = 300$ K. (a) DOS "tła" (tzn. dla kryształu bez domieszki rezonansowej, kolor pomarańczowy) i całkowity DOS po dodaniu dystorsji gęstości stanów w postaci Lorentzianu (czarny). Przyjęto, że całkowity DOS pochodzi od pojedynczego, zaburzonego pasma. (b) Czas relaksacji dla rozpraszania elektronów przez fonony akustyczne (niebieski), rozpraszanie rezonansowe z $\tau_0 = 10^{-12}$ s (brązowy) i $\tau_0 = 10^{-13}$ s (czerwony) oraz całkowity czas dla tych przypadków. (c) Termosiła dla 300 K dla DOSu "tła" (pomarańczowy), po uwzględnieniu rozpraszania na fononach akustycznych (niebieski) i po uwzględnieniu rezonansowego podbicia DOS + fononów akustycznych. (d) Termosiła dla stanów "tła" w $T = 300$ K z rozpraszaniem na fononach akustycznych (niebieski) i jej modyfikacja ze względu na rezonansowe rozpraszanie z $\tau_0 = 10^{-13}$ s (czerwony) i $\tau_0 = 10^{-12}$ s (zielony). (e) Porównanie termosiły dla $T = 300$ K w zależności od koncentracji nośników dla: kryształu bez domieszki rezonansowej (DOS "tła") z rozpraszaniem na fononach akustycznych (niebieski) i jej modyfikacje poprzez rozpraszanie rezonansowe oraz podbicie gęstości stanów. We wszystkich przypadkach podbicie gęstości stanów DOS daje najwyższy wzrost S w szerokim zakresie energii i koncentracji nośników. Rysunek zaczerpnięty z [H3].

materiału kontrastującego z PbTe:Ti, a mianowicie dla PbTe domieszkowanego tytanem (Ti). Tytan również wykazuje cechy domieszki rezonansowej [19], natomiast nie stwierdzono w pomiarach żadnego wpływu obecności Ti na termosiłę układu [19]. Wykonana w pracy analiza parcjalnych gęstości stanów wykazała istotne różnice pomiędzy stanami rezonansowymi talu i tytanu, wspierając wze-

śnieszniejsze wnioski zamieszczone w dyskusji w pracy [H1]. Stan rezonansowy indukowany przez atomy talu powstaje na stanach o symetrii s (orbitalny moment pędu $l = 0$). Przy 2% koncentracji talu w PbTe stany rezonansowe hybrydują ze stanami elektronowymi kryształu PbTe i w efekcie końcowym gęstość stanów elektronowych przy poziomie Fermiego składa się głównie ze stanów typu p ($l = 1$) atomów telluru i ołowiu, z tylko około 10% wkładem od stanów rezonansowych talu. To pokazuje znaczny stopień hybrydyzacji, sugerując delokalizację stanów elektronowych w PbTe:Tl. Natomiast w PbTe domieszkowanym tytanem sytuacja jest zupełnie inna, stan rezonansowy powstaje na stanach 3d ($l = 2$) tytanu, które dominują w gęstości stanów elektronowych domieszkowanego układu (wkład rzędu 50%). Dodatkowo dla stanów 3d, mających większą tendencję do lokalizacji, zachodzi podejrzenie, że mogą formować niezależne pasmo domieszkowe, bardzo wąskie (o małej dyspersji), co pociąga za sobą dużą gęstość stanów ale i małe przewodnictwo (duża masa efektywna). W takim przypadku całkowita termosila materiału S jest średnią ważoną termosil oryginalnego pasma materiału matrycy S_m (PbTe) i pasma domieszkowego S_r (Ti), gdzie wagami są przewodnictwa elektronowe pasm:

$$S = \frac{\sigma_m S_m + \sigma_r S_r}{\sigma_m + \sigma_r}. \quad (5)$$

Gdy $\sigma_r \ll \sigma_m$, średnia ważona daje $S \simeq S_m$, i brak jest pozytywnego wpływu domieszki na termosilę materiału. Taki właśnie wynik zaobserwowano w pomiarach dla PbTe:Ti – termosila materiału nie różniła się znacząco, od PbTe domieszkowanego innymi domieszkami typu n . Analiza na podstawie gęstości stanów, sugerująca słabą hybrydyzację stanów domieszki ze stanami matrycy PbTe sugeruje właśnie scenariusz formowania wąskiego pasma domieszkowego w PbTe:Ti, co wyjaśnia brak wpływu stanów rezonansowych na termosilę w PbTe typu n . Powyższa analiza pozwoliła na sformułowanie kolejnego kryterium, jakim należałoby się kierować przy poszukiwaniu potencjalnych „przydatnych” domieszek rezonansowych dla materiału TE – stany elektronowe formujące rezonans powinny mieć symetrię taką, jak stany elektronowe matrycy. To znaczy w typowych półprzewodnikach należy szukać rezonansów na stanach typu s lub p (o orbitalnych liczbach kwantowych $l = 0$ lub 1), co odróżnia



Rysunek 5: Termosila w PbTe domieszkowanym 2% Tl, obliczona przy użyciu gęstości stanów, uzyskanej metodą KKR-CPA, oraz biorąc pod uwagę poprawkę na rozpraszanie na fononach akustycznych (zielona linia). Punkty pokazują dane doświadczalne z prac [5] oraz [H1]. Linia niebieska pokazuje referencyjną termosilę PbTe w funkcji koncentracji nośników dla materiału bez domieszek rezonansowych.

je od znanych układów metalicznych, gdzie istotne dla własności termoelektrycznych są rezonanse od stanów d ($l = 2$).

Analiza, bazująca na gęstości stanów, nie stanowi jeszcze ostatecznego dowodu przedstawianych tutaj hipotez formowania (lub nie formowania) pasm domieszkowych i tendencji do hybrydyzacji, dlatego tematyka ta, na przykładzie wspomnianych tutaj PbTe:Tl i PbTe:Ti, była przedmiotem dalszych prac, tzn. [H4] i [H5], a rezultaty tych prac bezpośrednio porównano w krótkiej, przeglądowej pracy [H8], które będą opisanie w dalszej części Autoreferatu.

[H4] B. Wiendlocha, "Fermi surface and electron dispersion of PbTe doped with resonant Tl impurity from KKR-CPA calculations", *Physical Review B* **88**, 205205 (2013).

Ponieważ obliczenia gęstości stanów elektronowych nie pozwalają na bezpośrednie zbadanie w jaki sposób domieszka modyfikuje pasma elektronowe w materiale, należało rozszerzyć badania na modyfikację elektronowych relacji dyspersji. Trudność polegała na tym, że w materiale domieszkowanym pojawia się nieporządek chemiczny, tzn. przestaje być słuszne twierdzenie Blocha, i w ogólności pasma elektronowe przestają być dobrze zdefiniowane. W metodzie KKR-CPA, zaburzenie symetrii translacyjnej jest "usuwane" poprzez przybliżenie potencjału koherentnego (CPA), dzięki któremu nieuporządkowany chemicznie stop jest reprezentowany przez uporządkowany ośrodek, złożony z "efektywnych" centrów rozpraszających, opisywanych przez samouzgodnione, efektywne funkcje Greena [13, 14, 17]. Pozwala to prowadzić obliczenia w pojedynczej komórce elementarnej materiału, bez konieczności stosowania metody superkomórek. Dzięki znajomości funkcji Greena, możliwe jest bezpośrednie wyznaczenie gęstości stanów elektronowych (całka z funkcji Greena), natomiast pozostaje problem jak zmieniają się pasma elektronowe.

Aby to zbadać, wyznacza się bardziej ogólną wielkość, którą jest Blochowska funkcja spektralna $A^B(\mathbf{k}, E)$ (Bloch spectral function, BSF), która jest związana z efektywną funkcją Greena układu [17, 20, 21]:

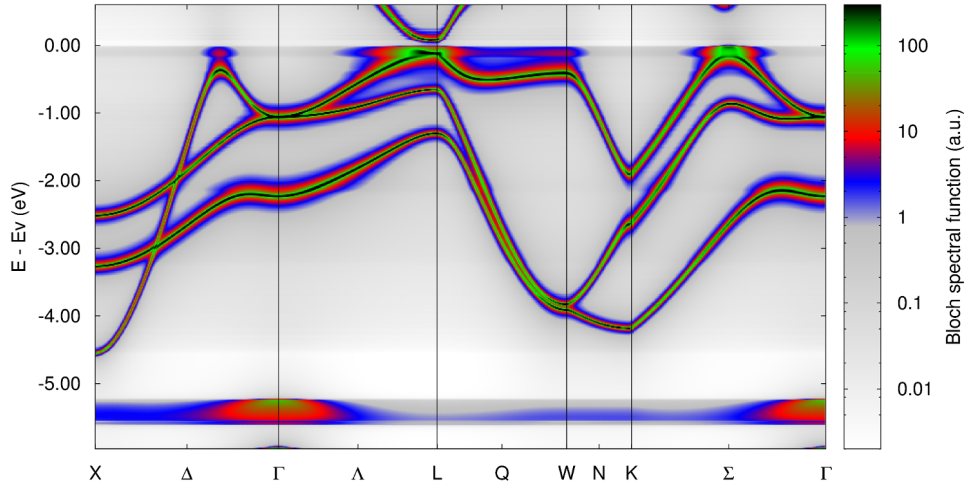
$$A^B(\mathbf{k}, E) = -\frac{1}{\pi N} \sum_{i,j} e^{i\mathbf{k}(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j)} \times \text{Im Tr} \int_{\Omega} d^3r \langle G(\mathbf{r} + \mathbf{R}_i, \mathbf{r} + \mathbf{R}_j) \rangle$$

gdzie i, j są wskaźnikami pozycji w sieci, a Ω jest objętością komórki elementarnej. Ponieważ część urojona funkcji Greena jest powiązana z gęstością stanów elektronowych, można pokazać, że $A^B(\mathbf{k}, E)$ jest gęstością stanów w funkcji \mathbf{k} , dając całkowitą gęstość stanów po wycalkowaniu: [20, 21]

$$n(E) = \frac{1}{\Omega_{BZ}} \int_{BZ} d^3k A^B(\mathbf{k}, E). \quad (6)$$

Dla ośrodka uporządkowanego, BSF w wybranym punkcie \mathbf{k} jest deltą Diraca $\delta(E - E_{\nu, \mathbf{k}})$, równą zero wszędzie poza punktami (\mathbf{k}, E) , gdzie elektron w paśmie ν ma wartość własną energii $E_{\nu, \mathbf{k}}$. Całka po pojedynczej BSF po energii jest równa jeden – każdy stan $|\mathbf{k}\rangle$ jest obsadzony przez jeden elektron (lub dwa, ze względu na degenerację spinową w układzie niemagnetycznym). W takim przypadku, zbiór BSF wzdłuż wybranej ścieżki \mathbf{k} definiuje relację dyspersji, z pikami $\delta(E - E_{\nu, \mathbf{k}})$ pokazującymi położenie idealnie ostrych pasm $E_{\nu}(\mathbf{k})$, dla których czas życia elektronu w danym stanie jest nieskończony, ze względu na brak rozpraszania. Natomiast w przypadku ośrodka z nieporządkiem podstawieniowym (stopu), elektrony są rozpraszane, więc funkcja spektralna się poszerza, prowadząc do rozmycia pasm elektronowych i skracając czas życia stanów elektronowych. Typowo, na skutek rozmycia funkcji δ , BSF dla pojedynczego punktu \mathbf{k} przyjmuje kształt funkcji Lorentza [22, 6, 23]

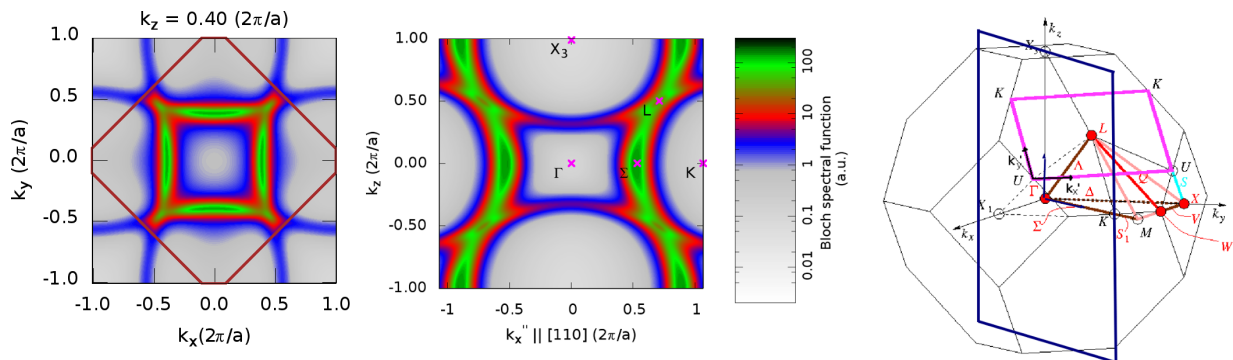
$$A^B(\mathbf{k}, E) = L(E) = \frac{1}{\pi} \frac{\frac{1}{2}\Delta}{(E - E_0)^2 + (\frac{1}{2}\Delta)^2}, \quad (7)$$



Rysunek 6: Funkcje spektralne PbTe z 2% domieszki Tl, wyrysowane w skali logarytmicznej wzdłuż kierunków wysokiej symetrii. Wartość BSF jest reprezentowana przez kolor. Przy krawędzi pasma walencyjnego nie powstaje pasmo domieszkowe, natomiast tendencję do formowania takiego pasma wykazuje głębszy stan domieszkowy, ulokowany ok -5.5 eV poniżej krawędzi pasma. Stan rezonansowy powoduje rozmycie pasma walencyjnego przy jego krawędzi.

gdzie Δ jest szerokością połówkową (FWHM) funkcji, opisującą szerokość rozmytego pasma, a E_0 jest pozycją maksimum (środkiem piku) lorentzianu, który definiuje środek pasma. Czas życia stanu elektronowego może zostać wówczas obliczony jako $\tau = \hbar/\Delta$. Co ważne, w przypadku obecności silnie rozpraszających domieszek (z jakim mamy do czynienia w przypadku domieszek rezonansowych), funkcje spektralne stają się bardzo szerokie i odbiegają kształtem od funkcji Lorentza, przez co może być trudne nawet wskazanie środka pasma, jak przedstawione będzie poniżej.

W pracy [H4] zastosowano opisany pokrótce formalizm funkcji spektralnych do zbadania wpływu domieszki Tl na pasma elektronowe i powierzchnię Fermiego w PbTe. Był to pierwszy przykład zastosowania tego formalizmu, oryginalnie rozwiniętego do badania stopów metalicznych, dla przypadku domieszkowanego półprzewodnika. Wyniki dowiodły po raz pierwszy, że Tl nie prowadzi do powstania lokalnego pasma domieszkowego przy krawędzi pasma walencyjnego, co wcześniej podejrzewaliśmy na podstawie analizy DOS, ale nie mając bezpośredniego potwierdzenia. Problem ten był o tyle ważny,



Rysunek 7: Przekroje przez rozmyte powierzchnie Fermiego w PbTe domieszkowanym 2% Tl. Widoczne pojawiające się "chmury" stanów elektronowych wypełniających tuby powierzchni Fermiego, biegnące od punktów L do Σ . Rysunek z lewej jest przekrojem przez strefę Brillouina płaszczyzną xy , na wysokości $k_z = 0.40 (2\pi/a)$, środkowy rysunek to przekrój płaszczyzną równoległą do kierunku $[110]$, zaznaczoną jako granatowy prostokąt na rysunku strefy Brillouina.

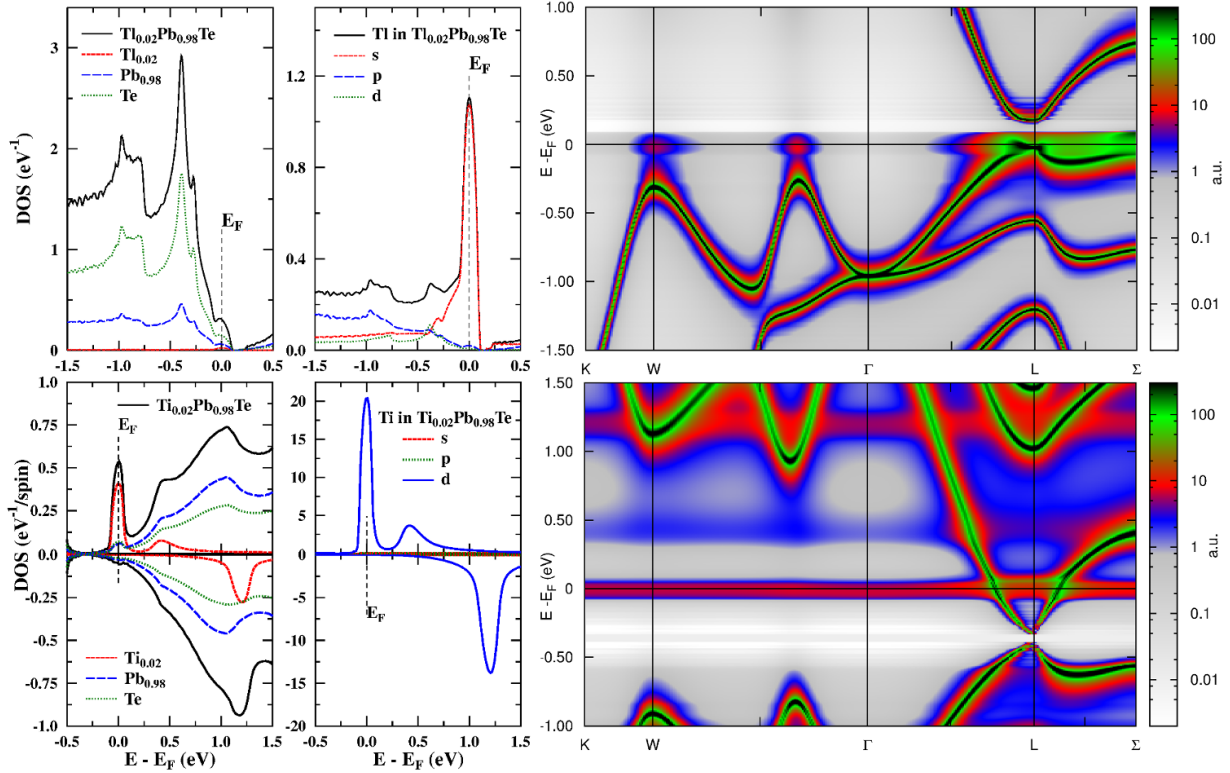
że argumenty wysuwane przez badaczy sceptycznie nastawionych do idei rezonansowego podniesienia termosili, opierały się głównie na argumentacji tworzenia wąskiego pasma domieszkowego i w rezultacie usuwania wpływu rezonansu na termosilę, poprzez średniowanie termosil wg równania (5). Tym bardziej, że wcześniejsze prace [24] z obliczeniami na bazie superkomórek wprost sugerowały, że w PbTe:Tl powstają pasma domieszkowe.

Obliczenia KKR-CPA pokazały inny efekt – poprzez swój rezonansowy charakter, domieszka Tl prowadzi do bardzo silnego rozmycia najwyższego pasma walencyjnego w PbTe. Rozmycie to, widoczne jako znaczne poszerzenie funkcji spektralnych, jest na tyle silne, że można stwierdzić iż dobrze zdefiniowane pasmo walencyjne w PbTe przestaje istnieć (będzie to szczególnie dobrze widoczne na Rys. 19, omawianym przy okazji pracy [H12]). W efekcie, powierzchnia Fermiego PbTe:Tl zbudowana jest z cylindrów, które są „wypełnione” dodatkowymi stanami elektronowymi, w porównaniu do analogicznej struktury czystego PbTe. Wykresy funkcji spektralnych oraz przykładowy przekrój przez rozmyte ”powierzchnie Fermiego” przedstawiono na Rys. 6 i 7, więcej w pracy [H4].

Jak pokazała analiza wkładów do funkcji spektralnych, dodatkowe stany elektronowe, pojawiające się wokół oryginalnego pasma walencyjnego, są silnie zhybrydyzowanymi stanami z najwyższym wkładem od atomów Te, co potwierdza, że stany rezonansowe Tl działają jako swego rodzaju katalizator, przesuwający stany elektronowe spod energii Fermiego w kierunku krawędzi pasma, gdzie mogą dawać wkład do zjawisk transportowych. Pozwala to na zaproponowanie nowej interpretacji wpływu rezonansu na termosilę: dodatkowe stany elektronowe wpływają na własności transportowe układu, w sposób analogiczny do efektu zwiększenia degeneracji pasm (efekt analogiczny do tzw. konwergencji pasm), który jest uznanym czynnikiem podnoszącym termosilę materiału. Rysunki funkcji spektralnych z tej pracy zostały wyróżnione poprzez prezentację w rubryce *Kaleidoscope* na stronie głównej Physical Review B.

[H5] B. Wiendlocha, ”Localization and magnetism of the resonant impurity states in Ti doped PbTe”, Applied Physics Letters **105**, 133901 (2014).

Interesujące rezultaty zastosowania formalizmu Blochowskich funkcji spektralnych do analizy problemu domieszek rezonansowych i powstawania pasm domieszkowych, uzyskane w pracy [H4], skłoniły mnie do zastosowania tych metod do innych przypadków. Kolejnym przeanalizowanym przykładem był PbTe domieszkowany tytanem, który posłużył we wcześniejszej pracy [H3] jako kontrprzykład układu zawierającego domieszkę rezonansową, nie mającą jednak wpływu na termosilę materiału. W pracy [H5] zostały wykonane obliczenia KKR-CPA gęstości stanów, momentów magnetycznych, oraz Blochowskich funkcji spektralnych dla PbTe z 2% domieszką Ti. Potwierdzone zostały wcześniejsze rezultaty moich obliczeń gęstości stanów elektronowych, z bardzo wąskim, rezonansowym pikiem DOS, pokazującym rezonansowy charakter domieszki Ti. Pik DOS jest na tyle wysoki, że na atomach Ti pojawia się moment magnetyczny, równy około $1.6 \mu_B$. Wyniki obliczeń funkcji spektralnych potwierdziły wcześniejsze przypuszczenia, że stany rezonansowe Ti mają tendencję do lokalizacji, gdyż funkcja spektralna związana z nimi nie wykazuje dyspersji w funkcji wektora falowego \mathbf{k} . Na Rys. 8 widać to w postaci formowania wąskich ”pasm domieszkowych”, związanych z rozszczepionymi stanami $3d - e_g$ i $3d - t_{2g}$ domieszki tytanowej. Takie płaskie pasma opisują stany silnie zlokalizowane, gdyż ich masa efektywna m^* będzie bardzo duża, ze względu na brak krzywizny pasma. Zatem w tym przypadku sprawdza się scenariusz formowania wąskiego pasma domieszkowego, przez co termosila ”nie widzi” efektu rezonansu, ze względu na tendencję do lokalizacji stanów domieszkowych. Przykład ten kontrastuje z przypadkiem PbTe:Tl, gdzie funkcje spektralne przewidują delokalizację i hybrydyzację stanów rezonansowych. Funkcje spektralne dla obu tych układów są zestawione na Rys. 8, pochodzącym z



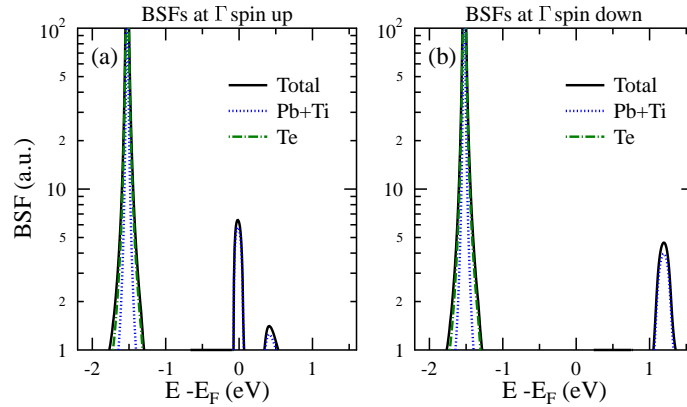
Rysunek 8: Kontrast pomiędzy funkcjami spektralnymi i gęstościami stanów PbTe z 2% domieszki Tl (górný panel) i Ti (dolny panel). Stany elektronowe, związane z rezonansem na Ti, przypominają płaskie, wąskie pasma domieszkowe, czego nie obserwujemy dla Tl. Rysunek pochodzi z przeglądowej pracy [H8], natomiast oryginalne wyniki uzyskano w pracach [H4] i [H5].

pracy [H8], która omawia m.in. wyniki publikacji [H4] i [H5]. Z kolei Rys. 9 przedstawia funkcje spektralne w punkcie $\mathbf{k} = (0, 0, 0)$ (punkt Γ), gdzie wyrysowano również wkłady do BSF od poszczególnych pozycji krystalograficznych, tzn. (4a), obsadzonej przez Pb i Ti, oraz (4b), obsadzonej przez Te. Widać, że oryginalne pasmo PbTe poniżej E_F pochodzi od zhybrydowanych stanów z obu pozycji (wkłady od Pb i Te), natomiast stany pojawiające się powyżej E_F , związane z rezonansem, pochodzą będą od niezhybrydowanych stanów Ti, ponieważ w punkcie Γ w tym zakresie energii nie ma pasma w PbTe (stąd wkład jest głównie od Ti).

Wyniki te potwierdziły, że aby stan rezonansowy mógł skutecznie poprawiać własności transportowe termoelektryka, konieczna jest hybrydyzacja stanów rezonansowych ze stanami elektronowymi materiału domieszkowanego, oraz nie może dochodzić do formowania wąskich pasm domieszkowych. Jakościowe wyjaśnienie różnic pomiędzy PbTe:Tl a PbTe:Ti pokazało również, że technika Blochowskich funkcji spektralnych może być z powodzeniem stosowana w celu zbadania tendencji do lokalizacji stanów domieszek oraz formowania pasm domieszkowych w półprzewodnikowych materiałach termoelektrycznych.

[H6] S. Kim, B. Wiendlocha, H. Jin, J. Tobola, J.P. Heremans, "Electronic structure and thermoelectric properties of p-type Ag-doped Mg_2Sn and $\text{Mg}_2\text{Sn}_{1-x}\text{Si}_x$ ($x = 0.05, 0.1$)", *Journal of Applied Physics* **116**, 153706 (2014).

Praca ta powstała w wyniku współpracy teoretyczno-doświadczalnej w ramach projektu poszukiwań nowych domieszek rezonansowych w materiałach TE, w tym przypadku w stopach na bazie Mg_2Sn

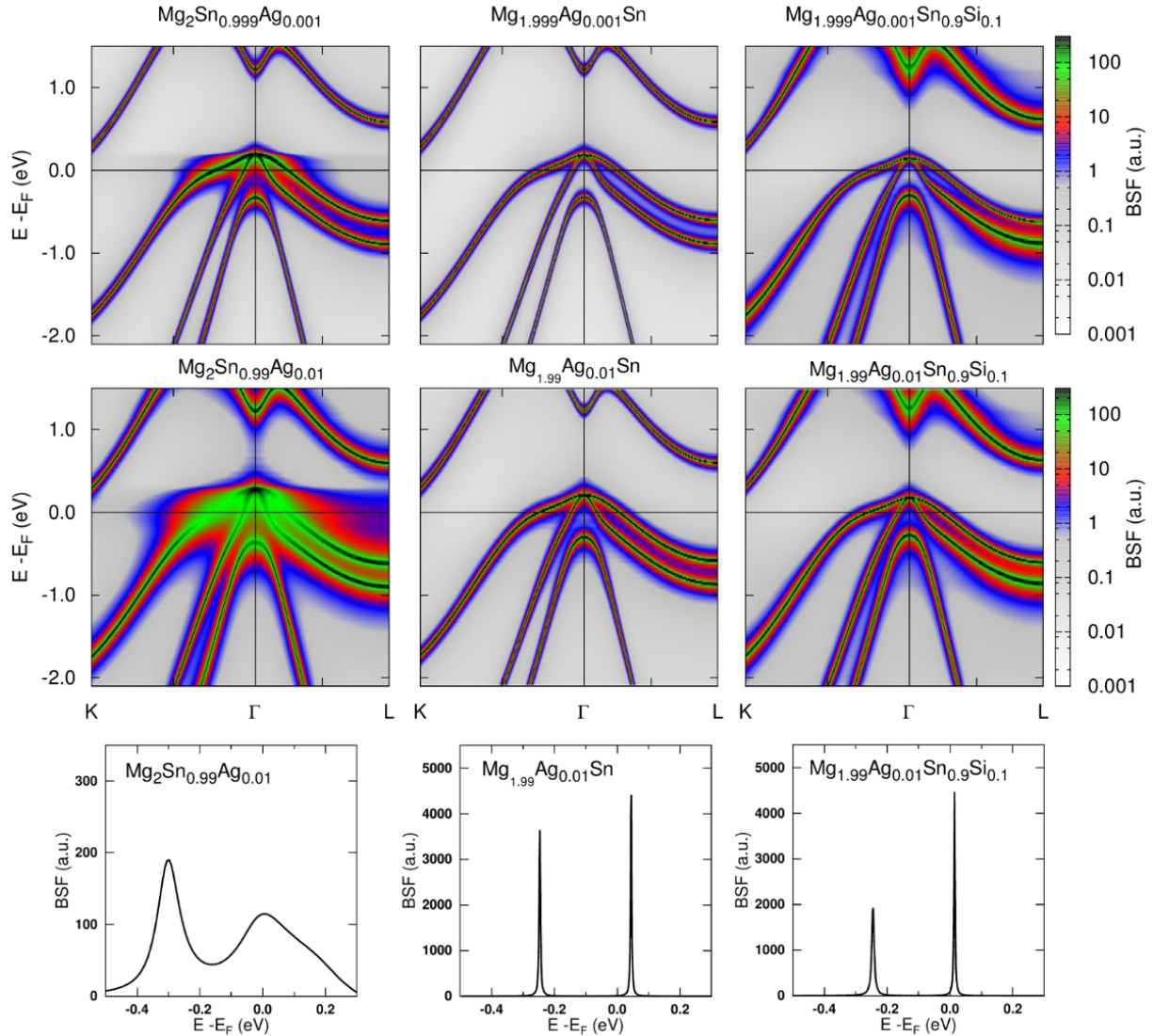


Rysunek 9: Funkcje spektralne PbTe z 2% domieszki Ti dla punktu Γ , z rozkładem na dwie pozycje krystalograficzne. Zielona linia przerywana pokazuje wkład od pozycji obsadzonej przez atomy Te, a niebieska kropkowana od pozycji obsadzonej przez Pb i Ti. Widać, że stany rezonansowe powyżej E_F pochodzą będą od niezhybrydowanych stanów Ti, ponieważ w punkcie Γ w tym zakresie energii nie ma pasma w PbTe (stąd brak też będzie znaczącego wkładu Pb).

i Mg_2Si . Wstępem do tej pracy były teoretyczne obliczenia gęstości stanów elektronowych dla wielu potencjalnych domieszek, które można by podstawić w miejsce Mg lub Sn w układzie Mg_2Sn . W rezultacie "przesiewowych" obliczeń skupiliśmy się na domieszce Ag, dla której obliczenia DOS, a następnie BSF pokazały, że w sytuacji, gdy Ag podstawia atom Sn, może prowadzić do formowania zdelokalizowanego stanu rezonansowego (tzn. nie tworzącego wąskiego pasma domieszkowego). Dodatkowo, Ag powinno być domieszką typu *p*, szczególnie poszukiwaną w układach $\text{Mg}_2(\text{Sn-Si})$. W celu weryfikacji przewidywań grupa doświadczalna z OSU zsyntetyzowała serię próbek Mg_2Sn oraz $\text{Mg}_2\text{Sn}_{1-x}\text{Si}_x$ ($x = 0.05, 0.10$) domieszkowanych Ag oraz wykonała pomiary własności transportowych. Pomiary potwierdziły akceptorowy charakter domieszki Ag, ale niestety nie wykazały rezonansowego efektu podniesienia termosiły - punkty na krzywej Pisarenko dla badanych materiałów układały się zgodnie z przewidywaniami dla klasycznych domieszek w Mg_2Sn (wykres 9 w publikacji). Aby zrozumieć przyczynę tego efektu, poszerzyłem obliczenia o możliwość lokowania się Ag na pozycji Mg, co dodatkowo sugerowały niezależne prace teoretyczne [25], oraz doświadczalne [26], gdzie w siostrzanym układzie Mg_2Si stwierdzono, że domieszka Ag może podstawiać również pozycję Mg, bądź też opuszcza pozycję Si w wyższych temperaturach. Dodatkowo specyfika syntezy w/w związków (tzn. konieczność każdorazowego dodawania nadmiaru Mg do ampul w czasie syntezy, ze względu na odparowywanie Mg) nie pozwala na intencjonalne domieszkowanie na danej pozycji krystalograficznej, poprzez sterowanie ilością materiałów użytych do syntezy. Obliczenia pokazały, że faktycznie dla przypadku domieszki Ag na pozycji Mg brak jest formowania się stanu rezonansowego, co pokazuje Rys. 10 i tłumaczy wpływ na termosiłę jedynie poprzez zmianę koncentracji nośników w stylu modelu sztywnego pasma, bez rezonansowego podbicia *S*. Pozwoliło to sklasyfikować Ag jako "regularny" akceptor w $\text{Mg}_2\text{Sn}_{1-x}\text{Si}_x$ ($x = 0.00, 0.05, 0.10$), który najpewniej podstawia atomy Mg.

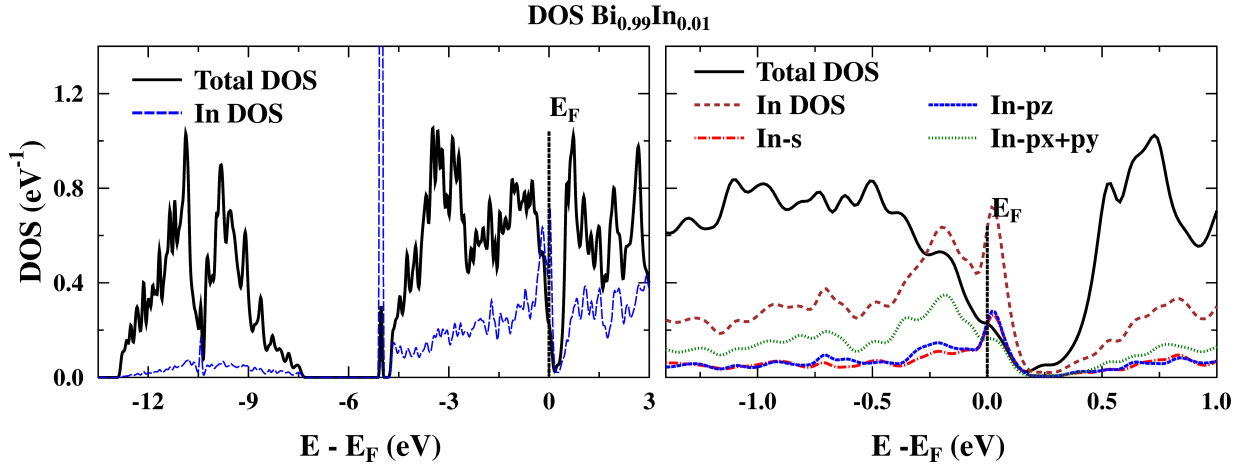
[H7] H. Jin, B. Wiendlocha and J. P. Heremans, "P-type doping of elemental bismuth with indium, gallium and tin: a novel doping mechanism in solids" *Energy & Environmental Science* **8**, 2027 (2015).

Praca ta jest kontynuacją projektu poszukiwań domieszek rezonansowych w układzie Bi i Bi-Sb dla zastosowań w kriogenicznych chłodziarkach termoelektrycznych. Dość nieoczekiwanie, zaowocowała identyfikacją nowego mechanizmu domieszkowania, poprzez tworzenie głębokiego stanu rezonanso-



Rysunek 10: Porównanie funkcji spektralnych Blocha dla 3 badanych w pracy przypadków. Gdy Ag podstawia Sn (lewa kolumna, $Mg_2Sn_{0.99}Ag_{0.01}$) wykazuje zachowanie rezonansowe, silnie rozmywając BSF. Ale dla Ag w pozycji Mg, ($Mg_{1.99}Ag_{0.01}Sn$ (środkowa kolumna) zachowuje się jak domieszka regularna, jedynie przesuwająca poziom Fermiego i nie zaburzająca funkcji spektralnych. Dodatek Si na pozycji Sn (prawa kolumna) skutkuje lekkim poszerzeniem BSF ze względu na rozpraszanie na dodatkowym nieporządku. We wszystkich przypadkach Ag zachowuje się jak domieszka typu *p*. Dolny panel pokazuje funkcje spektralne dla punktu $\mathbf{k} = (0.115, 0.115, 0.115) 2\pi/a$, gdzie widać silne zniekształcenie BSF dla stanu rezonansowego przy podstawieniu Sn/Ag, oraz słabe rozmycie BSF dla przypadku podstawienia Mg/Ag.

wego, dzięki któremu atom, izoelektronowy z podstawianym w układzie, może stać się elektrycznie obojętnym akceptorem (mimo, że stwierdzenie to wydaje się być wewnętrznie sprzeczne). Dzięki takiemu nietypowemu mechanizmowi domieszkowania, możliwe jest uniknięcie rozpraszania nośników na zjonizowanych atomach domieszek, gdyż domieszka jest elektrycznie obojętna w stosunku do podstawianych atomów. Publikacja jest bardzo obszerna, zawiera część doświadczalną i teoretyczną, gdzie obliczenia prowadzono dwoma, komplementarnymi metodami, aby wzajemnie zweryfikować rezultaty, dlatego tutaj zostaną przytoczone tylko najważniejsze wyniki. W przypadku tej pracy, początek badań stanowiły przesiewowe badania eksperymentalne (grupa z OSU), gdzie na serii polikrystalicznych próbek Bi, zawierającej różne atomy domieszek, przeprowadzono wstępne pomiary transportowe.



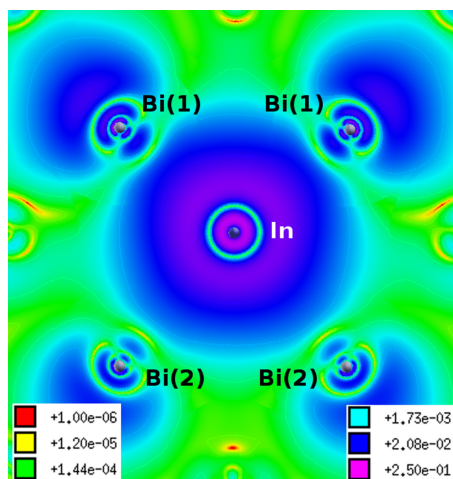
Rysunek 11: Obliczona gęstość stanów elektronowych dla $\text{Bi}_{0.99}\text{In}_{0.01}$. Widoczne pojawianie się odseparowanego piku DOS poniżej bloku stanów walencyjnych, w okolicy -5 eV. Przy E_F domieszka In nie wpływa mocno na gęstość stanów układu.

Układ z domieszką indu (In) wydał się najciekawszy do dalszych, dokładnych badań, już na próbkach monokrystalicznych. Poza ciekawymi własnościami transportowymi, tym, co przykuło naszą uwagę, było akceptorowe zachowanie indu, który jest atomem trójwartościowym, tak samo jak bizmut. Powinien być zatem domieszką elektrycznie obojętną, a pomiary efektu Halla oraz Shubnikova-de Haasa wyraźnie pokazały wzrost koncentracji dziur przy podstawianiu In. Wykonane przeze mnie obliczenia teoretyczne pokazały, że In nie tworzy stanów rezonansowych przy energii Fermiego w Bi, natomiast tworzy głęboki stan rezonansowy (tzw. HDS, *hyper-deep state*) przy energii około -5 eV, co pokazuje Rys. 11. Podobny stan powstaje w PbTe:Tl (i kilku innych materiałach ze stanami rezonansowymi), ale zawsze w połączeniu z rezonansem przy E_F . Tutaj, w Bi:In , w okolicy E_F , zachowanie In tylko nieznacznie odbiega od regularnego przesuwania E_F , jak dla tradycyjnej domieszki akceptorowej, nie wychodząc znacząco poza model sztywnego pasma.

Analiza gęstości ładunku wokół atomu In, związanego z pikiem HDS, pokazała, że stan ten jest związanym stanem, tworzącym się pomiędzy jednym elektronem 5s In oraz 1 elektronem 6p Bi, który pochodzi w 1/6 od każdego z 6 atomów Bi, sąsiadujących z In¹. Widać to na rysunku 12 gęstości ładunkowej dla płaszczyzny zawierającej 4 z 6 sąsiadów In (płaszczyzna pokazana na Rys. S3 w suplemencie do publikacji). Zatem ten lokalny stan związany "wyciąga" jeden elektron Bi z pasma walencyjnego, wiążąc również jeden elektron In. Efektywnie, oryginalnie trójwartościowy atom In, po podstawieniu za Bi, powoduje związanie dwóch elektronów, skutkując pojawieniem się dwóch dziur w paśmie walencyjnym. Tłumaczy to akceptorowe zachowanie In w Bi,² stanowiąc nowy sposób domieszkowania materiału – nie poprzez wprowadzenie elektrycznie aktywnej domieszki, mającej inną liczbę elektronów walencyjnych, ale poprzez utworzenie głęboko zlokalizowanego stanu rezonansowego, deaktywującego część elektronów w układzie. Taki mechanizm domieszkowania Bi:In wiąże się z jedną, bardzo korzystną cechą, a mianowicie brakiem rozpraszania nośników na zjonizowanych atomach domieszki. Skoro In i Bi mają tyle samo elektronów walencyjnych, to z punktu widzenia nośników ładunku w układzie, atomy In pozostają elektrycznie obojętne. Efekt ten można doświad-

¹W romboedrycznej komórce bizmutu, podstawiony atom In ma 3 najbliższych i 3 następnych najbliższych sąsiadów w postaci atomów Bi, NN są odlegli o 3.06 Å, a NNN o 3.46 Å od In, odpowiednio. Liczby te uwzględniają relaksację sieci wokół atomu domieszki, badaną w opisywanej pracy.

²Doświadczalnie zmierzona efektywność domieszkowania nie była tak duża, co tłumaczyliśmy częściową kompensacją poprzez międzywęzłowe domieszki In.



Rysunek 12: Gęstość ładunkowa wokół atomu In (skala logarytmiczna, jednostki $(e/\text{Å}^3)$), związana ze stanami formującymi HDS przy energii -5 eV. Atomy Bi(1) i Bi(2) to najbliżsi i następni najbliżsi sąsiedzi In. Widać wiązanie pomiędzy stanami $5s$ In i $6p$ Bi.

czalnie uchwycić analizując temperaturowe zależności przewodnictwa i termosily w materiale. Analiza taka została przeprowadzona i potwierdzono występowanie rozpraszania na neutralnych domieszkach, co stanowi niezależne potwierdzenie słuszności proponowanego mechanizmu transferu ładunku i domieszkania. Taki typ rozpraszania jest szczególnie korzystny dla materiałów termoelektrycznych, ponieważ po pierwsze nie powoduje takiej redukcji ruchliwości nośników, jak rozpraszanie na centrach zjonizowanych, a po drugie, powoduje podniesienie termosily w stosunku do najczęstszego przypadku z rozpraszaniem na fononach akustycznych.

Aby upewnić się co do prawdziwości naszych hipotez, wykonano analogiczne obliczenia i pomiary dla Bi domieszkowanego Ga (izoelektronowy z In), oraz domieszkowanego Sn (jeden elektron walencyjny więcej od In). Dla Ga, zgodnie z oczekiwaniami, zarówno obliczenia, jak i pomiary, wykazały identyczne efekty "neutralnego akceptora", z formowaniem głębokiego stanu rezonansowego, jakie zaobserwowaliśmy dla In. Dość nieoczekiwane rezultaty pojawiły się w przypadku Sn, która była uważana przez dziesięciolecia za typową domieszkę jedno-dziurową w Bi (co ciekawe, dotąd brak było obliczeń teoretycznych dla domieszkowanego Bi). Okazało się, że mechanizm akceptorowego zachowania Sn w Bi również bazuje na tworzeniu lokalnego, związanego stanu HDS pomiędzy jednym elektronem $5s$ Sn i jednym elektronem $6p$ Bi, przy jednoczesnym idealnym działaniu domieszkowego typu sztywnego pasma przy poziomie Fermiego (rys. 5 w publikacji). Ponieważ Sn ma jeden elektron walencyjny więcej niż In, to zachowuje się właśnie jak jedno-dziurowy akceptor, w idealnej zgodności z doświadczeniem (nie występuje tu problem niskiej efektywności domieszki, który tłumaczyliśmy dla In obecnością atomów międzywęzłowych). Natomiast różnica w liczbie elektronów walencyjnych (4 w Sn, 3 w Bi) powoduje, że dla Bi:Sn nie zaobserwowano rozpraszania na neutralnych domieszkach.

[H8] B. Wiendlocha, K. Kutorasiński, S. Kaprzyk, J. Tobola, "Recent progress in calculations of electronic and transport properties of disordered thermoelectric materials", *Scripta Materialia* **111**, 33 (2016).

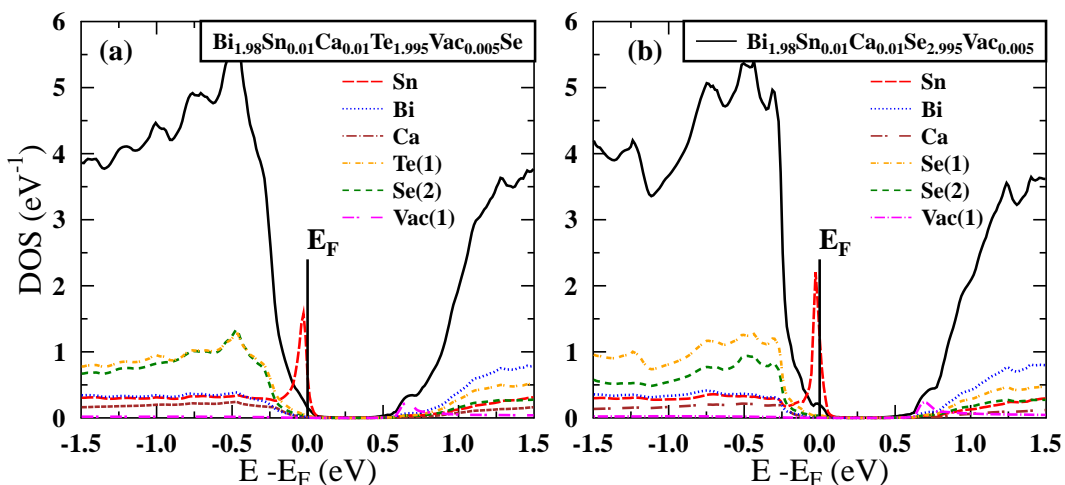
Praca ta jest w znacznej części pracą przeglądową, gdzie zebrano i omówiono najważniejsze wyniki, uzyskane w ostatnim czasie w zespole zajmującym się obliczeniami struktury elektronowej w KFMS WFiIS AGH. Praca ta zawiera cztery paragrafy: 1. *Resonant levels*, 2. *Bands convergence*, 3.

Bands alignment, 4. Spin-orbit interaction. Mojego autorstwa jest paragraf 1. i częściowo 4. W §1., dotyczącym stanów rezonansowych, zamieściłem niepublikowane wcześniej wyniki obliczeń gęstości stanów dla 0.1% domieszki Ni w Cu, Sn w Bi_2Te_3 i In w SnTe, potwierdzające formowanie się stanów rezonansowych na domieszkach w w/w układach, zgodnie z wynikami doświadczalnymi. Jak już wspomniałem wcześniej, zostały tutaj również zestawione wyniki prac [H4] i [H5] (Rys. 8 w Autoreferacie), pokazujące różny wpływ rezonansowych domieszek Tl i Ti na pasma (i funkcje spektralne) PbTe – delokalizację i hybrydyzację w przypadku Tl, oraz tworzenie wąskiego, zlokalizowanego pasma domieszkowego dla PbTe:Ti. Ponadto przeprowadziłem część obliczeń opisanych §4., gdzie badany był wpływ sprzężenia spin-orbita na termosilę w związkach Mg_2X ($X = \text{Si}, \text{Ga}, \text{Sn}$).

[H9] B. Wiendlocha, "Resonant Levels, Vacancies, and Doping in Bi_2Te_3 , $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$, and Bi_2Se_3 Tetradymites", *Journal of Electronic Materials* **45**, 3515 (2016).

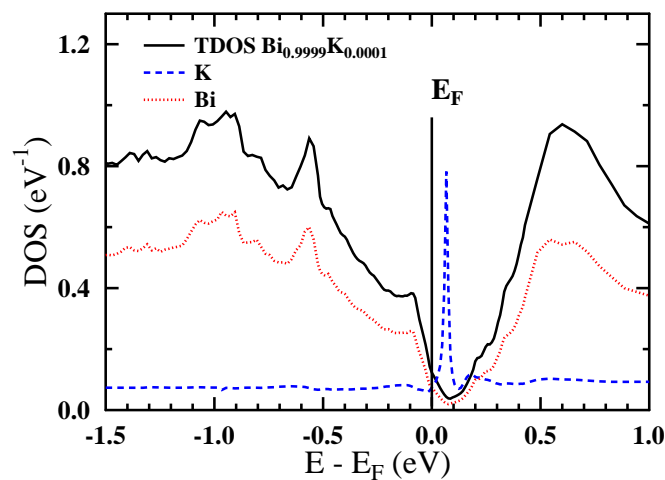
Praca ta przedstawia rezultaty badań teoretycznych nad domieszkami rezonansowymi oraz interakcji stanów rezonansowych z defektami i atomami innych domieszek w rodzinie tetradymitów na bazie bizmutu: Bi_2Te_3 , $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ i Bi_2Se_3 . Tetradymity to rodzina niezwykle ciekawych związków, będących najlepszymi termoelektrykami dla zastosowań w rejonie temperatur pokojowych, a jednocześnie wykazująca własności topologiczne stanów powierzchniowych. Bezpośrednią przyczyną mojego zainteresowania tymi układami było wcześniejsza, doświadczalna obserwacja powstawania stanu rezonansowego na atomach Sn w Bi_2Te_3 [27], z prawie dwukrotnym wzrostem termosily dla koncentracji w okolicach $p = 5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. Pierwsze obliczenia teoretyczne, potwierdzające występowanie rezonansu na stanch 5s atomów cyny w Bi_2Te_3 wykonałem przy okazji pracy [H8], tutaj zbadana została ewolucja stanu rezonansowego przy rosnącej koncentracji Sn, oraz wpływ relaksacji sieci krystalicznej i sprzężenia spin-orbita na rezonans Sn w tym układzie. Okazało się, że RL na Sn jest nieczuły na lokalną dystorsję sieci wokół atomu domieszki, oraz że oddziaływanie spin-orbita nie wpływa bezpośrednio na rezonans, co jest zrozumiałe ze względu na jego orbitalny charakter (stany s).

W dalszym kroku przeanalizowałem, czy Sn formuje stany rezonansowe w pozostałych tetradymitach na bazie Bi. Obliczenia KKR-CPA pokazały, że stan rezonansowy powinien powstawać również



Rysunek 13: Gęstość stanów podwójnie domieszkowanych (Sn i Ca) $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ i Bi_2Se_3 , zawierających 0.5% wakansji w zewnętrznej warstwie atomów Te/Se. Użycie regularnej domieszki Ca pozwala na skompensowanie donorowego efektu wakansji i dostrojenie pozycji E_F bez konieczności użycia dużej koncentracji Sn, zbyt rozmywającej efekt rezonansu.

w paśmie walencyjnym $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ i Bi_2Se_3 . Akceptorowy charakter domieszki Sn jest tu o tyle ważny, że oba wymienione związki charakteryzują się dużo bardziej złożoną i trudniejszą w kontroli chemią defektów, niż Bi_2Te_3 [28], przez co przez szereg lat w obu przypadkach w badaniach doświadczalnych dostępne były jedynie próbki typu n . Za jedną z możliwych przyczyn takiego stanu rzeczy uznawano wakansje, formujące się na podsieci Se, bądź Te. Nieco wcześniej opublikowana została praca eksperymentalna [29], w której badano wpływ domieszkowania Sn na własności termoelektryczne $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$. Ponieważ niedomieszkowane próbki, ze względu na obecność wakansji, były typu n , autorzy musieli silnie domieszkować materiał Sn, aby uzyskać próbki typu p . Dla 1% domieszki Sn uzyskano kompensację defektów, a dla 4% próbkę typu p , która jednak nie wykazała cech "rezonansowych". Aby wyjaśnić możliwą przyczynę tego faktu, oraz zbadać, jak wakansje wpływają na formowanie stanów rezonansowych, wykonałem obliczenia dla układu zawierającego jednocześnie, atomy Sn w pozycji Bi, oraz wakansje na podsieciach Se i Te. Wyniki KKR-CPA pokazały, że niezależnie od podsieci lokowania wakansji (dwie, nierównoważne pozycje Se w Bi_2Se_3 , lub podsieci Se i Te w $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$), zachowują się jak dwu-elektronowe donory, tworząc materiał typu n , oraz że stan rezonansowy na Sn może powstawać również w obecności wakansji. Obliczenia potwierdziły, że przy koncentracji defektu, sugerowanej przez badania doświadczalne (0.5%) potrzeba 2x więcej atomów Sn (jedno-dziurowych akceptorów), aby skompensować efekt wakansji i ulokować poziom Fermiego w przerwie. Dla wyższych koncentracji Sn układ staje się półprzewodnikiem typu p , niestety jednocześnie znacznemu rozmyciu ulega stan rezonansowy. Dla 4%-koncentracji Sn, użytej w cytowanym eksperymencie, stan rezonansowy może być już na tyle rozmyty, że tłumaczy to negatywny wynik eksperymentu, w którym nie zaobserwowano rezonansowego podbicia termosily. Warto tutaj dodać, że w układzie Bi_2Te_3 przy podobnej koncentracji Sn (5%), wpływ rezonansu na termosilę również nie był już znaczący, najlepsze rezultaty osiągając przy 1%-2% koncentracji. Niestety w $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ konieczność kompensacji stanów donorowych spowodowała, że użyte w doświadczeniach stężenia Sn były znacznie większe, co właśnie mogło spowodować zbyt duże rozmycie stanu rezonansowego i w efekcie brak wyraźnego wpływu na termosilę. W pracy zaproponowałem, jak można potencjalnie uniknąć w/w problemu poprzez podwójne domieszkowanie. Obliczenia dla dość skomplikowanego przypadku materiału z dwoma typami domieszek oraz wakansjami pokazały, że stan rezonansowy również formuje się w sytuacji, gdy w materiale zastosujemy podwójne domieszkowanie. Dzięki temu jeden typ domieszek (regularnych, jak Ca lub Mg)

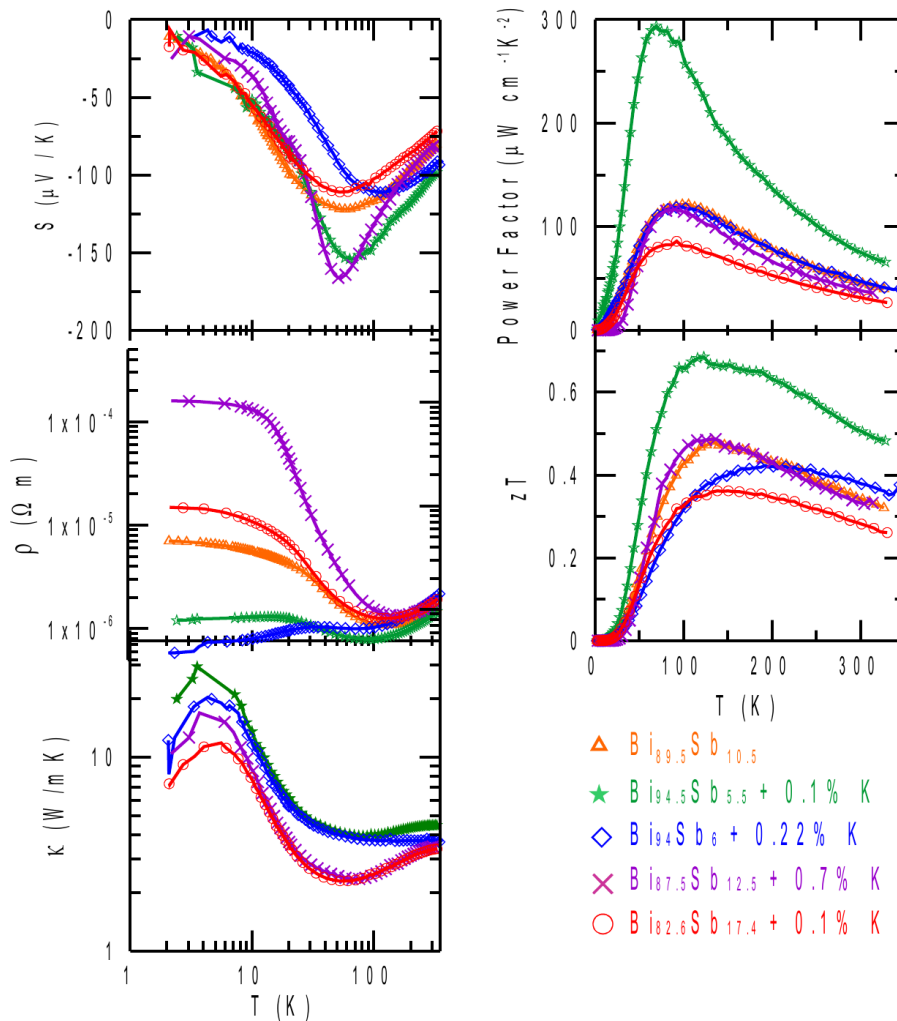


Rysunek 14: Gęstość stanów Bi z domieszką K, pokazująca formowanie się rezonansowego piku tuż powyżej E_F .

skompensuje donorowy efekt wakansji, co pozwoli na uzyskanie próbki typu p dla 1%-2% koncentracji drugiej, rezonansowej domieszki Sn. Zmiana koncentracji atomów domieszki regularnej umożliwi przeskanowanie całego piku rezonansowego przez poziom Fermiego, bez konieczności stosowania zbyt dużej koncentracji Sn. Przykładowy wynik dla podwójnie domieszkowanych (1% Sn i 1% Ca) $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ i Bi_2Se_3 , zawierających 0.5% wakansji, przedstawia rysunek 13. Widoczny jest pik rezonansowy od Sn w okolicach E_F , gdzie przy tej samej koncentracji Sn, a bez obecności Ca, poziom Fermiego jest w przerwie. W ostatniej części pracy zamieściłem wyniki prognozujące możliwość wytworzenia stanu rezonansowego na atomach Ga i Al w całej badanej serii tetradymitów, celem zachęcenia grup doświadczalnych do podjęcia badań nad tymi domieszkami.

[H10] J.P. Heremans, B. Wiendlocha, H. Jin, Thermoelectric Materials with Resonant States, rozdział w monografii *Advanced Thermoelectrics: Materials, Contacts, Devices, and Systems*, ed. Z. Ren, Y. Lan, Qi. Zhang, CRC Press, Taylor & Francis Group, Boca Raton, FL (USA), 2018.

Pozycja ta jest rozdziałem w monografii poświęconej materiałom termoelektrycznym. Poza częścią

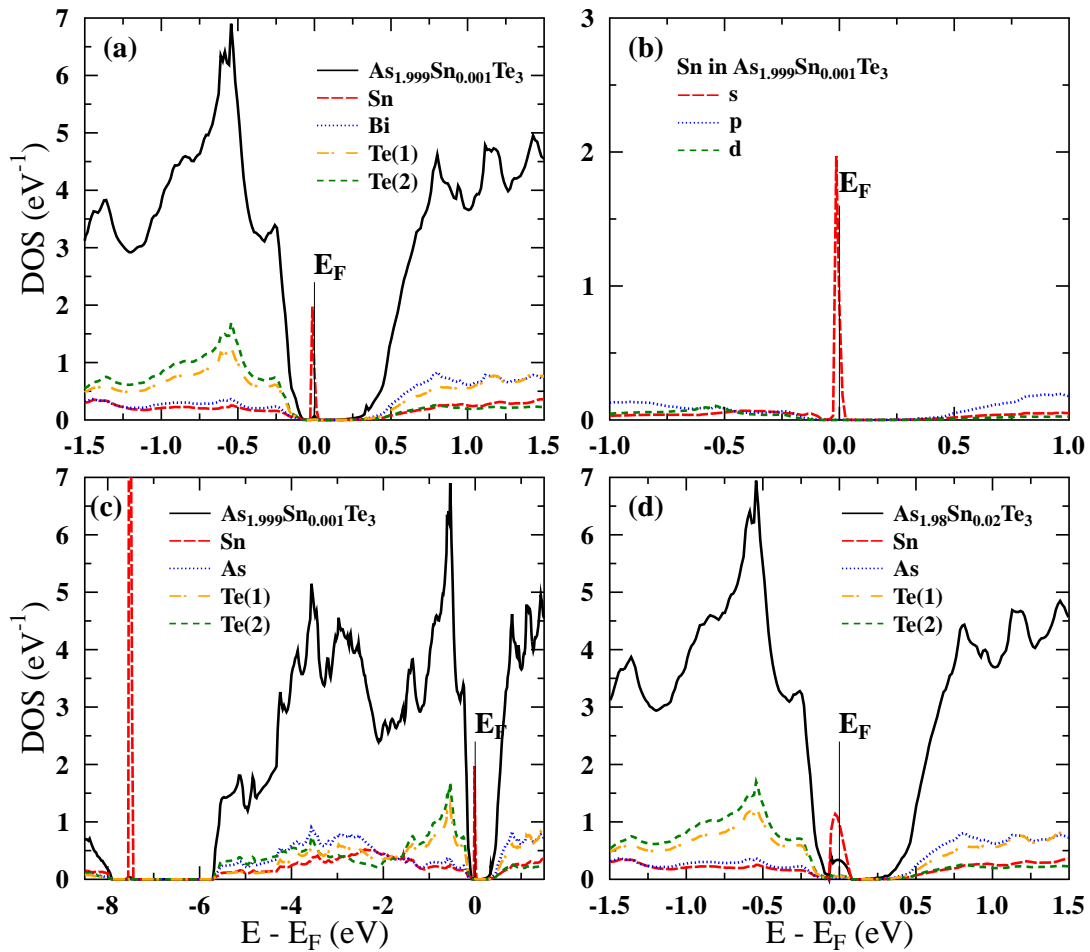


Rysunek 15: Wyniki pomiarów własności transportowych kilku próbek Bi-Sb z domieszkami K. Najlepsza z próbek (kolor zielony) wykazywała bardzo dobre własności termoelektryczne, przypisane stanowi rezonansowemu na atomach K.

przeglądową na temat domieszek rezonansowych, zbliżoną do tej z pracy [H8] (zatem nie będzie tu referowana), zawiera niezwykle intrygujące wyniki, które uzyskaliśmy we współpracy z grupą z OSU dla bizmutu i stopu Bi-Sb domieszkowanego potasem (K). Badania te prowadzone były w ramach naszego projektu badań nad termoelektrykami do zastosowań w temperaturach kriogenicznych. Wstępem do prac nad domieszkowaniem potasem były wykonane przeze mnie obliczenia struktury elektronowej Bi z wieloma niebadanymi wcześniej domieszkami, z czego domieszka K wykazała formowanie rezonansowego piku DOS w stanach p , tuż powyżej E_F (Rys. 14). Obliczenia powtórzono następnie dla stopu Bi-Sb, który jest właściwym materiałem termoelektrycznym, ze względu na otwarcie przerwy półprzewodnikowej. Prace doświadczalne nad tym materiałem zaowocowały przygotowaniem kilku kryształów Bi-Sb z domieszką K w okolicy składu, dla którego układ Bi-Sb jest dobrym termoelektrykiem. Należy tutaj nadmienić, że kontrola wzrostu monokryształów Bi-Sb jest dość problematyczna, a uzyskane materiały charakteryzują się gradientem koncentracji Sb wzdłuż próbki, stąd też każdy z wyciętych później kawałków próbki do badań ma nieco inny skład. Okazało się, że wszystkie badane próbki Bi-Sb:K są typu n , co było korzystne, ze względu na lokowanie się rezonansowego piku tuż powyżej E_F w obliczeniach. Część próbek nie wykazywała generalnie lepszych własności, niż znane stopy Bi-Sb, natomiast jedna z próbek wykazywała dużą (co do wartości bezwzględnej) termosilę oraz wysokie przewodnictwo elektryczne, dając w rezultacie niezwykle wysoki współczynnik *power factor* (do 2.5x wyższy, niż w pozostałych próbkach i referencyjnym stopie Bi-Sb), oraz do 50% wyższy współczynnik zT w zakresie temperatur 100 K - 300 K, niż jakikolwiek stop Bi-Sb znany wcześniej (zob. Rys. 15). To niezwykle odkrycie pociągnęło za sobą dalsze intensywne prace (teoretyczne i doświadczalne) nad Bi i Bi-Sb domieszkowanym K. Rezultaty prezentowane były na kilku konferencjach, włączając w to najważniejsze *International Conference on Thermoelectrics* [30, 31, 32]. Niestety problemy pojawiły się na dalszym etapie prac doświadczalnych w syntezie kolejnych próbek. Trudności w kontroli składu (zarówno stechiometrii Bi:Sb, jak i ilości K, który ma postać lepkiej pasty) nie pozwoliły na powtarzalną syntezę próbek o tak dobrych własnościach, jak pierwsza ze zbadanych, i po pewnym czasie dalsze prace wstrzymano. Na chwilę obecną nie ma zatem jednoznacznego potwierdzenia, czy stan rezonansowy na atomach K występuje w stopach Bi-Sb. Faktem jest, że próbki domieszkowane K miały nietypowe własności transportowe, jedna z próbek charakteryzowała się rekordowo wysokim współczynnikiem zT , a obliczenia, również przeprowadzone przeze mnie komplementarnymi do KKR-CPA metodami, przewidują występowanie stanu rezonansowego. Dalsze prace doświadczalne są konieczne, aby rozstrzygnąć tę kwestię.

[H11] B. Wiendlocha, J-B. Vaney, C. Candolfi, A. Dauscher, B. Lenoir, and J. Tobola, "An Sn-induced resonant level in β -As₂Te₃", *Physical Chemistry Chemical Physics* **20**, 12948 (2018).

Praca ta powstała we współpracy z grupą doświadczalną prof. B. Lenoir z Ecole des Mines w Nancy i rozszerza badania nad rezonansami w tetradymitach na dość mało zbadany układ As₂Te₃ w fazie β , w której ma strukturę krystaliczną typu Bi₂Te₃. Przeprowadzone przeze mnie obliczenia dla As₂Te₃ z domieszką Sn pokazały, że podobnie jak w tetradymitach na bazie bizmutu (praca [H9]) na atomie cyny dochodzi do formowania stanu rezonansowego przy krawędzi pasma walencyjnego na orbitalach 5s Sn, co pokazuje rysunek 16. Obliczenia FP-LAPW pokazały, że podobnie jak w Bi₂Te₃, stan rezonansowy nie jest czuły na lokalne odkształcenie sieci oraz na obecność oddziaływania spin-orbita. Ponieważ w literaturze nie badano dotychczas szczegółowo struktury elektronowej i własności transportowych β -As₂Te₃, wykonałem również obliczenia powierzchni Fermiego, funkcji transportowej $\sigma(E)$ (w podejściu Boltzmann), termosilę i oporności Halla w funkcji koncentracji nośników, temperatury i kierunku krystalograficznego, oraz masy efektywnej dla czystego materiału β -As₂Te₃. Wyniki w

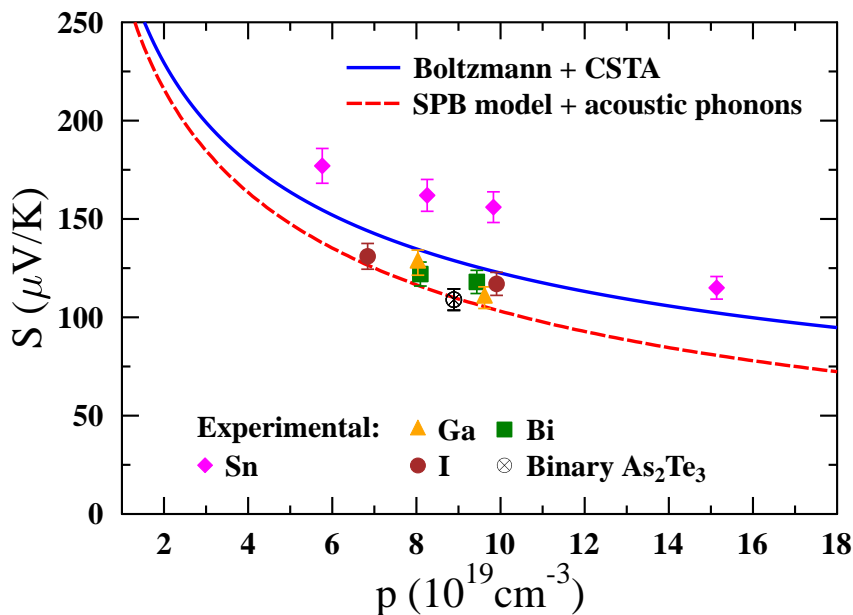


Rysunek 16: Gęstość stanów (DOS) dla β -As₂Te₃ dla (a-c) 0.1% Sn i (d) 2% Sn, obliczona metodą KKR-CPA. Kolorowe linie pokazują wkłady do DOS od poszczególnych typów atomów (na jeden atom, nieważone ich koncentracją). Panel (a) pokazuje pozycję pików rezonansowych przy krawędzi pasma walencyjnego. Panel (b) pokazuje rozkład pików DOS względem orbitalnego momentu pędu, demonstrując że pochodzi z orbitali 5s Sn. Panel (c) pokazuje DOS w szerszym zakresie energii, w którym drugi, hiper-głęboki pik rezonansowy powstaje w pobliżu -7.5 eV. Panel (d) pokazuje DOS dla 2% koncentracji Sn, gdzie obserwuje się pożądane, umiarkowane poszerzenie i hybrydyzację stanów RL ze stanami β -As₂Te₃.

funkcji koncentracji nośników uzyskano w przybliżeniu sztywnego pasma, zatem symulują one właściwości materiału bez domieszek rezonansowych. Obliczenia termosiły przeprowadzono w przybliżeniu stałego czasu rozpraszania. Ta poszerzona analiza teoretyczna pozwoliła na dokładniejszą interpretację danych eksperymentalnych, oraz dała możliwość lepszej oceny wpływu rezonansu na właściwości β -As₂Te₃. Między innymi w obliczeniach stwierdzono, że układ ten wykazuje małą anizotropię termosiły i współczynnika Halla, dlatego pomiary, przeprowadzone na próbkach polikrystalicznych, dają reprezentatywne wyniki, i można zaniedbać wpływ takich czynników, jak tekstura próbek. Ponadto, przewidziano dość obiecujące właściwości termoelektryczne dla materiału typu *n*, którego jeszcze nie udało się uzyskać eksperymentalnie.

Badania doświadczalne przeprowadzono na serii próbek β -As₂Te₃ z domieszkami Sn, Bi, Ga oraz I. Najważniejsze wyniki, w kontekście stanów rezonansowych, zestawiono na krzywej Pisarenko na Rys. 17. Zaczynając od analizy wyników dla domieszek Bi, Ga, I oraz jednej próbki nie domieszkowanej (samoistne domieszkowanie poprzez defekty) należy zauważyć, że wyniki obliczeń Boltzmannowskich

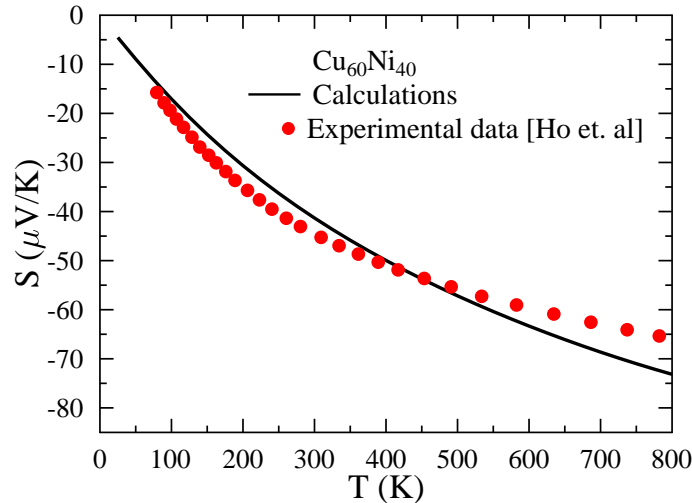
w przybliżeniu stałego czasu rozpraszania (CSTA) τ przewidują delikatnie wyższe wartości S , niż zmierzone doświadczalnie. Przyczyną jest tu zapewne przyjęcie $\tau = const$, ponieważ analiza wyników doświadczalnych pokazała, że rozpraszanie nośników na fononach akustycznych, gdzie w przybliżeniu $\tau(E) \propto \tau_0 E^{-1/2}$ powinno być tutaj mechanizmem dominującym. W takim przypadku termosila zostaje obniżona w stosunku do wyników dla CSTA. Druga z linii teoretycznych na Rys. 17 została wyliczona w modelu pojedynczego pasma ze stałą masą efektywną $m_{DOS}^* = 1.14 m_e$, co ma swoje uzasadnienie w obliczeniach pasmowych, i przy założeniu $\tau(E) \propto \tau_0 E^{-1/2}$. Ta linia wyznacza dolną granicę zmienności wyników doświadczalnych. Oba podejścia z dość dobrą dokładnością opisują zależność termosily od koncentracji dziur p w $\beta\text{-As}_2\text{Te}_3$. Natomiast wyniki dla próbek domieszkowanych Sn, w przedziale $5\text{-}10 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ jednoznacznie pokazują podwyższenie termosily, zarówno w stosunku do obliczeń, jak i pomiarów, dla "regularnego" $\beta\text{-As}_2\text{Te}_3$. Potwierdza to występowanie stanu rezonansowego na atomach Sn w układzie i ich korzystny wpływ na termosilę materiału.



Rysunek 17: Wykres Pisarenko (termosila w funkcji koncentracji nośników) w $T = 300 \text{ K}$. Niebieska krzywa jest obliczona z pierwszych zasad dla czystego $\beta\text{-As}_2\text{Te}_3$ w podejściu Boltzmannia i z przybliżeniem stałego czasu rozpraszania (CSTA). Przerywana, czerwona linia jest obliczona przy użyciu modelu pojedynczego pasma parabolicznego (SPB) ze stałą masą efektywną $m_{DOS}^* = 1.14 m_e$ i przyjmując, że czas rozpraszania zależy od energii jak $\tau(E) = \tau_0 E^{-1/2}$ (rozpraszanie na fononach akustycznych). Eksperymentalne wartości termosily, zmierzone dla $\beta\text{-As}_{2-x}\text{Ge}_x\text{Te}_3$ ($x = 0.01$ i 0.03), $\beta\text{-As}_{2-x}\text{Bi}_x\text{Te}_3$ ($x = 0.015$ i 0.025), $\beta\text{-As}_2\text{Te}_{3-x}\text{I}_x$ ($x = 0.01$ i 0.02) są porównane do serii $\beta\text{-As}_{2-x}\text{Sn}_x\text{Te}_3$ ($x = 0.0 - \text{binarny As}_2\text{Te}_3, 0.015, 0.025, 0.035$ i 0.050). Podbicie termosily dla serii związków z Sn, w odniesieniu do innych domieszek i przewidywań teoretycznych, jest dobrze widoczne. Słupki błędów odpowiadają eksperymentalnej niepewności, szacowanej na 5%.

[H12] B. Wiendlocha, "Thermopower of thermoelectric materials with resonant levels: PbTe:Tl versus PbTe:Na and $\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x$ ", *Physical Review B* **97**, 205203 (2018).

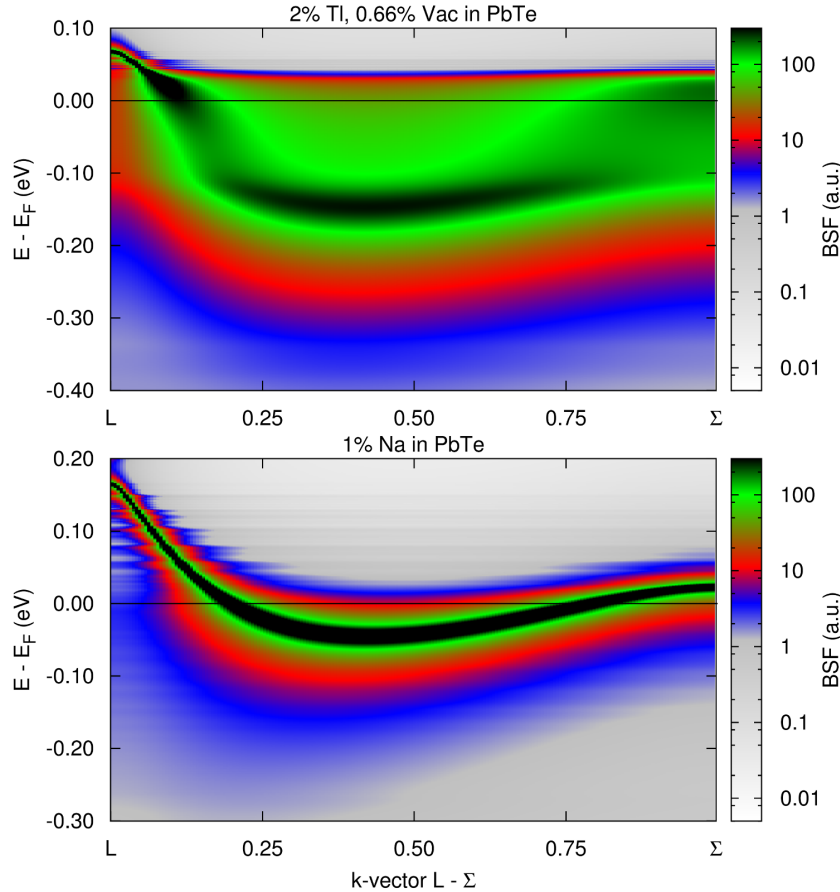
Prace nad ostatnią z publikacji zawartych w Autoreferacie, trwały (z przerwami) zdecydowanie najdłużej, jako że pierwsze wyniki obliczeń funkcji transportowych w PbTe:Tl prezentowałem w 2013 roku na *The 32nd International Conference on Thermoelectrics* w Kobe (Japonia), czyli 5 lat przed datą ostatecznej publikacji. Pozycja ta przedstawia wyniki obliczeń funkcji transportowych, oporności



Rysunek 18: Termosiła $\text{Cu}_{0.60}\text{Ni}_{0.40}$ w funkcji temperatury. Dane eksperymentalne za Ho *i in.* [35].

resztkowej, czasów życia nośników i termosiły dla dwóch najlepiej znanych materiałów termoelektrycznych ze stanami rezonansowymi, tj. metalicznego stopu Cu-Ni (konstantan), oraz PbTe:Tl. Jako kontrprzykład materiału bez stanu rezonansowego wybrany został PbTe:Na. Bezpośrednim celem tej pracy było potwierdzenie występowania wzrostu termosiły w półprzewodniku zawierającym domieszki rezonansowe przy użyciu możliwie najdokładniejszych obliczeń transportowych, nie bazujących na stosowanych przeze mnie wcześniej przybliżeniach. W tym celu wykonane zostały obliczenia funkcji transportowej $\sigma(E)$ przy użyciu formalizmu Kubo-Greenwooda [33, 34]. Konieczność odejścia od formalizmu Boltzmanna spowodowana jest tym, że w układach zawierających poziomy rezonansowe, jak pokazuje ta i wcześniejsze prace, pasma elektronowe stają się na tyle rozmyte, że określenie "środka" pasma może być niemożliwe. Uniemożliwia to wyznaczenie prędkości nośników, jak również zastosowanie przybliżenia czasu relaksacji (w szczególności najczęściej stosowane przybliżenie stałego czasu relaksacji nie ma tu zastosowania). Ogólniejszy formalizm Kubo, bazujący na operatorach rozpraszania, może być zastosowany w takich przypadkach, i uwzględnia on rozpraszanie nośników na atomach domieszek. Wykonane dzięki temu obliczenia nie zawierają żadnych parametrów dopasowania, dając wyniki całkowicie z zasad pierwszych.

Jako materiału testowego, w celu sprawdzenia używanych procedur oraz zyskania szerszego spojrzenia na problem rezonansu, użyłem metalicznego stopu Cu-Ni, czyli konstantanu, powszechnie używanego do budowy termopar. Materiał ten był historycznie jednym z pierwszych, w których obserwowano pojawianie się stanów rezonansowych (tutaj na atomach Ni) [6], jego analiza również pokazuje różnice pomiędzy przypadkami rezonansu w metalu i półprzewodniku. Wybrałem przypadek $\text{Cu}_{0.60}\text{Ni}_{0.40}$, w którym stop jest paramagnetykiem i ma praktycznie optymalne własności termoelektryczne. Obliczenia funkcji spektralnych i gęstości stanów pokazały występowanie stanu rezonansowego na orbitalach $3d$ -Ni, w zgodzie z wcześniejszymi badaniami [22, 36]. Obliczenia termosiły na bazie funkcji transportowej $\sigma(E)$ dały bardzo dobre rezultaty, przewidując dużą (jak na metal) termosiłę, w bardzo dobrej zgodności z wynikami doświadczalnymi. Dla temperatury pokojowej, $S_{\text{calc}} = -42 \mu\text{V/K}$, $S_{\text{expt}} = -45 \mu\text{V/K}$, a pomimo zaniedbania efektów rozpraszania na fononach, do temperatury $T = 800 \text{ K}$ zgodność obliczeń z eksperymentem jest lepsza niż 10%, co pokazuje Rys. 18. Przyczyną tego jest mała czułość układu na rozpraszanie na fononach, ze względu na obecność silnego rozpraszania na stanie rezonansowym, które jest czynnikiem dominującym. Potwierdza to właściwie niezależna od temperatury oporność materiału, w przedziale 0-1000 K zmieniająca się w mniej niż 5% [35].



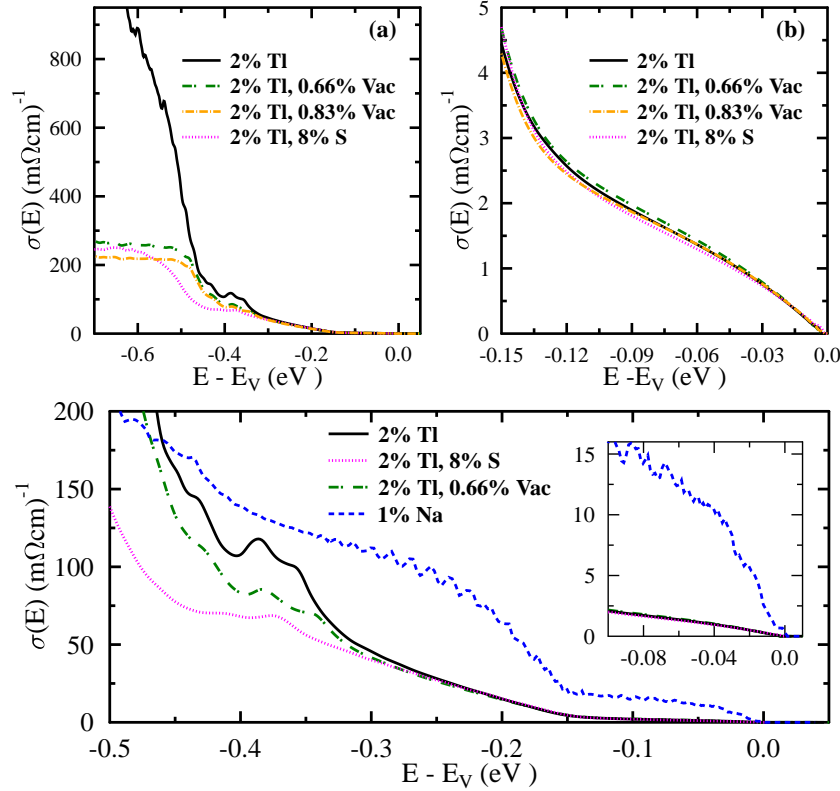
Rysunek 19: Funkcje spektralne Blocha dla $\text{Pb}_{0.98}\text{Tl}_{0.02}\text{Te}_{0.9934}\text{Vac}_{0.0066}$ (górny panel) i $\text{Pb}_{0.99}\text{Na}_{0.01}\text{Te}$ (dolny panel), pomiędzy punktami L i Σ strefy Brillouina.

Zanim analogiczne obliczenia przeprowadzono dla PbTe:Tl , w pracy przeanalizowałem problem koncentracji ładunku w tym układzie, ponieważ mierzone (przy pomocy efektu Halla) koncentracje nośników są znacznie niższe, niż nominalne,³ a termosila w sposób zasadniczy zależy od koncentracji. W literaturze efekt ten tłumaczono przy pomocy dwóch modeli: modelu z mieszaną walencyjnością Tl i modelu samokompensacji poprzez defekty. W pracy przedstawiam szereg argumentów wspierających model kompensacji przez defekty, gdzie wakansje na Te, zachowujące się jak dwuelektronowe donory, kompensują akceptorowe działanie Tl. W dalszym ciągu pracy obliczenia prowadzone są dla układów domieszkowanych Tl i jednocześnie zawierających wakansje na podsięci telluru w takiej ilości, aby wynikająca z nich nominalna koncentracja nośników odpowiadała niskotemperaturowym pomiarom przy pomocy efektu Halla.⁴ W większości doniesień pomiarowych, dla 2% domieszki Tl w PbTe koncentracja Halla w temperaturach helowych była równa około $p = 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, co wymaga obecności 0.66% wakansji na Te, i na takim składzie skoncentrowało się większość moich obliczeń.

Dla podkreślenia kontrastu pomiędzy układem z domieszką "regularną" i rezonansową, w pracy wyniki dla PbTe:Tl omawiane są w porównaniu do PbTe:Na . Porównanie gęstości stanów (Rys. 6 w publikacji) i funkcji spektralnych (Rys. 19) pokazuje słabe zaburzenie struktury elektronowej PbTe

³Np. dla 2% domieszki Tl w PbTe koncentracja nominalna to $3 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, a koncentracja mierzona waha się pomiędzy $5 - 10 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$

⁴Warto dodać, że anizotropia powierzchni Fermiego w PbTe nie może odpowiadać za tak duże różnice w nominalnych i hallowskich koncentracjach nośników, co pokazały moje (nieopublikowane) obliczenia oporności Halla dla czystego PbTe, analogiczne do prezentowanych w pracy [H11].



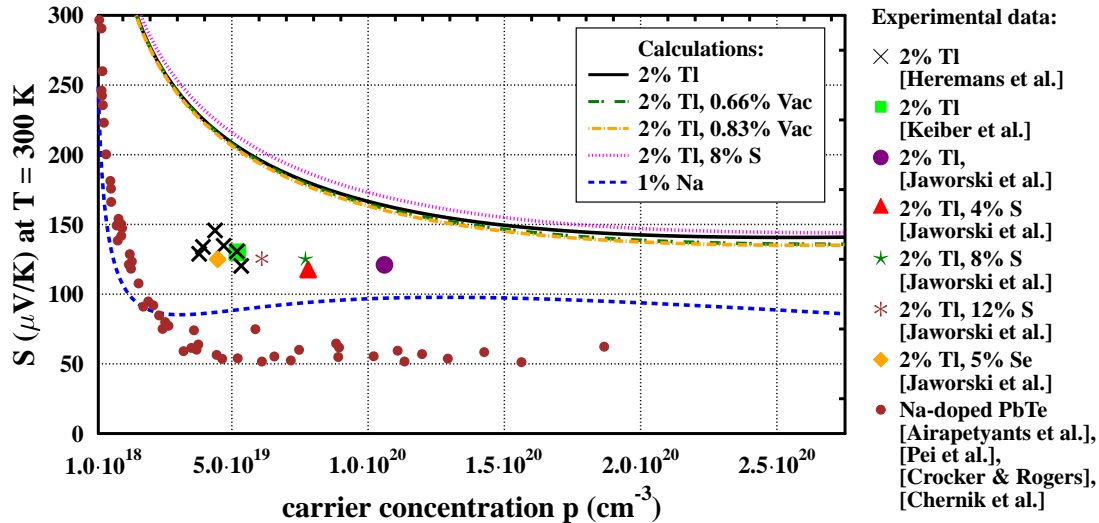
Rysunek 20: Funkcje transportowe dla PbTe z 2% domieszką Tl, zawierającego wakansje na podsioci Te lub podstawienie Te/S. Górny panel (b) pokazuje zbliżenie panelu (a) przy krawędzi pasma, ustawionego jako zero energii. Dolny panel: porównanie z funkcją transportową PbTe z 1% domieszką Na.

przez domieszkę Na, w kontraście do rezonansowego efektu Tl. Niemal całkowicie rozmyte pasmo walencyjne PbTe:Tl potwierdza, że zastosowanie formalizmu Kubo jest jedyną metodą, pozwalającą na dokładne uwzględnienie efektu rezonansu w obliczeniach transportowych. Dokładny kształt funkcji spektralnych dla pojedynczych punktów \mathbf{k} został również przeanalizowany i wyniki wyraźnie pokazały nielorentzowski charakter BSF w PbTe:Tl, z tworzeniem "garbu" przy maksimum BSF, w kontraście do PbTe:Na (Rys. 8 w publikacji). Taki kształt BSF pozwala jedynie na mocno przybliżone wyznaczenie czasu życia elektronów, który okazał się być o ponad rząd wielkości zredukowany przez silne rozpraszanie rezonansowe (Rys. 9 w publikacji).

Funkcje transportowe dla PbTe z domieszkami Tl i Na, wakansjami na podsioci Te, oraz dla stopu Pb(Te-S) domieszkowanego 2% Tl zebrane są na Rys. 20. Najważniejsze cechy wyznaczonych funkcji $\sigma(E)$ to:

- W układach z 2% domieszką Tl w obszarze przy krawędzi pasma walencyjnego (tam, gdzie rozwija się stan rezonansowy) przewodnictwo jest determinowane przez obecność rezonansu, tj. dodatkowa obecność wakansji lub atomów S na pozycji Te nie ma wpływu na $\sigma(E)$, uwidaczniając się dopiero dla głębszych stanów;
- Obecność Tl znacznie obniża $\sigma(E)$ w stosunku do przypadku PbTe:Na, co jest bezpośrednio związane z krótszymi czasami życia stanów elektronowych w obecności rezonansu.

Aby odnieść się do eksperymentu, wyznaczono wartości oporności resztkowej $\rho_0 = 1/\sigma(E_F)$ i porównano z dostępnymi w literaturze w Tabeli I w publikacji. Uzyskano zadowalającą zgodność z pomiarami



Rysunek 21: Termosiła w $T = 300$ K w funkcji koncentracji dziur dla PbTe z 2% domieszką Tl, zawierającą wakanse na Te lub podstawienie Te/S, w porównaniu do PbTe z 1% domieszką Na. Punkty pokazują wyniki doświadczalne, zgodnie z opisem, z prac: Heremans *i in.* [5], Jaworski *i in.* [37], Keiber *i in.* [38], Pei *i in.* [39], Airapetyants *i in.* [40], Crocker & Rogers [41], Chernik *i in.* [42]. Jako że nie jest możliwym uzyskanie próbek o koncentracji $p < 10^{19}$ cm^{-3} dla PbTe z 2% domieszką Tl, ta część wykresu nie opisuje realnego materiału i jest zostawiona tylko dla kompletności danych.

i przede wszystkim poprawnie odtworzono różnicę w ρ_0 dla PbTe:Tl i PbTe:Na, gdzie obecność rezonansu na Tl podnosi oporność około 30-krotnie. Stanowi to, niezależny od pomiarów termosiły, dowód na występowanie rezonansu w PbTe:Tl i jego prawidłowy opis w ramach formalizmu KKR-CPA, oraz daje wskazówkę dla przyszłych badań, że analiza oporności resztkowej w próbkach o dobrej jakości (w których dominuje rozpraszanie na atomach domieszki) może wskazywać na występowanie, bądź nie występowanie stanu rezonansowego. Co ważne, analiza danych doświadczalnych pokazuje, że w wyższych temperaturach różnica w ruchliwości nośników w obu materiałach już nie jest tak wysoka – rozpraszanie elektron-fonon szybko powoduje spadek czasów życia w PbTe:Na, tak że w temperaturze pokojowej stosunek ruchliwości wynosi 2:1. Ta mniejsza czułość układu z rezonansem na rozpraszanie na fononach powoduje, że pomimo silnego rozpraszania na stanie rezonansowym, możliwe jest uzyskanie wysokich wartości współczynnika mocy PF w podwyższonych temperaturach.

Uzyskane funkcje transportowe $\sigma(E)$ zastosowano następnie do wyliczenia termosiły badanych materiałów, a wyniki, wraz z danymi eksperymentalnymi, zestawiono na Rys 21. Przede wszystkim obliczenia wyraźnie pokazują, że termosiła w PbTe jest podbita przy obecności stanu rezonansowego Tl, w stosunku do "klasycznej" domieszki Na. Wynik ten rozwiewa wątpliwości, czy stan rezonansowy rzeczywiście może podnosić termosiłę w półprzewodnikach, i potwierdza jednoznacznie, że rezonans na domieszce jest przyczyną dobrych własności termoelektrycznych PbTe:Tl w zakresie koncentracji dziur $5 - 10 \times 10^{19}$ cm^{-3} . Porównanie z eksperymentem pokazuje, że uzyskane wyniki teoretyczne dla obu układów, PbTe z Tl i Na, są zawyżone dla koncentracji powyżej około 2×10^{19} cm^{-3} . Problem ten dokładnie został przedyskutowany w publikacji, wśród przyczyn leży najpewniej zbyt wysoka pozycja drugiego maksimum pasma walencyjnego, które jest ulokowane w punkcie Σ strefy Brillouina, a odpowiada za to niedokładność energii wymiennie-korelacyjnej. Niemniej błąd ten jest błędem systematycznym, obecnym zarówno dla domieszki Tl, jak i domieszki Na, zatem nie wpływa znacząco na wniosek o względnym podniesieniu termosiły poprzez rezonans na Tl.

W dalszej części pracy skonfrontowałem uzyskane wyniki z bardziej jakościowym i intuicyjnym wy-

jaśnieniem efektu rezonansu poprzez wzrost masy efektywnej, ponieważ takie argumenty najczęściej wysuwane są w pracach eksperymentalnych. Obliczenia potwierdziły, że masa efektywna dla PbTe:Tl jest znacząco wyższa, niż dla PbTe:Na, co w sposób uproszczony wyjaśnia wzrost termosily w układzie. Jakościowo, rezonans działa w pewnym sensie w sposób analogiczny do wzrostu degeneracji pasm – przesuwać stany elektronowe spod powierzchni Fermiego ku krawędzi pasma walencyjnego, zwiększa liczbę stanów biorących udział w zjawiskach transportowych, podwyższając termosilę materiału. Również uproszczone kryterium oparte na formule Motta, gdzie $S \propto -d \ln \sigma(E)/dE$ pokazuje, że w PbTe:Tl termosila powinna być wyższa, niż w PbTe:Na (zob. Rys. 14 w publikacji), co dostarcza kolejnego, jakościowego argumentu na korzyść podniesienia S . Natomiast efekt rezonansu raczej nie może być porównywany (jak było czynione w literaturze) do idei ”najlepszego termoelektryka”, zaproponowanej, niezależnie od idei rezonansów, przez Mahana i Sofo [43]. Tam funkcja transportowa, optymalizująca własności TE materiału, ma postać delty Diraca, co zupełnie odbiega od $\sigma(E)$ zaobserwowanej dla badanych materiałów. Ostatnim z uproszczonych i jakościowych wyjaśnień efektu podniesienia termosily przez rezonans jest efekt obniżenia energii Fermiego przy zadanej koncentracji nośników. Obliczenia w pracy pokazały, że aby osiągnąć koncentrację dziur około 10^{20} cm^{-3} , w PbTe:Na E_F musi być około 100 meV głębiej w paśmie walencyjnym, niż w PbTe:Tl. A ponieważ w przybliżeniu $S \propto 1/E_F$ [1], mniejsza E_F prowadzi do wyższej S .

Warto na koniec skomentować różnice jakościowe pomiędzy przypadkiem metalicznego (Cu-Ni) i półprzewodzącego (PbTe:Tl) układu rezonansowego. W PbTe:Tl, przewodnictwo jest proporcjonalne do elektronowej gęstości stanów, $\sigma(E) \propto n(E)$, podczas gdy w konstantanie odwrotnie proporcjonalne (zob. rysunki w publikacji), $\sigma(E) \propto 1/n(E)$. Patrząc na najprostszą relację $\sigma = \frac{ne^2\tau}{m^*}$, w PbTe:Tl zależność energetyczna σ jest kontrolowana przez zmianę w liczbie nośników ładunku, n , która rośnie szybciej z wejściem E do pasma walencyjnego, niż maleje τ na skutek rozpraszania na stanie rezonansowym. Daje to proporcjonalność $\sigma(E)$ i $n(E)$, i pokazuje, że rozpraszanie elektronów na rezonansie od orbitali typu s nie jest tak dominujące, jak było w stopie Cu-Ni. Tam, swobodne nośniki są silnie rozpraszane na rezonansie $3d$, więc $\sigma(E)$ spada, gdy E wchodzi w obszar rezonansowej gęstości stanów (Rys. 3 w publikacji). To tłumaczy różnicę w znakach termosily, która jest ujemna w konstantanie, a dodatnia w PbTe:Tl.

Podsumowanie

Cykl prac [H1]–[H12] przedstawia rezultaty kompleksowych badań nad zagadnieniem formowania się stanów rezonansowych w domieszkowanych materiałach, głównie półprzewodnikowych, oraz ich wpływem na strukturę elektronową i własności transportowe. Za najważniejsze wyniki tych prac uznaje:

1. Pokazanie, że stany rezonansowe nie koniecznie prowadzą do formowania pasm domieszkowych, czy też wprowadzają zlokalizowane stany elektronowe do kryształu, ale poprzez modyfikację struktury pasmowej domieszkowanego związku mogą przesuwać stany elektronowe z głębszych regionów spod E_F w kierunku krawędzi pasma, gdzie mogą brać udział w zjawiskach transportowych.
2. Prognoza formowania nieznanych wcześniej stanów rezonansowych w strukturach tetradymitów i stopie Bi-Sb.
3. Obserwacja i wyjaśnienie nowego mechanizmu domieszkowania, poprzez stworzenie głębokiego stanu rezonansowego, bez znaczącego zaburzenia struktury elektronowej materiału przy E_F . Mechanizm ten może prowadzić do akceptorowego działania domieszek nawet przy izowalencyjnym podstawieniu pierwiastków.

4. Teoretyczne potwierdzenie i wyjaśnienie mechanizmu wzrostu termosiły w materiale z domieszką rezonansową, na przykładzie PbTe:Tl.

Wyniki moich prac przyczyniają się do lepszego zrozumienia własności elektronowych materiałów z domieszkami rezonansowymi oraz mogą zostać wykorzystane do zsyntetyzowania bardziej wydajnych materiałów termoelektrycznych.

Bibliografia

- [1] H. J. Goldsmid, *Introduction to Thermoelectricity*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2010.
- [2] D. Rowe, “Applications of nuclear-powered thermoelectric generators in space,” *Applied Energy*, vol. 40, no. 4, pp. 241–271, 1991.
- [3] B. Orr, A. Akbarzadeh, M. Mochizuki, and R. Singh, “A review of car waste heat recovery systems utilising thermoelectric generators and heat pipes,” *Applied Thermal Engineering*, vol. 101, pp. 490–495, 2016.
- [4] Zhao Li-Dong, Lo Shih-Han, Zhang Yongsheng, Sun Hui, Tan Gangjian, Uher Ctirad, Wolverton C., Dravid Vinayak P., and Kanatzidis Mercouri G., “Ultralow thermal conductivity and high thermoelectric figure of merit in SnSe crystals,” *Nature*, vol. 508, p. 373, apr 2014.
- [5] J. P. Heremans, V. Jovovic, E. S. Toberer, A. Saramat, K. Kurosaki, A. Charoenphakdee, S. Yamana, and G. J. Snyder, “Enhancement of thermoelectric efficiency in pbte by distortion of the electronic density of states,” *Science*, vol. 321, no. 5888, pp. 554–557, 2008.
- [6] B. L. Györffy and G. M. Stocks, “First principles band theory for random metallic alloys,” in *Electrons in Disordered Metals and at Metallic Surfaces* (P. Phariseau, B. L. Györffy, and L. Scheire, eds.), NATO ASI Series, Springer-Verlag US, 1979.
- [7] J. P. Heremans, B. Wiendlocha, and A. M. Chamoire, “Resonant levels in bulk thermoelectric semiconductors,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 5, pp. 5510–5530, 2012.
- [8] F. J. Blatt, P. A. Schroeder, C. L. Foiles and D. Greig, *Thermoelectric Power of Metals*. Plenum Press, New York, 1976.
- [9] A. N. Gerritsen and J. Koringa, “Anomalous resistance of noble metals containing paramagnetic ions,” *Phys. Rev.*, vol. 84, pp. 604–605, Nov 1951.
- [10] J. Koringa and A. Gerritsen, “The cooperative electron phenomenon in dilute alloys,” *Physica*, vol. 19, no. 1, pp. 457 – 507, 1953.
- [11] J. Friedel, “On some electrical and magnetic properties of metallic solid solutions,” *Canadian Journal of Physics*, vol. 34, no. 12A, pp. 1190–1211, 1956.
- [12] J. Callaway and N. H. March, *Density Functional Methods: Theory and Applications*. Solid State Physics, vol. 38, Academic Press, 1984.
- [13] S. Kaprzyk and A. Bansil, “Green’s function and a generalized Lloyd formula for the density of states in disordered muffin-tin alloys,” *Phys. Rev. B*, vol. 42, pp. 7358–7362, Oct 1990.

- [14] A. Bansil, S. Kaprzyk, P. E. Mijnaerends, and J. Toboła, “Electronic structure and magnetism of $Fe_{3-x}V_xX$ ($X = Si, Ga, \text{ and } Al$) alloys by the KKR-CPA method,” *Phys. Rev. B*, vol. 60, pp. 13396–13412, Nov 1999.
- [15] T. Stopa, S. Kaprzyk, and J. Toboła, “Linear aspects of the Korringa-Kohn-Rostoker formalism,” *J. Phys.: Cond. Matt.*, vol. 16, no. 28, pp. 4921–4933, 2004.
- [16] H. Ebert et al. *The Munich SPR-KKR package, version 6.3.1. and 7.7.1.* <http://ebert.cup.uni-muenchen.de/SPRKKR>, 2012.
- [17] H. Ebert, D. Ködderitzsch, and J. Minár, “Calculating condensed matter properties using the KKR-Green’s function method – recent developments and applications,” *Reports on Progress in Physics*, vol. 74, p. 096501, Sept. 2011.
- [18] P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka, and J. Luitz, *WIEN2k, An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties (Karlheinz Schwarz, Techn. Universität Wien, Austria)*. 2001.
- [19] J. D. König, M. D. Nielsen, Y.-B. Gao, M. Winkler, A. Jacquot, H. Böttner, and J. P. Heremans, “Titanium forms a resonant level in the conduction band of pbte,” *Phys. Rev. B*, vol. 84, p. 205126, Nov 2011.
- [20] H. Ebert, A. Vernes, and J. Banhart, “Relativistic bandstructure of disordered magnetic alloys,” *Solid State Communications*, vol. 104, no. 4, pp. 243–247, 1997.
- [21] J. S. Faulkner and G. M. Stocks, “Calculating properties with the coherent-potential approximation,” *Phys. Rev. B*, vol. 21, pp. 3222–3244, Apr 1980.
- [22] B. E. A. Gordon, W. E. Temmerman, and B. L. Gyorffy, “On the fermi surfaces of paramagnetic cu c ni 1-c alloys,” *Journal of Physics F: Metal Physics*, vol. 11, no. 4, p. 821, 1981.
- [23] W. H. Butler, “Theory of electronic transport in random alloys: Korringa-kohn-rostoker coherent-potential approximation,” *Phys. Rev. B*, vol. 31, pp. 3260–3277, Mar 1985.
- [24] K. Hoang and S. D. Mahanti, “Electronic structure of Ga-, In-, and Tl-doped PbTe: A supercell study of the impurity bands,” *Phys. Rev. B*, vol. 78, p. 085111, Aug. 2008.
- [25] Y. Imai, Y. Mori, S. Nakamura, and K.-i. Takarabe, “Energetic consideration of the conduction type of Mg2Si doped with Cu, Ag, or Au using first-principle calculations,” *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 549, pp. 175–178, 2013.
- [26] A. Prytuliak, E. Godlewska, K. Mars, and D. Berthebaud, “Synchrotron Study of Ag-Doped Mg2Si: Correlation Between Properties and Structure,” *Journal of Electronic Materials*, vol. 43, pp. 3746–3752, Oct 2014.
- [27] C. M. Jaworski, V. Kulbachinskii, and J. P. Heremans, “Resonant level formed by tin in bi_2te_3 and the enhancement of room-temperature thermoelectric power,” *Phys. Rev. B*, vol. 80, p. 233201, Dec 2009.
- [28] J. P. Heremans and B. Wiendlocha, “Tetradymites: Bi_2Te_3 -Related Materials,” in *Materials Aspect of Thermoelectricity* (C. Uher, ed.), Taylor and Francis, Boca Raton, FL, USA, 2017.

-
- [29] M. Fuccillo, S. Jia, M. Charles, and R. Cava, “Thermoelectric Properties of $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ Compensated by Native Defects and Sn Doping,” *Journal of Electronic Materials*, vol. 42, no. 6, pp. 1246–1253, 2013.
- [30] B. Wiendlocha, H. Jin, J. Tobola, S. Kaprzyk, and J. P. Heremans, “Search for resonant impurities in bismuth and bismuth antimony alloys—First principles study,” *The 30th International Conference on Thermoelectrics, 2011. July 17–21, Traverse City, MI (USA)*.
- [31] J. P. Heremans, H. Jin, and B. Wiendlocha, “Potassium is a resonant level in $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ alloys,” *APS March Meeting, 2012. February 27–March 2, Boston, MA. (USA)*.
- [32] H. Jin, B. Wiendlocha, C. Orovets, and J. P. Heremans, “Thermoelectric properties of alkali-doped Bismuth-Antimony alloys and discovery of potassium as a resonant impurity,” *The 31th International Conference on Thermoelectrics, 2012. July 9–12, Aalborg, Denmark*.
- [33] R. Kubo, “Statistical-mechanical theory of irreversible processes. i. general theory and simple applications to magnetic and conduction problems,” *Journal of the Physical Society of Japan*, vol. 12, no. 6, pp. 570–586, 1957.
- [34] D. A. Greenwood, “The boltzmann equation in the theory of electrical conduction in metals,” *Proceedings of the Physical Society*, vol. 71, no. 4, p. 585, 1958.
- [35] C. Y. Ho, M. W. Ackerman, K. Y. Wu, S. G. Oh, and T. N. Havill, “Thermal conductivity of ten selected binary alloy systems,” *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, vol. 7, no. 3, pp. 959–1178, 1978.
- [36] A. Vernes, H. Ebert, and J. Banhart, “Electronic conductivity in $\text{ni}_x\text{cr}_{1-x}$ and $\text{ni}_x\text{cu}_{1-x}$ fcc alloy systems,” *Phys. Rev. B*, vol. 68, p. 134404, Oct 2003.
- [37] C. M. Jaworski, B. Wiendlocha, V. Jovovic, and J. P. Heremans, “Combining alloy scattering of phonons and resonant electronic levels to reach a high thermoelectric figure of merit in pbtese and pbtes alloys,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 4, pp. 4155–4162, 2011.
- [38] T. Keiber, F. Bridges, B. C. Sales, and H. Wang, “Complex role for thallium in PbTe:Tl from local probe studies,” *Phys. Rev. B*, vol. 87, p. 144104, Apr 2013.
- [39] Y. Pei, A. LaLonde, S. Iwanaga, and G. J. Snyder, “High thermoelectric figure of merit in heavy hole dominated pbte,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 4, pp. 2085–2089, 2011.
- [40] S. V. Airapetyants, M. N. Vinograd, I. N. Dubrovsk, N. V. Kolomoet and I. M. Rudnik, “Structure of the valence band of heavily doped lead telluride,” *Soviet Physics Solid State*, vol. 8, pp. 1069–1072, 1966.
- [41] A. J. Crocker and L. M. Rogers, “Interpretation of the hall coefficient, electrical resistivity and seebeck coefficient of p-type lead telluride,” *British Journal of Applied Physics*, vol. 18, no. 5, p. 563, 1967.
- [42] I. A. Chernik, V. I. Kaidanov, M. I. Vinogradova and N. V. Kolomoets, “Investigation of the valence band of lead telluride using transport phenomena,” *Sov. Phys. Semiconduct.*, vol. 2, p. 645–651, 1968.
- [43] G. D. Mahan and J. O. Sofo, “The best thermoelectric,” *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 93, no. 15, pp. 7436–7439, 1996.

5. Omówienie pozostałych osiągnięć naukowo – badawczych

Moje pozostałe prace naukowo–badawcze można pogrupować w 3 kategorie: (i) badania materiałów termoelektrycznych (bez domieszek rezonansowych), (ii) badania nadprzewodników, (iii) badania materiałów magnetycznych i magnetokalorycznych. Szczegółowy wykaz całego dorobku naukowo–badawczego oraz dydaktycznego, wraz z opisem mojego wkładu w opublikowane prace, zawiera **załącznik nr 3**: *Wykaz opublikowanych prac naukowych oraz informacja o osiągnięciach dydaktycznych, współpracy naukowej i popularyzacji nauki*. Prace, opublikowane przed 2009. rokiem, pochodzą z okresu sprzed uzyskania stopnia doktora. Wiele z tych prac powstało w bezpośredniej współpracy ze znakomitymi grupami doświadczalnymi z Polski i zagranicy, a badania teoretyczne umożliwiły zrozumienie i interpretację obserwowanych zjawisk fizycznych. Poniżej krótko opiszę jedynie wybrane, najważniejsze (z punktu widzenia wyników teoretycznych) rezultaty.

5.1. Prace dotyczące materiałów termoelektrycznych

- [P1] Joseph P. Heremans and Bartłomiej Wiendlocha, "Tetradymites: Bi₂Te₃-Related Materials". Rozdział w monografii "Materials Aspect of Thermoelectricity", ed. Ctirad Uher, CRC Press, Boca Raton, FL (USA), 2017, strony 39-94.
- [P2] Jean-Baptiste Vaney, Gaelle Delaizir, Bartłomiej Wiendlocha, Janusz Tobola, Eric Alleno, Andrea Piarristeguy, Antonio Pereira Gonçalves, Christine Gendarme, Bernard Malaman, Anne Dauscher, Christophe Candolfi, and Bertrand Lenoir, "Effect of Isovalent Substitution on the Electronic Structure and Thermoelectric Properties of the Solid Solution α -As₂Te_{3-x}Se_x ($0 \leq x \leq 1.5$)", *Inorganic Chemistry* **56**, 2248 (2017).
- [P3] K. Kutorasinski, B. Wiendlocha, S. Kaprzyk, and J. Tobola, "Electronic structure and thermoelectric properties of n- and p-type SnSe from first-principles calculations", *Physical Review B* **91**, 205201 (2015).
- [P4] K. Kutorasinski, B. Wiendlocha, J. Tobola, and S. Kaprzyk, "Importance of relativistic effects in electronic structure and thermopower calculations for Mg₂Si, Mg₂Ge, and Mg₂Sn", *Phys. Rev. B* **89**, 115205 (2014).
- [P5] J. Bourgeois, J. Tobola, B. Wiendlocha, L. Chaput, P. Zwolenski, D. Berthebaud, F. Gascoin, Q. Recour, H. Scherrer, "Study of electron, phonon and crystal stability versus thermoelectric properties in Mg₂X (X = Si, Sn) compounds and their alloys", *Functional Materials Letters* **6**, 1340005 (2013)
- [P6] C. Candolfi, B. Lenoir, A. Dauscher, E. Guilmeau, J. Hejtmanek, J. Toboła, B. Wiendlocha, S. Kaprzyk, "Transport properties of the Mo₃Sb₇ compound", *Physical Review B* **79**, 035114 (2009).

Poza układami, zawierającymi domieszki rezonansowe, w swojej pracy naukowej zajmowałem się nie-domieszkowanymi, bądź domieszkowanymi "klasycznie" materiałami termoelektrycznymi. Moje prace koncentrowały się w dalszym ciągu wokół badań struktury elektronowej materiału i jej związku z elektronowymi własnościami transportowymi. Do najważniejszych osiągnięć w/w prac zaliczyć można:

[P1] Przeanalizowanie, w sposób systematyczny, ewolucji struktury elektronowej, powierzchni Fermiego, mas efektywnych i termosil, dla tetradymitów Bi₂Te₃, Bi₂Se₃ i Sb₂Te₃. Wyjaśnienie przyczyny,

obserwowanego wcześniej w literaturze, przeszacowania teoretycznej wartości współczynnika Seebecka dla Bi_2Se_3 typu p (zła pozycja drugiego maksimum pasma walencyjnego).

[P3] Zbadanie anizotropowych własności transportowych półprzewodnika SnSe o rekordowo wysokim zT , z uwzględnieniem zmian w strukturze krystalicznej w funkcji temperatury. Prognoza bardzo dobrych własności termoelektrycznych materiału typu n.

[P4] Zbadanie wpływu sprzężenia spin-orbita na strukturę elektronową, masy efektywne i termosilę Mg_2Si , Mg_2Ge , i Mg_2Sn . Wykazanie (wcześniej nie dostrzeżonego) ogromnego wpływu sprzężenia na termosilę w Mg_2Sn .

5.2. Prace dotyczące nadprzewodników

- [P7] Judyta Strychalska-Nowak, Bartłomiej Wiendlocha, Katarzyna Hołowacz, Paula Reczek, Mateusz Podgórski, Michał J Winiarski and Tomasz Klimczuk, "Fermi-liquid behavior of binary intermetallic compounds Y_3M ($\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Rh}, \text{Pd}, \text{Ir}, \text{Pt}$)", *Mater. Res. Express* **4**, 066501 (2017)
- [P8] B. Wiendlocha, R. Szczeniak, A. P. Durajski, M. Muras, "Pressure effects on the unconventional superconductivity of noncentrosymmetric LaNiC_2 ", *Physica Review B* **94**, 134517 (2016).
- [P9] J. Strychalska, M. Roman, Z. Sobczak, B. Wiendlocha, M.J. Winiarski, F. Ronning, T. Klimczuk, "Physical properties and electronic structure of La_3Co and La_3Ni intermetallic superconductors", *Physica C* **528**, 73 (2016).
- [P10] M. J. Winiarski, B. Wiendlocha, S. Gołąb, S. K. Kushwaha, P. Wiśniewski, D. Kaczorowski, J. D. Thompson, R. J. Cava and T. Klimczuk, "Superconductivity in CaBi_2 ", *Physical Chemistry Chemical Physics* **18**, 21737 (2016).
- [P11] M. J. Winiarski, B. Wiendlocha, M. Sternik, P. Wiśniewski, J. R. O'Brien, D. Kaczorowski, and T. Klimczuk, "Rattling-enhanced superconductivity in $\text{MV}_2\text{Al}_{20}$ ($\text{M} = \text{Sc}, \text{Lu}, \text{Y}$) intermetallic cage compounds", *Phys. Rev. B* **93**, 134507 (2016)
- [P12] K. Jasiewicz, B. Wiendlocha, P. Korbeń, S. Kaprzyk and J. Tobola, "Superconductivity of $\text{Ta}_{34}\text{Nb}_{33}\text{Hf}_8\text{Zr}_{14}\text{Ti}_{11}$ high entropy alloy from first principles calculations", *Physica Status Solidi Rapid Research Letters* **10**, 415 (2016)
- [P13] B. Wiendlocha, M. J. Winiarski, M. Muras, C. Zvoriste-Walters, J.-C. Griveau, S. Heathman, M. Gazda, and T. Klimczuk, "Pressure effects on the superconductivity of the HfPd_2Al Heusler compound: Experimental and theoretical study", *Phys. Rev. B* **91**, 024509 (2015).
- [P14] Bartłomiej Wiendlocha, Malgorzata Sternik, "Effect of the tetragonal distortion on the electronic structure, phonons and superconductivity in the Mo_3Sb_7 superconductor" *Intermetallics* **53**, 150 (2014).
- [P15] B. Wiendlocha, J. Tobola, S. Kaprzyk, and A. Kolodziejczyk, "Electronic structure, magnetism, and spin fluctuations in the superconducting weak ferromagnet Y_4Co_3 ", *Phys. Rev. B* **83**, 094408 (2011).
- [P16] B. Wiendlocha, J. Tobola, M. Sternik, S. Kaprzyk, K. Parliński, A. M. Oleś, "Superconductivity of Mo_3Sb_7 from first principles", *Physical Review B* **78**, 060507(R) (2008).

- [P17] B. Wiendlocha, J. Tobała, S. Kaprzyk, D. Fruchart, "Electronic structure, superconductivity and magnetism study of Cr_3GaN and Cr_3RhN " *Journal of Alloys and Compounds* **422**, 289 (2007).
- [P18] A. Kołodziejczyk, B. Wiendlocha, R. Zalecki, J. Tobała, S. Kaprzyk, "Superconductivity, Weak Itinerant Ferromagnetism and Electronic Band Structure of Y_9Co_7 ", *Acta Physica Polonica A* **111**, 513 (2007).
- [P19] B. Wiendlocha, J. Tobała, S. Kaprzyk, "Electronic structure of the noncentrosymmetric superconductor $\text{Mg}_{10}\text{Ir}_{19}\text{B}_{16}$ " <http://arxiv.org/abs/0704.1295>
- [P20] B. Wiendlocha, J. Tobała, S. Kaprzyk, "Search for Sc_3XB ($X = \text{Tl}, \text{In}, \text{Ga}, \text{Al}$) perovskites superconductors and proximity of weak ferromagnetism", *Physical Review B* **73**, 134522 (2006).
- [P21] B. Wiendlocha, J. Tobała, S. Kaprzyk, D. Fruchart, J. Marcus, "Competition of ferromagnetism and superconductivity in Sc_3InB ", *Physica Status Solidi B*, **243**, 351 (2006).

W pracach, dotyczących nadprzewodnictwa, zajmowałem się badaniami struktury elektronowej, własności dynamicznych i oddziaływania elektron-fonon nadprzewodników klasycznych, tzn. takich, w których za nadprzewodnictwo odpowiada sprzężenie elektron-fonon. W większości prac stosowałem tzw. przybliżenie *rigid muffin tin*, w którym odseparowuje się wkład elektronowy od fononowego, i oblicza się stałą sprzężenia elektron-fonon na podstawie niezależnych obliczeń elektronowych i fononowych. Umożliwia to m.in. badanie wpływu domieszkowania i defektów na nadprzewodnictwo, oraz pozwala badać materiały nieuporządkowane, jak i o bardzo złożonej komórce elementarnej. Badałem również wpływ fluktuacji spinowych na nadprzewodnictwo. Do najciekawszych wyników zaliczam tutaj (chronologicznie od prac najstarszych):

[P20]-[P21] Prognoza wystąpienia nadprzewodnictwa w związku Sc_3InB i serii Sc_3XB oraz przejścia od nadprzewodnictwa do słabego ferromagnetyzmu w funkcji koncentracji atomów boru. Wyniki częściowo pozytywnie zweryfikowano doświadczalnie i pokazano decydujący wpływ koncentracji atomów boru na wartość T_c .

[P15],[P18] Zbadanie struktury elektronowej i unikalnego, kwazi-jednowymiarowego magnetyzmu nadprzewodnika $\text{Y}_4\text{Co}_3/\text{Y}_9\text{Co}_7$, gdzie momenty magnetyczne lokują się jedynie na krawędziach złożonej komórki elementarnej związku. Rysunki rozkładu gęstości magnetyzacji z tej pracy zostały wyróżnione poprzez prezentację w rubryce *Kaleidoscope* na stronie głównej *Physical Review B*.

[P14],[P16] Pokazanie, że nadprzewodnictwo związku Mo_3Sb_7 pochodzi od oddziaływania elektron-fonon, co było wówczas przedmiotem badań w literaturze, oraz zbadanie wpływu fluktuacji spinowych i dystorsji strukturalnej na nadprzewodnictwo tego związku.

[P12] Zbadanie struktury elektronowej i wyznaczenie stałej sprzężenia elektron-fonon pierwszego nadprzewodzącego stopu o wysokiej entropii $\text{Ta}_{34}\text{Nb}_{33}\text{Hf}_8\text{Zr}_{14}\text{Ti}_{11}$, co pokazało, że nadprzewodnictwo ma podłoże fononowe, natomiast w związku mogą występować wzmocnione efekty deparujące, ponieważ pojawiają się znaczące ilościowe różnice w wielkości temperatury krytycznej w stosunku do pomiarów.

[P11] Teoretyczne i doświadczalne zbadanie własności nadprzewodzących, struktury elektronowej i własności dynamicznych serii związków o budowie klatkowej $\text{MV}_2\text{Al}_{20}$ pozwoliło stwierdzić, że drgania atomów M determinują wielkość temperatury krytycznej w tej serii związków. W szczególności, gdy występuje tzw. efekt *rattlingu* – drgania atomu M stają się anharmoniczne, nisko-częstościowe i odseparowane od pozostałych modów fononowych – temperatura krytyczna i stała sprzężenia elektron-fonon ulega podwyższeniu, co najlepiej obrazuje przypadek $\text{ScV}_2\text{Al}_{20}$.

[P10] Zbadanie kwazi-dwuwymiarowej struktury elektronowej nowego nadprzewodnika CaBi_2 i stwierdzenie bardzo silnego wpływu sprzężenia spin-orbita na własności materiału.

[P8] W ostatnim czasie poszerzyłem używane metody o obliczenia pełnej funkcji sprzężenia elektron-fonon (tzw. funkcja Eliashberga), co pozwoliło na dokładne zbadanie ewolucji sprzężenia elektron-fonon i nadprzewodnictwa w funkcji ciśnienia dla niekonwencjonalnego, niecentrosymetrycznego nadprzewodnika LaNiC_2 . Obliczenia pokazały, że obserwowany eksperymentalnie w niższych rejonach ciśnień zewnętrznych, wzrost T_c może być wytłumaczony przez elektronowo-fononowy mechanizm nadprzewodnictwa. Co ciekawsze, znikanie nadprzewodnictwa, zaobserwowane doświadczalnie powyżej 7 GPa, musi być związane z powstawaniem nowej fazy elektronowej w materiale, gdyż z punktu widzenia oddziaływań elektron-fonon, T_c powinna w dalszym ciągu monotonicznie wzrastać.

5.3. Prace dotyczące materiałów magnetycznych i magnetokalorycznych

[P22] Bartłomiej Wiendlocha, SunPhil Kim, Yeseul Lee, Bin He, Gloria Lehr, Mercuri G. Kanatzidis, Donald T. Morelli and Joseph P. Heremans, "Eu²⁺ – Eu³⁺ valence transition in double, Eu-, and Na-doped PbSe from transport, magnetic, and electronic structure studies", *Physical Chemistry Chemical Physics* **19**, 9606 (2017).

[P23] J. Łażewski, P. Piekarczyk, J. Tobała, B. Wiendlocha, P. T. Jochym, M. Sternik, and K. Parlinski, "Phonon Mechanism of the Magnetostructural Phase Transition in MnAs", *Phys. Rev. Lett.* **104**, 147205 (2010).

[P24] B. Wiendlocha, J. Tobała, S. Kaprzyk, R. Zach, E. K. Hlil, D. Fruchart, "Magnetocaloric properties of $\text{Fe}_{2-x}\text{T}_x\text{P}$ ($T = \text{Ru}$ and Rh) from electronic structure calculations and magnetisation measurements", *Journal of Physics D: Applied Physics* **41**, 205007 (2008).

[P25] J. Tobała, B. Wiendlocha, S. Kaprzyk, R. Zach, E. K. Hlil, D. Fruchart, "Electronic structure calculations of ferromagnetic and paramagnetic state in magnetocaloric materials $\text{Mn}_{1-x}\text{T}_x\text{As}$ and $\text{Fe}_{2-x}\text{T}_x\text{P}$ ". Proceedings of the 2nd International Conference of the IIR on Magnetic Refrigeration at Room Temperature, 11-13 april 2007, Portoroz, Slovenia. pp. 119-126.

W tym punkcie chciałbym szerzej wspomnieć o wynikach zamieszczonych w dwóch pracach, tj. [P22] i [P24]. Praca [P22] dotyczy własności elektronowych, transportowych i magnetycznych podwójnie domieszkowanego półprzewodnika PbSe, a własności magnetyczne układu miały kluczową rolę dla zrozumienia zaobserwowanych w materiale zjawisk. PbSe jest jednym z klasycznych materiałów półprzewodnikowych, badanym od dziesięcioleci pod kątem zastosowań optoelektronicznych i termoelektrycznych. W szczególności, PbSe domieszkowany Eu jest wykorzystywany do budowy detektorów i laserów podczerwonych. Jony Eu, wprowadzone w miejsce Pb, uzyskują dwuwartościową konfigurację elektronową Eu^{2+} , z w połowie wypełnioną powłoką 4f (konfiguracja $4f^7$). Eu jest zatem domieszką neutralną w stosunku do Pb^{2+} , a jony Eu^{2+} mają siny, zlokalizowany moment magnetyczny $7 \mu_B$ powłoki $4f^7$. W toku badań doświadczalnych i teoretycznych, opisanych w tej pracy, odkryliśmy, że pod wpływem dodatkowego domieszkowania Na, w PbSe:Eu w sposób kontrolowany można wywołać zmianę walencyjności Eu^{2+} ($4f^7$) – Eu^{3+} ($4f^6$), i stworzyć stan o mieszanej walencyjności. Objawia się to spektakularnymi zmianami własności fizycznych, tj. koncentracja ładunku (Eu^{3+} staje się donorem) czy magnetyzacja (Eu^{3+} jest niemagnetyczny) zmieniają się o rzędy wielkości. Obliczenia struktury elektronowej pokazują, że dodatkowe domieszkowanie Na prowadzi do obniżenia poziomu Fermiego na tyle blisko piku gęstości stanów od jonów Eu^{2+} , że indukuje to niestabilność w układzie i wyzwala przejście do stanu o mieszanej walencyjności Eu^{2+} – Eu^{3+} . Jest to pierwsze opisane w literaturze,

kontrolowalne wywołanie zmiany walencyjności, poprzez wprowadzenie niewielkiej ilości dodatkowych atomów domieszki do materiału.

W pracy [P24] przeprowadzono szczegółowe obliczenia struktury elektronowej, własności magnetycznych oraz entropii elektronowej i magnetycznej dla materiałów na bazie ferromagnetyka Fe_2P , w stanie ferromagnetycznym i paramagnetycznym, zasymulowanym w przybliżeniu CPA poprzez nieporządek momentów magnetycznych. Celem prac było zrozumienie i opisanie własności magnetokalorycznych układu, za które odpowiada w głównej mierze zmiana entropii magnetycznej podczas przejścia fazowego do stanu paramagnetycznego. Przy pomocy obliczeń numerycznych oraz modelu pola średniego udało się to zrobić w bardzo dobrej zgodności z wynikami doświadczalnymi, co pokazało prawidłowe zrozumienie efektu magnetokalorycznego w tych materiałach. Praca ta w większości powstała podczas mojego dwumiesięcznego pobytu na stypendium w Institut Néel, CNRS Grenoble we Francji, gdzie uczestniczyłem również w doświadczalnej części opisanych prac.

5.4. Inne

Poza publikacyjną działalnością stricte naukową, napisałem kilka artykułów dotyczących historii i działalności Akademickiego Klubu Podwodnego KRAB AGH, z którym jestem związany od ponad 15 lat (ukazały się w ogólnopolskich czasopismach nurkowych, tj. *Podwodny Świat*, *Wielki Błękit*, *Nurkowanie*). Ponadto, jestem autorem rozdziału "Fizyka Nurkowania" w podręczniku "Nurkowanie" autorstwa Łukasza Mrowca, wydane drukiem przez wyd. Scriptum z Krakowa w 2007 roku.

5.5. Dane bibliometryczne wszystkich publikacji

Liczba wszystkich publikacji: 37, w tym w bazie Web of Science: 33

Liczba cytowań: 694, bez autocytowań: 596.

Indeks H: 12


Bartłomiej Wiendlocha