

Warszawa, 11 stycznia 2019

Autoreferat przedstawiający opis dorobku i osiągnięć naukowych (w języku polskim)

Dr Nevill Gonzalez Szwacki

N. Gonzalez Szwacki

Spis treści

1. Życiorys	3
1.1 Dane osobowe	3
1.2 Stopnie naukowe i tytuły zawodowe	3
1.3 Zatrudnienie w jednostkach naukowych	3
2. Osiągnięcie naukowe	4
2.1 Wprowadzenie	5
2.2 Cel pracy	7
2.3 Metodologia obliczeń	8
2.3.1 Funkcjonały wymiany i korelacji	9
2.3.2 Błąd samooddziaływania w obliczeniach DFT	10
2.4 Opis prac habilitacyjnych	11
2.4.1 Oddziaływanie Fe z wodorem w Si (prace H1 i H2)	11
2.4.2 Wpływ ciśnienia na własności magnetyczne GaMnAs (praca H6)	13
2.4.3 Chemiczna separacja faz w GaN domieszkowanym Fe, Mn lub Cr (prace H3 i H4)	14
2.4.4 Tworzenie się kompleksów {Mn,Mg _n } i {Mn,Si _n } w GaN (prace H5 i H8)	15
2.4.5 Domieszkowanie jonami Mn związku Al _x Ga _{1-x} N (praca H7)	18
3. Pozostały dorobek i osiągnięcia naukowo-badawcze	20
3.1 Struktury objętościowe	20
3.2 Struktury zero-, jedno- i dwu-wymiarowe	20
4. Działalność naukowa	24
4.1 Publikacje po doktoracie	24
4.2 Cytowalność	25
4.3 Budowa zespołu i umiejętności kierownicze	25
4.3.1 Promotorstwo i promotorstwo pomocnicze	25
4.3.2 Funkcje kierownicze	25
4.4 Udział w projektach badawczych i badawczo-rozwojowych	25
4.5 Recenzje	26
4.5.1 Recenzje artykułów dla czasopism naukowych	26
4.5.2 Recenzje projektów badawczych	26
4.6 Działalność dydaktyczna i popularyzatorska	27
5. Udział w konferencjach (plakaty, wystąpienia ustne lub referaty zaproszone)	28
6. Pełna lista publikacji habilitanta	31

W. Górnika h.

1. Życiorys

1.1. Dane osobowe

Imię i nazwisko: Nevill Gonzalez Szwacki

Data i miejsce urodzenia: 9 września 1973, Merida (Wenezuela)

Żonaty, jedno dziecko

1.2. Stopnie naukowe i tytuły zawodowe

Czerwiec 2003

Doktor nauk przyrodniczych, Instytut Fizyki, Polska Akademia Nauk w Warszawie. Rozprawa doktorska pt.: „*Własności strukturalne, elektronowe i optyczne stopów GaAs_{1-x}N_x i Ga_{1-x}B_xAs: obliczenia z pierwszych zasad*”, Promotor: prof. dr hab. Piotr Bogusławski

Listopad 1998

Magister fizyki, Instytut Fizyki Teoretycznej, Wydział Fizyki UW. Praca magisterska pt.: „*Trójwymiarowy model oddziaływania pomiędzy warstwami magnetycznymi w supersieci EuTe/PbTe*”, Promotor: prof. dr hab. Jan Blinowski

1.3. Zatrudnienie w jednostkach naukowych

- **2010-obecnie – Adiunkt naukowy**, Instytut Fizyki Teoretycznej, Wydział Fizyki UW
- **2004-2009 – Robert A. Welch Postdoctoral Fellow**
 - Dept. of Physics, Texas Southern University, Houston, Texas (2008-2009)
 - Dept. of Physics, Texas Tech University, Lubbock, Texas (2006-2008)
 - Dept. of Mechanical Engineering & Material Science, Rice University, Houston, Texas (2004-2006)
- **2003-2006 – Adiunkt**, Instytut Fizyki, Polska Akademia Nauk w Warszawie

N. Gonzalez Szwacki

2. Osiągnięcie naukowe

- Jako osiągnięcie naukowe habilitant, zgodnie z art. 16 ust. 2 ustawy z dnia 14 marca 2003 r.¹, wskazuje cykl publikacji powiązanych tematycznie zatytułowany:

Badanie wpływu domieszek metali przejściowych na własności klasycznych półprzewodników metodą obliczeń z pierwszych zasad

- Na cykl publikacji powiązanych tematycznie składają się (publikacje [1–8]¹¹):

H1. **N. Gonzalez Szwacki** and S. K. Estreicher, „*First-principles investigations of Fe-H interactions in silicon*”, *Physica B* 401-402, 171 (2007).

IF: 0.751, Punktacja MNiSW: 20 pkt.

H2. **N. Gonzalez Szwacki**, M. Sanati, and S. K. Estreicher, „*Two FeH pairs in n-type Si and their implications: A theoretical study*”, *Phys. Rev. B* 78, 113202 (2008).

IF: 3.322, Punktacja MNiSW: 35 pkt.

H3. **N. Gonzalez Szwacki**, J. A. Majewski, and T. Dietl, „*Aggregation and magnetism of Cr, Mn, and Fe cations in GaN*”, *Phys. Rev. B* 83, 184417 (2011).

IF: 3.691, Punktacja MNiSW: 35 pkt.

H4. A. Navarro-Quezada, **N. Gonzalez Szwacki**, W. Stefanowicz, T. Li, A. Grois, T. Devillers, M. Rovezzi, R. Jakiela, B. Faina, J. A. Majewski, M. Sawicki, T. Dietl, and A. Bonanni, „*Fe-Mg interplay and the effect of deposition mode in (Ga,Fe)N doped with Mg*”, *Phys. Rev. B* 84, 155321 (2011).

IF: 3.691, Punktacja MNiSW: 35 pkt.

H5. T. Devillers, M. Rovezzi, **N. Gonzalez Szwacki**, S. Dobkowska, W. Stefanowicz, D. Sztenkiel, A. Grois, J. Suffczyński, A. Navarro-Quezada, B. Faina, T. Li, P. Glatzel, F. d'Acapito, R. Jakiela, M. Sawicki, J. A. Majewski, T. Dietl, and A. Bonanni, „*Manipulating Mn-Mg_k cation complexes to control the charge- and spin-state of Mn in GaN*”, *Sci. Rep. 2*, 722 (2012).

IF: 2.927, Punktacja MNiSW: 40 pkt.

H6. **N. Gonzalez Szwacki**, J. A. Majewski, and T. Dietl, „*(Ga,Mn)As under pressure: A first-principles investigation*”, *Phys. Rev. B* 91, 184409 (2015).

IF: 3.718, Punktacja MNiSW: 35 pkt.

H7. M. Rovezzi, W. Schlögelhofer, T. Devillers, **N. Gonzalez Szwacki**, T. Li, R. Adhikari, P. Glatzel, and A. Bonanni, „*Incorporation of Mn in Al_xGa_{1-x}N probed by x-ray absorption and emission spectroscopy, high-resolution microscopy, x-ray diffraction, and first-principles calculations*”, *Phys. Rev. B* 92, 115308 (2015).

IF: 3.718, Punktacja MNiSW: 35 pkt.

H8. **N. Gonzalez Szwacki**, „*Formation of Mn-Si_n complexes in GaN: A first principles investigation*”, *Solid State Commun.* 259, 16 (2017).

IF: 1.549, Punktacja MNiSW: 30 pkt.

¹ Ustawa 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.).

¹¹ W Punkcie 6 autoreferatu.

N. Gonzalez Szwacki

2.1. Wprowadzenie

Prace nad półprzewodnikami magnetycznymi rozpoczęły się na początku lat 60-tych XX wieku od chalkogenków europu. Półprzewodniki EuO, EuS i EuSe wykazują ferromagnetyzm a EuTe wykazuje antyferromagnetyzm w niskich temperaturach i ich właściwości magnetyczne okazały się być silnie skorelowane z ich właściwościami elektrycznymi i optycznymi^{III}. Pod koniec lat 70-tych odkryto, że właściwości magnetyczne CdTe mogą być wzmocnione przez domieszkowanie manganem. Półprzewodniki magnetyczne, w których jony magnetyczne zastępują część jonów niemagnetycznego materiału macierzystego, nazywane są rozcieńczonymi półprzewodnikami magnetycznymi (DMS, z ang. *diluted magnetic semiconductor*). Pomimo stosunkowo niskiej koncentracji jonów magnetycznych, wiele cech wykazywanych przez DMS-y jest podobnych do cech półprzewodników o wysokiej koncentracji jonów magnetycznych (jak wspomnianych powyżej chalkogenków europu) ze względu na oddziaływanie wymiany *sp-d* pomiędzy spinami zdelokalizowanych nośników a spinami zlokalizowanymi na jonach magnetycznych. Większość badań nad półprzewodnikami magnetycznymi jest obecnie prowadzona na DMS-ach, które obejmują między innymi DMS-y II-VI, III-V, IV-VI oraz te oparte na grupie IV-ej.

Zaletą DMS-ów II-VI (jak CdMnTe) jest to, że mogą one być otrzymywane przez te same techniki wzrostu, co stosowane do otrzymywania półprzewodnika macierzystego, o ile koncentracja jonów Mn (lub innych jonów magnetycznych) nie przekroczy progu rozpuszczalności^{IV}. Ferromagnetyzm w DMS-ach został po raz pierwszy opisany w DMS-ach IV-VI dla GeTe domieszkowanego jonami manganu. Dla $\text{Ge}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ raportowano wysokie temperatury przejścia do stanu ferromagnetycznego osiągające 167 K dla koncentracji manganu $x = 0.50$ ^V. Obserwowany ferromagnetyzm został wyjaśniony w ramach wymiany pośredniej typu Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida (RKKY) między zlokalizowanymi momentami magnetycznymi sprzężonymi przez oddziaływanie z elektronami z pasma przewodnictwa^{VI}. Już przed rozpowszechnieniem się techniki epitaksji z wiązek molekularnych (MBE, z ang. *molecular beam epitaxy*) do otrzymywania DMS-ów III-V wiadomo było, że metale przejściowe wprowadzają stany akceptorowe do związków III-V. W wielu przypadkach są to głębokie stany akceptorowe, z wyjątkiem na przykład Mn, który wprowadza płytki akceptor o energii ~ 0.1 eV do przerwy energetycznej GaAs^{VII}. Późniejsze zwiększenie koncentracji jonów Mn w GaAs, przy użyciu metody MBE, zaowocowało otrzymaniem ferromagnetycznego (Ga,Mn)As o temperaturze Curie, T_C , 190 K^{VIII}. Sprzężenie ferromagnetyczne pomiędzy momentami magnetycznymi zlokalizowanymi na jonach Mn oraz szereg wyników eksperymentalnych uzyskanych dla (Ga,Mn)As wyjaśniono w ramach teoretycznego modelu *p-d* Zenera opisującego sprzężenie pomiędzy elektronami *d* manganu za pośrednictwem dziur pasmowych^{IX}. W literaturze toczą się dyskusje na temat natury dziur, czy znajdują się one w paśmie walencyjnym, czy też w paśmie domieszkowym^X.

W celu zaobserwowania uporządkowania ferromagnetycznego lub antyferromagnetycznego w DMS-ach należy wprowadzić znaczną ilość jonów magnetycznych, która zwykle przekracza granicę rozpuszczalności pierwiastka w półprzewodniku macierzystym. Do syntezy półprzewodników magnetycznych III-V należy więc stosować techniki wzrostu zdolne do wytwarzania materiałów w warunkach odległych od równowagi termodynamicznej. Epitaksja z wiązek molekularnych jest najczęściej

^{III} F. Matsukura and H. Ohno, in *Handb. Cryst. Growth* (North-Holland, Boston, 2015), pp. 649–682.

^{IV} J. K. Furdyna and J. Kossut, *Diluted Magnetic Semiconductors* (Acad. Press, 1988).

^V R. W. Cochrane, M. Plischke, and J. O. Ström-Olsen, *Phys. Rev. B* **9**, 3013 (1974).

^{VI} W. Dobrowolski, J. Kossut, and T. Story, in *Handb. Magn. Mater.* (Elsevier, 2003), pp. 289–377.

^{VII} R. A. Chapman and W. G. Hutchinson, *Phys. Rev. Lett.* **18**, 443 (1967).

^{VIII} T. Dietl and H. Ohno, *Rev. Mod. Phys.* **86**, 187 (2014).

^{IX} T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, J. Cibert, and D. Ferrand, *Science* **287**, 1019 (2000).

^X S. Ohya, K. Takata, and M. Tanaka, *Nat. Phys.* **7**, 342 (2011).

stosowaną metodą przygotowywania takich metastabilnych materiałów. W zwykłych warunkach wzrostu MBE, silne domieszkowanie związków III-V metalami przejściowymi powoduje segregację jonów domieszek na froncie wzrostu i następnie tworzenie się niepożądanych związków o strukturze krystalicznej innej niż ta, którą posiada półprzewodnik macierzysty. Uniemożliwia to otrzymanie magnetycznych stopów półprzewodnikowych^{XI}. Ogólną strategią zapobiegania tej segregacji powierzchniowej jest obniżenie temperatury wzrostu. Temperatura ta powinna być wystarczająco wysoka, aby utrzymać epitaksjalny wzrost pojedynczej fazy i pojedynczego kryształu (Ga,Mn)As, ale na tyle niska, aby zahamować segregację jonów Mn i tworzenie się wtórnych faz, takich jak MnAs o heksagonalnej strukturze NiAs, która jest fazą stabilną termodynamicznie. W przypadku zastosowania odpowiednich warunków wzrostu, Mn najczęściej wbudowuje się w pozycje podstawieniowe w podsieci kationowej^{XII}. Doskonalenie technologii wzrostu (Ga,Mn)As zaowocowało tym, że raportowane wartości na T_C wzrastały z roku na rok, jednak nadal są one poniżej temperatury pokojowej. Do zastosowań praktycznych konieczne są DMS-y o T_C wyższej niż temperatura pokojowa. W celu zwiększenia T_C w (Ga,Mn)As należy zwiększyć efektywną liczbę jonów Mn biorących udział w porządku ferromagnetycznym. W tym celu należy zminimalizować problem samokompensacji, w której biorą udział defekty będące podwójnymi donorami: antypołożeniowe defekty arsenu, As_{Ga} , i międzywęzłowe manganu, Mn_i . W celu zmniejszenia stopnia samokompensacji przeprowadzono, między innymi, szereg badań nad wpływem wygrzewania (Ga,Mn)As na T_C , które wykazały, że wzrost T_C wynika ze zmniejszenia koncentracji Mn_i , a tym samym wzrostu koncentracji dziur^{XIII, XIV}. Ostatnio wykazano, że w przypadku (Ga,Mn)As T_C można również zwiększyć stosując ciśnienie hydrostatyczne^{XV}.

Obserwacja ferromagnetyzmu o stosunkowo wysokiej T_C w (Ga,Mn)As oraz kompatybilność tego związku z heterostrukturami opartymi na GaAs zapoczątkowały badania na dużą skalę nad DMS-ami z szeroką gamą kombinacji półprzewodników macierzystych i pierwiastków magnetycznych jako ich domieszek, w szczególności DMS-ów z półprzewodnikami o dużej przerwie energetycznej, takich jak GaN i ZnO. Szeroko zakrojone badania DMS-ów opartych na GaN zostały również zmotywowane przez prace teoretyczne, które przewidywały ferromagnetyzm w temperaturze pokojowej dla (Ga,Mn)N silnie domieszkowanego na typ p^X. Jednocześnie, wiele prac doświadczalnych donosiło o ferromagnetyzmie z T_C powyżej temperatury pokojowej, a wiele innych donosiło o ferromagnetyzmie z T_C poniżej 20 K dla GaN domieszkowanego jonami metali przejściowych. Ta niejasna sytuacja sprawiła, że pojawiły się znaczne wysiłki, tak eksperymentalne jak i teoretyczne, w celu wyjaśnienia zaobserwowanego magnetyzmu^{XVI}. Jedną z przyczyn ferromagnetyzmu o wysokiej T_C w półprzewodnikach magnetycznych opartych na GaN może być eksperymentalnie obserwowana agregacja jonów magnetycznych w GaN, czyli współistnienie obszarów o wysokim i niskim stężeniu kationów magnetycznych^{XVII}. Niektóre badania wskazują również na obecność wtórnych faz, pochodzących z niskiej rozpuszczalności jonów magnetycznych w GaN, jako źródło ferromagnetyzmu. Pokazano również, że agregacja jonów magnetycznych może być kontrolowana przez kodomieszkowanie płytkimi donorami lub akceptorami (np. Mg lub Si). Szczególnie ważne w tym kontekście są wyniki otrzymane dla (Ga,Fe)N i (Ga,Mn)N,

^{XI} D. DeSimone, C. E. C. Wood, and C. A. Evans, J. Appl. Phys. **53**, 4938 (1982).

^{XII} R. Shioda, K. Ando, T. Hayashi, and M. Tanaka, Phys. Rev. B **58**, 1100 (1998).

^{XIII} T. Wojtowicz, J. K. Furdyna, X. Liu, K. M. Yu, and W. Walukiewicz, Phys. E **25**, 171 (2004).

^{XIV} K. W. Edmonds, P. Bogusławski, K. Y. Wang, R. P. Champion, S. N. Novikov, N. R. S. Farley, B. L. Gallagher, C. T. Foxon, M. Sawicki, T. Dietl, M. Buongiorno Nardelli, and J. Bernholc, Phys. Rev. Lett. **92**, 37201 (2004).

^{XV} M. Gryglas-Borysiewicz, A. Kwiatkowski, M. Baj, D. Wasik, J. Przybytek, and J. Sadowski, Phys. Rev. B **82**, 153204 (2010).

^{XVI} K. Sato, L. Bergqvist, J. Kudrnovský, P. H. Dederichs, O. Eriksson, I. Turek, B. Sanyal, G. Bouzerar, H. Katayama-Yoshida, V. A. Dinh, T. Fukushima, H. Kizaki, and R. Zeller, Rev. Mod. Phys. **82**, 1633 (2010).

^{XVII} T. Dietl, Nat. Mater. **9**, 965 (2010).

D. Gonzalez R.

dla których stwierdzono korelację pomiędzy domieszkowaniem, właściwościami magnetycznymi i dystrybucją jonów magnetycznych.

Półprzewodniki magnetyczne grupy IV są badane ze względu na ich kompatybilność z istniejącą technologią krzemową. Na przykład, wzrost polikrystalicznego Si domieszkowanego manganem o koncentracji jonów Mn przekraczającej 10% przeprowadzono na podłożu Si(001) przy użyciu MBE^{XVIII}. Wykazano jednak, że podczas wzrostu MBE powstają bogate w jony Mn wytrącenia^{XIX}. Może to być związane z tendencją domieszek metalicznych do wbudowywania się w pozycje międzywęzłowe w krzemie, co sprzyja tworzeniu się metalicznych wytrąceń. Ponadto obecność jonów metali przejściowych w krzemie nie zawsze jest pożądana, ponieważ wprowadzane przez nie głębokie stany domieszkowe często działają jako pułapki dla nośników prądu.

2.2. Cel pracy

Badania nad wpływem domieszek na własności klasycznych półprzewodników habilitant rozpoczął od ważnego technologicznie zagadnienia pasywacji głębokich stanów domieszkowych w krzemie. Głębokie stany pułapkowe dla nośników prądu powstają w krzemie w procesie wzrostu objętościowego krzemu. Jedną z najczęściej występujących „niechcianych” domieszek jest żelazo, a metodą na „pozbycie się” wprowadzonych przez żelazo głębokich stanów jest pasywacja tych stanów wodorem. W cyklu 5-ii prac (artykuły H1 i H2 oraz [9–11]) habilitant badał możliwość tworzenia się klastrów żelazowych oraz kompleksów $\{Fe, H_n\}$ w krzemie. Następnie badane było położenie poziomów domieszkowych w przerwie wzbronionej krzemu oraz wpływ wodoru na te stany. Ostatnim etapem było porównywanie widm fononowych powstałych kompleksów z danymi eksperymentalnymi.

W następnych latach habilitant zajął się badaniem domieszek magnetycznych intencjonalnie wprowadzanych do półprzewodników takich jak GaAs (artykuł H6) i GaN (artykuły H3, H4, H5 i H8) oraz związku potrójnego $Al_xGa_{1-x}N$ (artykuł H7). Domieszki magnetyczne, które były przedmiotem badań to żelazo, chrom i mangan w przypadku GaN i mangan w przypadku GaAs. W szczególności habilitant zajmował się zjawiskiem chemicznej separacji faz występującej w GaN:TM i GaAs:TM, gdzie TM (z ang. *transition metal*) to jeden z metali przejściowych. Było to wykonywane drogą modelowania komputerowego. Chemiczna separacja faz polega na grupowaniu się metali przejściowych wewnątrz macierzystego materiału przy jednoczesnym zachowaniu struktury krystalicznej tego materiału. Dzięki rachunkom z pierwszych zasad udało się ustalić, że grupowanie się domieszek następuje już w fazie powstawania próbek, czyli na powierzchni wzrostu. Tendencja ta jest silniejsza dla jonu Fe niż dla jonów Mn i Cr, co tłumaczy fakt doświadczalny powstawania klastrów i wytrąceń żelazowych już dla małych koncentracji żelaza w GaN (artykuły H3 i H4). Badany był również wpływ kodomieszkowania magnezem (artykuł H5) i krzemem (artykuł H8) na grupowanie się jonów Mn w GaN. Rola kodomieszkowania okazała się bardzo ważną, gdyż nie tylko potencjalnie zwiększa ilość nośników w kryształach, ale, jak to zostało potwierdzone przez modelowanie komputerowe, magnez i krzem tworzą odpowiednio kompleksy $\{Mn, Mg_n\}$ i $\{Mn, Si_n\}$ z Mn, które zapobiegają klastrowaniu się manganów w GaN, a co za tym idzie, sprzyjają ich bardziej jednorodnej dystrybucji w tym kryształach.

Ważne wnioski wynikające z cyklu publikacji habilitanta:

- Prace H1 i H2: Nie istnieje systematyczny sposób na pozbycie się powiązanych z jonami żelaza stanów pułapkowych w krzemie poprzez intencjonalne wprowadzanie wodoru (proces pasywacji wodorem). Zamiast poprawy sytuacji powstają nowe, głębokie stany domieszkowe w przerwie energetycznej krzemu związane z tworzeniem się kompleksów $\{Fe, H_n\}$. Atomy wodoru mogą

^{XVIII} H. Nakayama, H. Ohta, and E. Kulatov, *Thin Solid Films* **395**, 230 (2001).

^{XIX} Y. Zhang, Q. Jiang, D. J. Smith, and J. Drucker, *J. Appl. Phys.* **98**, 33512 (2005).

D. Gonzalez Sr.

jednak w sposób pośredni przyczyniać się do poprawy jakości np. ogniw fotowoltaicznych, gdyż ich obecność zwiększa prawdopodobieństwo powstawania mobilnych w temperaturze pokojowej jonów międzywęzłowego żelaza, a co za tym idzie, zwiększa możliwość precipitacji żelaza.

- Praca H6: Badanie wpływu ciśnienia hydrostatycznego na oddziaływanie magnetyczne jonów Mn w GaAs stanowiło ważną część symulacji komputerowych habilitanta. Z symulacji Monte Carlo udało się ustalić, że dla koncentracji jonów Mn 12.5% i zerowego ciśnienia T_C jest równe 181 K i rośnie liniowo z ciśnieniem do ok. 6 GPa. Dalszy wzrost ciśnienia powoduje również wzrost T_C i (Ga,Mn)As staje się ferromagnetykiem w temperaturze pokojowej w ciśnieniu rzędu 14 GPa.
- Prace H3 i H4: Obliczenia numeryczne potwierdzają obserwacje eksperymentalne wskazujące na agregację jonów magnetycznych Fe, Mn lub Cr w podsieci kationowej GaN, czyli tzw. chemiczną separację faz. Dla jonów Fe_{Ga} tendencja do agregacji jest przewidziana teoretycznie również na powierzchni wzrostu wz-GaN. Taki obraz potwierdzają obserwacje eksperymentalne, zgodnie z którymi wystarczy 1% jonów Fe w GaN, aby doszło do powstawania wytrąceń (krystalograficznej separacji faz). Obliczenia w objętości (Ga,Fe)N sugerują, że kodomieszkowanie magnezem utrudnia, podczas gdy kodomieszkowanie krzemem ułatwia inkorporację jonów Fe do zb-GaN, co jest zgodne z wynikami eksperymentalnymi. Zakładając jednorodne rozmieszczenie domieszek Si lub Mg (jednorodne domieszkowanie) dostajemy, że obecność krzemu zapobiega agregacji jonów Fe w objętości. Natomiast obecność domieszek Mg, zgodnie z obliczeniami, wzmacnia tendencję do agregacji jonów Fe, co zostało uzyskane eksperymentalnie w przypadku selektywnego domieszkowania magnezem (δMg).
- Prace H5 i H8: Kodomieszkowanie (Ga,Mn)N magnezem lub krzemem nie wpływa na liczbę swobodnych nośników w półprzewodniku, gdyż nośniki te są wychwytywane przez jony Mn zmieniając ich stan ładunkowy i spinowy. Wprowadzenie tych domieszek dodatkowo powoduje, że powstają kompleksy $\{Mn, Mg_n\}$ lub $\{Mn, Si_n\}$ w podsieci kationowej GaN. Konsekwencją tego jest obserwowane doświadczalnie bardziej jednorodne rozmieszczenie centrów paramagnetycznych wykazujących dużą różnorodność możliwych stanów ładunkowych i spinowych, których wartości mogą być sterowane stosunkiem koncentracji jonów Mn do koncentracji domieszek Mg czy Si.
- Praca H7: Rozkład jonów Al i Ga w podsieci kationowej w związku potrójnym $Al_xGa_{1-x}N$ jest przypadkowy i niezależny od koncentracji, x , jonów Al. W przypadku domieszkowania związku $Al_xGa_{1-x}N$ manganem jony Mn wbudowują się preferencyjnie w miejsca jonów Ga, gdyż wbudowanie się jonu Mn w pozycji międzywęzłowej byłoby energetycznie mniej korzystne. Otrzymane wyniki teoretyczne potwierdzają obserwacje eksperymentalne co do rozmieszczenia domieszek Mn w $Al_xGa_{1-x}N$. Eksperyment dodatkowo pokazuje, że rozmieszczenie tych domieszek jest jednorodne w szerokim zakresie koncentracji aluminium sięgających 82%.

2.3. Metodologia obliczeń

Modelowanie z pierwszych zasad półprzewodników Si, GaAs lub GaN domieszkowanych metalami przejściowymi jest trudniejsze niż w przypadku lżejszych domieszek, takich jak rozpatrywane przez habilitanta H i B w Si (prace H1 i H2) czy Mg i Si w GaN (prace H4, H5 i H8). Ma to ścisły związek z częściowym wypełnieniem orbitali 3d, co daje całą gamę możliwych wartości całkowitego spinu, S , a co za tym idzie zlokalizowanych momentów magnetycznych. Powiązane z orbitalami 3d funkcje falowe są silnie zlokalizowane, a zatem dają głębokie poziomy energetyczne w obrazie struktury pasmowej. Metody obliczeniowe oparte na bazie fal płaskich wymagają dużej liczby fal płaskich do opisu tych funkcji falowych. Ponadto, jony TM są znane ze złożonego zachowania chemicznego, dającego im swobodę wbudowywania się w kryształ gospodarza w położenia o różnych liczbach koordynacyjnych. Jest to związane z faktem, że w wiązaniu biorą udział orbitale s , p i d , co dopuszcza

J. Gonczka H.

dużą różnorodność możliwych hybrydyzacji. W zależności od miejsca ulokowania się jonu TM w półprzewodniku może zmieniać się charakter jego wiązań z atomami kryształu macierzystego od silnie jonowych, z niewielkim przekryciem funkcji falowych i z dużym transferem elektronów walencyjnych z lub do atomów macierzystego materiału, do silnie kowalencyjnych, z dużym przekryciem funkcji falowych. Różnorodność wiązań jakie jony TM tworzą w półprzewodnikach może również prowadzić do znacznych relaksacji sieci lub silnych oddziaływań jonów TM z defektami lub atomami innych domieszek (H, Mg, ...). Takie zagadnienia mogą być najlepiej rozpatrzone tymi metodami z pierwszych zasad, które pozwalają na minimalizację energii całkowitej układu względem współrzędnych atomów w rozpatrywanej superkomórce. Jedną z takich metod jest teoria funkcjonału gęstości (DFT, z ang. *density functional theory*), która jest podstawowym narzędziem wykorzystywanym przez habilitanta w większości przedstawionych w tej pracy obliczeń numerycznych. Podsumowując, teoretyczne badania jonów TM w półprzewodnikach muszą uwzględniać poprawny opis szeregu możliwych wiązań jakie jony te tworzą w półprzewodniku, co wymaga również systematycznej optymalizacji geometrii rozpatrywanego układu.

W następnych podsekcjach znajduje się krótki przegląd metod obliczeniowych – wykorzystujących różne funkcjonały wymiany i korelacji – sprawdzających się w liczeniu, między innymi, układów zawierających jony TM z częściowo zapełnionymi orbitalami 3d (a także 4d i 5d). Ponadto zostanie pokazane jak radzić sobie z podstawowym problemem rachunków wykorzystujących metodę DFT, które w większym lub mniejszym stopniu obciążone są błędem znanym w literaturze^{xx} pod nazwą „błąd samoodziaływania”.

2.3.1. Funkcjonały wymiany i korelacji

Głównym mankamentem metody DFT jest brak jawnej postaci funkcjonału wymiany i korelacji. Dlatego też w literaturze^{xx} można znaleźć całą gamę przybliżonych funkcjonałów, które sprawdzają się lepiej lub gorzej, w zależności od układu, który jest rozpatrywany (jego składu chemicznego, wymiarowości) i/lub wielkości fizycznej, którą chce się obliczyć. Główną wadą metody DFT jest więc brak uniwersalnego przybliżenia na funkcjonał wymiany i korelacji. Zaletą natomiast jest przede wszystkim szybkość obliczeń oraz ich dokładność, porównywalna niekiedy z tą uzyskaną metodą Möllera-Plesseta (MP2). Zastosowane przez habilitanta funkcjonały wymiany i korelacji można podzielić na trzy główne klasy. Pierwszą klasę funkcjonałów stanowią te oparte na teorii jednorodnego gazu elektronowego, czyli na metodzie lokalnej gęstości (LDA, z ang. *local density approximation*) lub lokalnej gęstości spinowej (LSDA, z ang. *local spin density approximation*). Zastosowanie funkcjonału LDA (lub LSDA) stanowi często punkt wyjścia obliczeń własności strukturalnych i elektronowych ciał stałych. Najpopularniejszym lokalnym funkcjonałem jest tzw. funkcjonał SVWN (wymiana Slater'a i korelacja Vosko, Wilks'a i Nusair'a). Kolejną grupę funkcjonałów stanowią te uwzględniające zależność energii od gęstości elektronowej oraz jej gradientu, tzw. funkcjonały GGA (z ang. *generalized gradient approximation*). W tej klasie funkcjonałów najczęściej używanym jest funkcjonał PBE (Perdew'a, Burke'go i Ernzerhof'a). Trzecią klasą stanowią funkcjonały hybrydowe HF/DFT, w których wyrażenie na energię wymiany zawiera udział energii wymiany z metody Hartree-Focka (HF). Do tej klasy należą, między innymi, funkcjonały PBE0, HSE i B3LYP. Funkcjonał PBE0 jest jednoparametrową mieszaniną funkcjonału PBE i 25% HF. Na bazie PBE0 powstał również funkcjonał HSE (Heyd'a, Scuseria i Ernzerhof'a), w którym dodatkowym parametrem dopasowania jest promień ekranowania, dzięki któremu oddziaływanie wymienne jest obliczane jedynie w określonej odległości od danego atomu. Trójparametrowy hybrydowy funkcjonał B3LYP (Becke'go, Lee-Yang'a-Parr'a),

^{xx} D. Sholl and J. A. Steckel, *Density Functional Theory: A Practical Introduction* (Wiley, 2011).

podobnie jak poprzednie dwa, zawiera pewien dodatek (20%) dokładnej energii wymiany wziętej z metody HF. Jest on dodany do energii wymiany i korelacji pochodzącej z mieszaniny funkcjonałów DFT. Parametry opisujące udział poszczególnych przyczynków w takim funkcyjale są tak dopasowywane by odtworzyć eksperyment lub dane termochemiczne. Ostatnia grupa funkcjonałów w niektórych przypadkach pozwala na uzyskanie dokładniejszych wyników, między innymi, na skutek zmniejszenia tzw. błędu samooddziaływania (z ang. *self-interaction error*) będącego jedną z wad metod DFT.

2.3.2. Błąd samooddziaływania w obliczeniach DFT

Na część oddziaływania elektron-elektron w teorii funkcjonału gęstości składa się człon odpychania kulombowskiego (człon Hartree), E_H , i człon wymiennie-korelacyjny (o nieznannej postaci), E_{xc} . Podczas gdy E_H prawidłowo opisuje odpychanie kulombowskie elektronów przy użyciu całkowitej gęstości elektronowej, obejmuje ono również odpychanie kulombowskie pomiędzy elektronem i jego własną gęstością ładunku. To fałszywe samooddziaływanie jest dokładnie anulowane przez człon wymiany w niektórych metodach, np. wspomnianej wyżej teorii Hartree-Focka, ale jest tylko częściowo anulowane przez człon wymiany w LDA (lub GGA), co jest znane w metodologii DFT jako błąd samooddziaływania. Błąd ten jest jedną z głównych przyczyn niedoszacowania przerwy energetycznej, E_g , w obliczeniach DFT opartych na LDA (lub GGA). W wielu przypadkach błąd samooddziaływania ma niewielki wpływ na właściwości inne niż E_g , ale może stanowić istotny problem przy symulowaniu układów ze zlokalizowanymi elektronami, np. na domieszkach. Ponieważ energia samooddziaływania jest zawsze dodatnia, podwyższa energię zlokalizowanych stanów i konsekwencją tego jest przestrzena delokalizacja elektronów. Błąd ten jest powszechny w symulacjach komputerowych uwzględniających pierwiastki z bloku *d* i *f*, i może np. powodować niepożądaną metalizację układu lub generować nieprawidłowe wartości momentów magnetycznych zlokalizowanych na tych atomach.

Zaproponowano wiele metod mających na celu złagodzenie problemu samooddziaływania. Jedną z metod zastosowanych przez habilitanta jest metoda LDA+*U* lub DFT+*U*, w której wprowadza się odpychanie pomiędzy elektronami (zazwyczaj z orbitali typu *d* lub *f*) zlokalizowanymi na zadanym atomie. To odpychanie może doprowadzić do złamania symetrii powodując otwarcie przerwy energetycznej. Człon odpychający jest podobny do tego z modelu Hubbarda i jest zwykle określany jako człon Hubbarda-*U*. Koszt obliczeniowy takiej metody jest mały i może ona być również stosowana podczas relaksacji strukturalnej badanego układu. Zastosowanie metody DFT+*U* nie likwiduje samego problemu samooddziaływania, ale może poprawić np. wynikającą z tego problemu delokalizację głębokich stanów domieszkowych czy nieprawidłowości w przewidywanej strukturze magnetycznej.

Ostatnim podejściem, wykorzystywanym przez habilitanta, jest użycie wspomnianych wcześniej funkcjonałów hybrydowych HF/DFT powiązanych z teorią Hartree-Focka. W metodzie HF, nielokalna energia wymiany (człon Focka) nie jest funkcjonałem gęstości elektronowej, ale zależy od stanów jednocząstkowych. Ta wymiana dokładnie anuluje fałszywe samooddziaływanie występujące w części Hartree, ale nie bierze pod uwagę korelacji elektronowej. Sama wymiana jest dalekozasięgowa (zanika jak $1/r$) i nie jest ekranowana, co prowadzi do nierealistycznie wysokich energii wzbudzenia i dużego przeszacowania wartości E_g . Połączenie HF i LDA (lub GGA) motywowane jest obserwacją, że obliczenia wykonywane metodą HF przeszacowują wartość E_g , natomiast obliczenia DFT niedoszacowują E_g . Połączenie obu metod, HF i DFT, daje bardziej realistyczne wartości przerw energetycznych, co jest główną zaletą stosowania funkcjonałów hybrydowych, a sama metoda (kosztowna jeśli chodzi o czas obliczeniowy) łagodzi, ale nie likwiduje w pełni konsekwencji błędu samooddziaływania.

W. Gmzdała Jr.

2.4. Opis prac habilitacyjnych

2.4.1. Oddziaływanie Fe z wodorem w Si (prace H1 i H2)

Jedną z wczesnych motywacji do badania wodoru w półprzewodnikach była jego zdolność do „neutralizowania” głębokich stanów domieszkowych. Termin „pasywacja wodorem” jest często używany w przypadku, gdy poziom energetyczny powiązany z domieszką lub defektem znika z przerwy energetycznej po uwodornieniu próbki. W przypadku krzemu wykazano, że ekspozycja próbki na plazmę wodoru może wyeliminować poziomy domieszkowe związane z niektórymi domieszkami TM^{XXI}. Jednak we wczesnych badaniach niewiele było wiadomo o mikroskopowych właściwościach uwodornionych domieszek ani o tym, jak wodór wpływa na ich stany elektronowe. Kompleks $\{X,H\}$, gdzie X oznacza domieszkę lub defekt, nie musi być nieaktywny elektrycznie. W istocie, w wielu przypadkach wodór tylko częściowo pasywuje głębokie stany domieszkowe czy te, których źródłem są defekty, w szczególności takie, które związane są z nienasyconymi wiązaniami występującymi często na powierzchniach, interfejsach, kontaktach metalicznych lub granicach ziaren. Ważnym przykładem na pełną pasywację jest przypadek interakcji między krzemem a rodzimym tlenkiem, który zwykle tworzy się na jego powierzchni. Wodór skutecznie pasywuje nienasycone wiązania atomów Si na granicy Si/SiO_x^{XXI}. Podstawowa przyczyna nie zawsze skutecznej pasywacji domieszek jonów TM wodorem związana jest z faktem, że atomy H wiążą się bezpośrednio z domieszką. I tak np. podstawieniowy TM jest już czterokrotnie skoordynowany (cztery wiązania TM—Si). Po uwodornieniu TM staje się skoordynowany 5-, 6-, a nawet 7-krotnie. Duże liczby koordynacyjne dla jonów TM nie są rzadkie w związkach chemicznych^{XXI}. Takie konfiguracje obejmują wiele orbitali hybrydowych *s-p-d*, a tylko kilka z nich jest pasywowanych przez wodór. W rezultacie wiele kompleksów $\{TM,H_n\}$ jest elektrycznie aktywnych.

Od strony eksperymentalnej trawienie chemiczne („mokre”) jest najczęściej używaną techniką do wprowadzenia wodoru do cienkich warstw krzemowych, które zawierają również zanieczyszczenia jonami TM^{XXI}. Tworzenie się samych kompleksów $\{TM,H_n\}$ jest potwierdzone w badaniach techniką spektroskopii poziomów energetycznych defektów (DLTS, z ang. *deep level transient spectroscopy*)^{XXI} i teoretycznie [H1] [H2] [10,11]^{XXI}. W tych badaniach stwierdzono na przykład, że istnieją rodziny kompleksów, które zawierają różne liczby atomów H, takie jak $\{Fe_s,H_n\}$ ($n = 1$ do 4) czy $\{Fe_i,H\}$ [H1] [H2] [10,11], gdzie Fe_s i Fe_i oznaczają jony żelaza odpowiednio w pozycji podstawieniowej i międzywęzłowej w krzemie. Energie wiązania Fe—H dla Fe_s są rzędu 1.4-1.8 eV [H1] [H2], natomiast energia wiązania wodoru dla Fe_i jest rzędu 0.8 eV [H1] [11]. Jest powszechnie znany fakt, że wprowadzenie wodoru do krzemowych ogniw fotowoltaicznych poprawia czas życia nośników mniejszościowych. Ogólne wyjaśnienie tego faktu jest takie, że niektóre defekty ulegają pasywacji przez atomy wodoru. Jednym z przykładów jest wysoce szkodliwe zanieczyszczenie ogniw fotowoltaicznych przez atomy żelaza, w przypadku których mechanizm „unieszkodliwienia” przez wprowadzenie wodoru nie jest dokładnie znany.

W przeciwieństwie do izolowanego atomu Fe, który ma moment magnetyczny $4\mu_B$, żelazo w pozycji podstawieniowej w samoistnym krzemie posiada zerowy moment magnetyczny, gdyż niesparowane elektrony z orbitali *d* silnie oddziałują z czterema sąsiadującymi atomami krzemu. Domieszka Fe_s nie wprowadza do przerwy energetycznej żadnych stanów domieszkowych [H1]. Najczęstszą pozycją żelaza w krzemie jest jednak pozycja międzywęzłowa i w tej pozycji w samoistnym krzemie posiada ono moment magnetyczny $2\mu_B$. Taki sam moment magnetyczny posiada

^{XXI} G. Kissinger and S. Pizzini, *Silicon, Germanium, and Their Alloys: Growth, Defects, Impurities, and Nanocrystals* (Taylor & Francis, 2014).

również w krzemie domieszkowanym na typ n, natomiast w krzemie typu p moment ten wzrasta do $3\mu_B$. Jon Fe_i wprowadza do przerwy energetycznej krzemu głęboki stan donorowy [H1].

Wykonane przez habilitanta obliczenia dotyczące interakcji między żelazem w położeniu międzywęzłowym i wodorem w krzemie pokazują, że w przypadku krzemu typu p jest mało prawdopodobne, aby dodatnio naładowany wodór międzywęzłowy oraz Fe_i^+ utworzyły wiązanie [H1] [H2] [11]. Jednak w przypadku krzemu samoistnego lub typu n interakcja między obojętnym Fe_i^0 i wodorem staje się możliwa. W tym wypadku wodór może dyfundować jako H_{BC}^0 (atom wodoru w centrum wiązania Si—Si; BC, z ang. *bond centered*) lub rzadziej, jako H_T^- (jon wodoru w pozycji międzywęzłowej tetraedrycznej, T) [H2]. Powstała para $\{Fe_i, H\}$ charakteryzuje się tym, że Fe_i przemieszcza się do heksagonalnego położenia międzywęzłowego z doczepionym H skierowanym w kierunku położenia T wzdłuż osi trygonalnej, z długością wiązania Fe—H równą 1.51 Å. Obliczona energia wiązania dla procesu ${}^1Fe_i^0 + {}^{1/2}H_{BC}^0 \rightarrow {}^{1/2}\{Fe_i, H\}^0$ wynosi 0.82 eV. Zastosowana tutaj notacja ${}^S X^q$ lub ${}^S \{ \}^q$ oznacza odpowiednio domieszkę lub kompleks ze spinem całkowitym S i w stanie ładunkowym q. Para ta posiada zarówno poziom donorowy, o energii $E_v + 0.36$ eV, jak i poziom akceptorowy, o energii $E_c - 0.26$ eV, gdzie E_v i E_c oznaczają energie odpowiednio wierzchołka pasma walencyjnego i dna pasma przewodnictwa [H2]. W stanach ładunkowych + i –, kompleks $\{Fe_i, H\}$ przybiera spin $S = 1$, a energia wiązania jonu żelaza i wodoru jest o 0.4 eV mniejsza niż w przypadku ${}^{1/2}\{Fe_i, H\}^0$.

Badana była również możliwość tworzenia się par złożonych z wodoru oraz podstawieniowego żelaza [H1] [H2] [11] i pokazane zostało, że wodór wiąże się bezpośrednio z Fe_s , bez ingerowania w żadne z czterech wiązań Fe_s —Si. Obliczona energia wiązania wynosi 1.39 eV dla pary ${}^{1/2}\{Fe_s, H\}^0$ [H2], która okazała się być bardziej stabilną niż analizowana uprzednio para $\{Fe_i, H\}$. Odpowiada to wyższej temperaturze wygrzewania – rzędu 225°C [H2]. Kompleks $\{Fe_s, H\}$ nie wprowadza poziomu donorowego do przerwy energetycznej, ale posiada poziom akceptorowy, o energii $E_c - 0.62$ eV. Stany o najniższej energii odpowiadają kompleksom ${}^{1/2}\{Fe_s, H\}^0$ (Fe_s —H wzdłuż kierunku $\langle 100 \rangle$) i ${}^0\{Fe_s, H\}^-$ (Fe_s —H wzdłuż kierunku $\langle 111 \rangle$). Pierwszy z nich jest wrażliwy na spektroskopię elektronowego rezonansu paramagnetycznego (EPR, z ang. *electron paramagnetic resonance*) [H2]. Z badań EPR-owskich oraz obliczeń wynika, że $\{Fe_s, H\}$ ma średnio symetrię tetraedryczną z obracającym się (lub tunelującym) H wokół Fe_s . Drugi H może również zostać przyłączony do Fe_s zgodnie z procesem: ${}^{1/2}\{Fe_s, H\}^0 + {}^{1/2}H_{BC}^0 \rightarrow {}^0\{Fe_s, H_2\}^0 + 1.75$ eV. W tym przypadku oba wodory obracają się wokół Fe_s z energią aktywacji 0.22 eV. Układ taki wprowadza do przerwy energetycznej poziom akceptorowy o energii $E_c - 0.71$ eV [H2]. Analogiczny opis stosuje się również do przypadku kompleksów $\{Fe_s, H_n\}$ o wyższej niż 2 liczbie związanych atomów wodoru [H1].

Jak wynika z obliczeń, kompleksy typu $\{Fe, H_n\}$ są aktywne elektrycznie, czyli ich powstawanie nie przyczynia się do poprawy sytuacji np. ogniw fotowoltaicznych. Obserwowana eksperymentalnie poprawa czasu życia nośników mniejszościowych w krzemie po wprowadzeniu do niego wodoru musi mieć bardziej złożoną przyczynę. Ponieważ większość obecnie produkowanych krzemowych fotoogniw typu p zawiera domieszki boru, wciąż nie w pełni zrozumiały proces może mieć tutaj miejsce, w którym wskazówką może być sugerowana teoretycznie [H1] [11] dysocjacja pary $\{Fe_i, B_s\}$ i tworzenie się pary $\{B, H\}$ oraz izolowanego Fe_i wraz ze wstrzykiwaniem wodoru w niższych temperaturach^{xxi}. W wyższych temperaturach, wykorzystywanych do pasywacji ogniw fotowoltaicznych, obecność H^+ może stabilizować wyższe stężenia międzywęzłowego Fe, co w czasie chłodzenia może zwiększyć precypitację Fe_i^{xxi} . Biorąc pod uwagę fakt, że energia aktywacji na dyfuzję Fe_i jest w przedziale 0.69-0.84 eV^{xxii}, czyli jony te są mobilne w temperaturze pokojowej, wodór

^{xxii} A. A. Istratov, H. Hieslmair, and E. R. Weber, Appl. Phys. A 69, 13 (1999).

A. Gomzka Sz.

pośrednio przyczyniłby się do ulepszenia materiałów fotoogniów poprzez proces precypitacji tych jonów.

2.4.2. Wpływ ciśnienia na własności magnetyczne GaMnAs (praca H6)

Najbardziej intensywnie badanym rozcieńczonym półprzewodnikiem magnetycznym jest GaAs domieszkowany manganem. Sam arsenek galu jest szeroko stosowanym materiałem do produkcji przyrządów optoelektronicznych takich jak źródła i detektory promieniowania w podczerwieni^{xxiii}. Próby uzyskania półprzewodnika o właściwościach ferromagnetycznych w temperaturze pokojowej z GaAs domieszkowanego manganem były przez wiele lat dodatkowym źródłem zainteresowania tym materiałem. Możliwość taką zasugerowały przewidywania w ramach teoretycznego modelu *p-d* Zenera^x. Jednak najwyższa T_C przejścia ferromagnetyka w stan paramagnetyczny, jaką do tej pory udało się uzyskać dla (Ga,Mn)As doświadczalnie to ok. 190 K^{viii}. Eksperyment wykazał jednakże możliwość wpływu na stan magnetyczny (Ga,Mn)As poprzez przyłożenie napięcia elektrycznego^{xxiv}, możliwość przesunięcia ściany domenowej pod wpływem prądu elektrycznego^{xxv} oraz zmianę anizotropii magnetycznej pod wpływem pola elektrycznego^{xxvi}. Od strony eksperymentalnej badano również wpływ ciśnienia hydrostatycznego na właściwości magnetyczne (Ga,Mn)As.

Do czasu ukazania się artykułu H6 nie było od strony teoretycznej znacznego wkładu w badania wpływu ciśnienia na strukturę elektronową (Ga,Mn)As oraz na jego własności magnetyczne. W pracy H6 przedstawiono, między innymi, zależność T_C od ciśnienia dla $Ga_{1-x}Mn_xAs$ z eksperymentalnie realistycznymi koncentracjami jonów Mn: 6.25% i 12.5%.

Atomy galu, manganu i arsenu mają konfiguracje elektronowe odpowiednio $[Ar]3d^{10}4s^24p^1$, $[Ar]3d^54s^2$ i $[Ar]3d^{10}4s^24p^3$. Jeśli Mn zastępuje Ga w podsieci kationowej GaAs to dwa elektrony 4s manganu mogą zastąpić w tworzeniu wiązań dwa elektrony 4s galu. Zatem jon manganu w położeniu podstawieniowym znajduje się w stanie ładunkowym 2+. Ze względu na brak elektronu na orbitalu 4p (w porównaniu do jonu As), mangan w granicy słabego domieszkowania działa jako płytki akceptor o energii ~ 0.1 eV ponad wierzchołkiem pasma walencyjnego^{viii}. Wraz ze wzrostem koncentracji jonów Mn stan domieszkowy poszerza się, aby ostatecznie złączyć się z pasmem walencyjnym. Oprócz pasma dziur, jony Mn_{Ga} są również źródłem zlokalizowanych momentów magnetycznych (o wartości $5\mu_B$ każdy).

Dla zerowego ciśnienia i koncentracji jonów Mn $x = 0.0625$ głębokie stany 3d jonu Mn i leżące wyżej indukowane przez Mn stany zlokalizowane są odpowiednio 5 i 0.4 eV poniżej energii Fermiego, co jest zgodne z eksperymentami fotoemisijnymi^{viii}. Dla podwyższonych ciśnień, oba poziomy powiązane z Mn (głęboki i indukowany) oraz poziom Fermiego przesuwają się w kierunku wyższych energii, jednakże pozycja poziomu indukowanego w stosunku do energii Fermiego pozostaje stała ze względu na oddziaływanie stanów 3d Mn z wierzchołkiem pasma walencyjnego, który zbudowany jest głównie z orbitali 4p As. Z obliczeń habilitanta wynika również, że część pasma domieszkowego, która w obrazie spinowo-spolaryzowanej struktury pasmowej rozciąga się do ~ 0.3 eV ponad poziomem Fermiego w paśmie dla spinów „up”, nie jest „odczepiona” od pasma walencyjnego i co więcej, zachowuje się wraz z ciśnieniem podobnie jak wierzchołek pasma walencyjnego dla GaAs. Te obliczenia potwierdzają więc fakt, że powiązane z jonom Mn stany o energiach powyżej poziomu

^{xxiii} S. Adachi, *GaAs and Related Materials: Bulk Semiconducting and Superlattice Properties* (World Scientific, 1994).

^{xxiv} H. Ohno, D. Chiba, F. Matsukura, T. Omiya, E. Abe, T. Dietl, Y. Ohno, and K. Ohtani, *Nature* **408**, 944 (2000).

^{xxv} M. Yamanouchi, D. Chiba, F. Matsukura, and H. Ohno, *Nature* **428**, 539 (2004).

^{xxvi} D. Chiba, M. Sawicki, Y. Nishitani, Y. Nakatani, F. Matsukura, and H. Ohno, *Nature* **455**, 515 (2008).

D. Gomzała 12.

Fermiego mają charakter pasmowy a nie zlokalizowany, co jest ważnym wynikiem z punktu widzenia toczącej się w literaturze dyskusji na temat charakteru tych stanów^{viii}.

Z analizy zachowania się T_C wraz ze wzrostem ciśnienia hydrostatycznego wynika, że dla koncentracji jonów Mn 12.5% i zerowego ciśnienia T_C jest równe 181 i 258 K odpowiednio dla obliczeń wykonanych metodami Monte Carlo (MC) i pola średniego (MFA, z ang. *mean field approximation*) i rośnie liniowo z ciśnieniem do ok. 6 GPa. Dalszy wzrost ciśnienia powoduje również wzrost T_C i, jak wynika z symulacji MC, (Ga,Mn)As staje się ferromagnetyczne w temperaturze pokojowej w ciśnieniu rzędu 14 GPa.

Wyznaczone teoretycznie wartości na pochodną temperatury krytycznej po ciśnieniu, dT_C/dp , dobrze się zgadzają z tymi znalezionymi eksperymentalnie dla $\text{Ga}_{0.93}\text{Mn}_{0.07}\text{As}$ w reżimie, w którym efekty związane z lokalizacją dziur mają mniejsze znaczenie. Mianowicie, z rachunków wykonanych przez habilitanta wynika, że wywołane ciśnieniem zmiany T_C oszacowane dla koncentracji jonów Mn 6.25% wynoszą +2.2 i +3.5 K/GPa odpowiednio dla obliczeń MC i MFA, a wartość eksperymentalna na dT_C/dp , oszacowana przy użyciu modelu p - d Zenera, jest rzędu 2-3 K/GPa^{xv}.

2.4.3. Chemiczna separacja faz w GaN domieszkowanym Fe, Mn lub Cr (prace H3 i H4)

Zastosowanie współczesnych metod nanocharakteryzacji (w tym synchrotronowych) umożliwiło wizualizację w nanoskali agregacji kationów metali przejściowych w różnych półprzewodnikach (między innymi badanych przez habilitanta GaN i GaAs)^{xxvii}. Otwiera to nowe możliwości dla nanomagnetyzmu i nanospintroniki pod warunkiem, że tworzenie się ferro i/lub antyferromagnetycznych nanokryształów w objętości półprzewodnika macierzystego może być kontrolowane w skali nanometrowej, np. za pomocą kodomieszkowania płytkami domieszkami (np. Si i/lub Mg) na typ n i/lub p .

Agregacja jonów magnetycznych w nanoskali może doprowadzić do chemicznej separacji faz, w której jony domieszkowe zajmują najczęściej położenia podstawieniowe w podsieci kationowej, jeden w sąsiedztwie drugiego, tworząc agregaty jonowe^{xxvii}. Konsekwencją takiej agregacji jonów magnetycznych jest obecność silnych sprzężeń wymiennych między jonami magnetycznymi. Innym skutkiem gromadzenia się jonów magnetycznych może być krystalograficzna separacja faz, która polega na wytrąceniu się kryształu o innej strukturze krystalicznej niż ta, którą posiada struktura macierzysta.

W pracy H3 badana była tendencja do tworzenia się klastrów (agregacji jonów magnetycznych) Fe_n , Mn_n lub Cr_n (dla $n \leq 4$) w GaN, zarówno na powierzchni jak i wewnątrz materiału, w przypadku, gdy jony te wbudowują się podstawieniowo za jony Ga. Z pracy H3 wynika, że niezależnie od rodzaju domieszki magnetycznej (Fe, Mn czy Cr) w GaN istnieje silna tendencja do gromadzenia się jonów w w objętości materiału, gdyż energia parowania się (z ang. *pairing energy*) dla pary jonów Fe, Mn czy Cr w GaN o strukturze wurcytu (wz, z ang. *wurtzite*) lub blendy cynkowej (zb, z ang. *zinc blende*) jest zawsze ujemna. Na przykład, energie parowania się dla jonów Mn i Fe w wz-GaN wynoszą odpowiednio -672 i -161 meV (podobne wartości zostały uzyskane również dla zb-GaN). Te wyniki są wskazówką na to, że jony metali przejściowych chcą znajdować się w odległości pierwszych sąsiadów. Przeszkodą do zajścia takiego parowania się mogą być bariery kinetyczne na dyfuzję jonów w objętościowym azotku galu. Przyjmując, że bariery te są dużo mniejsze na powierzchni wzrostu kryształu, wyliczona została energia parowania się dla tych samych jonów magnetycznych na

^{xxvii} T. Dietl, K. Sato, T. Fukushima, A. Bonanni, M. Jamet, A. Barski, S. Kuroda, M. Tanaka, P. N. Hai, and H. Katayama-Yoshida, Rev. Mod. Phys. 87, 1311 (2015).

N. Bonczak Jr.

powierzchni galowej (0001) wz-GaN i okazało się, że jest ona ujemna tylko dla jonów żelaza, czyli na powierzchni tylko jony Fe mają tendencję do agregacji, podczas gdy jony Mn lub Cr odpychają się nawzajem. Taki obraz jest zgodny z obserwacjami eksperymentalnymi^{xxvii}, zgodnie z którymi wystarczy 1% jonów Fe w GaN, aby doszło do krystalograficznej separacji faz. W przypadku jonów Mn i Cr energia parowania się na powierzchni jest dodatnia, co sugeruje, że jony te powinny być bardziej równomiernie rozłożone w objętości kryształu. Taki obraz jest zbieżny z eksperymentem^{xxvii}, gdyż dużo większe ilości (do ok. 12%) tych jonów da się wprowadzić do GaN bez występowania krystalograficznej separacji faz.

Jeśli chodzi o własności magnetyczne agregatów metali przejściowych, to niezależnie od ilości jonów Fe w klastrze Fe_n , sprzęgają się one antyferromagnetycznie. Natomiast jony w klastrach Mn_n i Cr_n sprzęgają się ferromagnetycznie. Ciekawym jest fakt, że na powierzchni galowej para jonów Mn jest sprzężona antyferromagnetycznie.

W doświadczalno-teoretycznej pracy H4 zbadaliśmy wpływ kodomieszkowania magnezem (lub krzemem) na rozkład jonów Fe w GaN i wynikające z tego własności magnetyczne (Ga,Fe)N:Mg, ze szczególnym uwzględnieniem roli sposobu domieszkowania – jednorodnego lub selektywnego w bardzo ograniczonym obszarze, δMg (tzw. *delta doping* albo *planar doping*). W przypadku jednorodnego kodomieszkowania (Ga,Fe)N domieszkami Mg, współzawodnictwo między Mg i Fe o miejsca podstawieniowe w kryształach macierzystym sprawia, że obecność domieszki Mg zmniejsza ilość jonów Fe w porównaniu do sytuacji w próbce referencyjnej (Ga,Fe)N. W przeciwieństwie do tego, domieszkowanie selektywne magnezem (δMg) sprzyja inkorporacji jonów Fe oraz indukuje ich agregację. W konsekwencji obniżonej wydajności inkorporacji jonów Fe w warstwach jednorodnie domieszkowanych magnezem, system staje się rozcieńczony (o jednorodnym rozkładzie jonów Fe), a jego odpowiedź magnetyczna jest czysto paramagnetyczna. Natomiast przy domieszkowaniu δMg , skłonność jonów Fe do agregacji jest wzmocniona, a system staje się ferromagnetyczny ze względu na obecność ferromagnetycznych nanokryształów $\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}$ i $Fe_{1-x}Ga_x$ (galfenolu, czyli stopu żelaza i galu).

Przeprowadzone przez habilitanta obliczenia numeryczne w pracy H4 można zreasumować następująco:

- (i) Potwierdzają one tendencję do agregacji jonów Fe na powierzchni wzrostu wz-GaN w obecności domieszki Mg.
- (ii) Obliczenia w objętości półprzewodnika sugerują, że współobecność domieszki Mg utrudnia, podczas gdy Si promuje inkorporację jonów Fe do zb-GaN, co jest zgodne z obserwacjami eksperymentalnymi.
- (iii) Zakładając jednorodne rozmieszczenie domieszki Si lub Mg (jednorodne domieszkowanie) można powiedzieć, że Si zapobiega agregacji jonów Fe w objętości. Jest to przeciwieństwem obecności jonów Mg, która, zgodnie z obliczeniami, wzmacnia tendencję do agregacji jonów Fe, co jest wynikiem oczekiwanym w przypadku selektywnego domieszkowania magnezem, dla którego proces interdyfuzji atomów jest ważny.

Podsumowując, zestawienie eksperymentalnych i teoretycznych wyników pozwala nam przewidzieć, w jaki sposób poszczególne sposoby kodomieszkowania mogą posłużyć do kontrolowania procesu powstawania magnetycznych nanostruktur w macierzystym półprzewodniku.

2.4.4. Tworzenie się kompleksów $\{Mn, Mg_n\}$ i $\{Mn, Si_n\}$ w GaN (prace H5 i H8)

Magnez w GaN jest płytkim akceptorem dającym nadzieję na uzyskanie wystarczająco dużej koncentracji dziur w (Ga,Mn)N, tak, aby uruchomić mechanizm długozasięgowego sprzęgania się jonów magnetycznych, które, zgodnie z modelem teoretycznym *p-d* Zenera, zachodzi za

pośrednictwem swobodnych dziur i w konsekwencji pozwala uzyskać uporządkowanie ferromagnetyczne tych jonów^{xxvii}. Z doświadczenia wiadomo jednak, że kodomieszkowanie (Ga,Mn)N magnezem nie sprzyja ferromagnetyzmowi tego związku^{xxviii}. Badania własności magnetycznych, optycznych oraz tych z użyciem promieniowania synchrotronowego wykazały natomiast, że koncentracja domieszek Mg wpływa na stan ładunkowy manganu, Mn^{k+} ($3 \leq k \leq 5$) oraz na jego spin, S ($2 \geq S \geq 1$) [H5]. Wprowadzone przez Mg dziury są wychwytywane przez jony Mn^{3+} zmieniając ich stan ładunkowy na Mn^{4+} , a nawet Mn^{5+} i w dodatku powstają kompleksy $\{Mn, Mg_n\}$ w podsieci kationowej. Ze względu na różnorodność możliwych stanów ładunkowych i spinów oraz różne sposoby sprzężenia z otoczeniem, centra paramagnetyczne w GaN mogą wykazywać bogate spektrum właściwości i funkcjonalności oraz mogą być wykorzystywane w komercyjnych emiterach światła, a nawet znaleźć zastosowanie w informatyce kwantowej. Ponadto właściwości kompleksów $\{Mn, Mg_n\}$ pozwalają na rozszerzenie do podczerwieni już i tak znaczących możliwości optycznych azotków, otwierając drogę do ich szerszego zastosowania między innymi w solotronice. Wyniki doświadczalne zostały potwierdzone i wyjaśnione za pomocą obliczeń numerycznych [H5], w których habilitant pokazał, że kodomieszkowanie (Ga,Mn)N domieszką Mg pozwala kontrolować stan ładunkowy oraz stan spinowy jonu Mn^{k+} w zakresach zbliżonych do tych doświadczalnych. Zgodnie z wynikami teoretycznymi, ten wyjątkowy stopień przestrajalności wynika z tworzenia się kompleksów kationowych, $\{Mn, Mg_n\}$, w których liczba ligandów, n , jest w eksperymencie wstępnie określona przez warunki wzrostu. Jednym z parametrów wzrostu jest oczywiście stosunek koncentracji Mg do Mn, $y = x_{Mg}/x_{Mn}$. Każdy z jonów Mg jest połączony z jonem Mn w klastrze poprzez jon azotu. Z rachunków numerycznych zostało oszacowane, że wartości energii parowania się są ujemne dla maksymalnie czterech jonów Mg będących pierwszymi sąsiadami jonu Mn w podsieci kationowej, co wskazuje na tendencję magnezu do tworzenia kompleksów $\{Mn, Mg_n\}$ z manganem. Biorąc pod uwagę statystyczny rozkład dla n , co oznacza, że różne kompleksy mogą współistnieć przy zadanym y , uzyskaliśmy, bez wprowadzania parametrów dopasowania, zgodność między wynikami doświadczalnymi i przewidywaniami teoretycznymi zarówno na liczbę związanych atomów Mg, jak i na długość wiązania Mn—N (dla azotu jednocześnie związanego z magnezem) w funkcji parametru y . Skrócenie wiązania Mn—N jest największe dla pary (Mn,N) będącej najbliższą domieszką Mg. Wynika to w dużym stopniu z dużego transferu ładunku w kompleksach $\{Mn, Mg_n\}$, który prowadzi do wystąpienia przyciągania kulombowskiego pomiędzy zjonizowanymi akceptorami Mg a donorem Mn.

Procedura rachunków teoretycznych wyglądała następująco. W pierwszym kroku zbadana została możliwość tworzenia się par $\{Mn, Mg\}$ jako swoich najbliższych sąsiadów (NNs, z ang. *nearest neighbors*), które zastępują jony galu na powierzchni (0001) wz-GaN. Uzyskana dla tego przypadku energia parowania się jest dodatnia (233 meV), co sugeruje, że nie tworzą się takie pary na powierzchni. Podobny wynik habilitant uzyskał wcześniej dla pary $\{Fe, Mg\}$ w pracy H4. W następnym kroku badana była możliwość tworzenia się kompleksów $\{Mn, Mg_n\}$ ($n = 1-5$) w objętościowym wz-GaN. Aby tego dokonać trzeba było ustalić preferowane miejsca wbudowywania się jonów Mn i/lub Mg w wz-GaN. Przyjęte zostało, że możliwymi miejscami są: podstawieniowe za Ga, X_{Ga} , międzywęzłowe o otoczeniu tetraedrycznym, X_{i-T} , oraz międzywęzłowe o otoczeniu oktaedrycznym, X_{i-O} . Najmniejsze energie tworzenia (z ang. *formation energy*) otrzymane zostały dla konfiguracji Mn_{Ga} , Mg_{Ga} i pary $\{Mn_{Ga}, Mg_{Ga}\}$. W związku z tym w dalszej części pracy przyjęte zostało, że zarówno Mn, jak i Mg przyjmują położenia podstawieniowe w podsieci Ga.

W strukturach wurcytu i blendy cynkowej GaN, mangan w położeniu podstawieniowym Mn_{Ga} , ma 12 najbliższych sąsiadów galowych podzielonych na dwie grupy, po 6 w płaszczyźnie i 6 poza

^{xxviii} V. Dierolf, I. Ferguson, and J. M. Zavada, *Rare Earth and Transition Metal Doping of Semiconductor Materials: Synthesis, Magnetic Properties and Room Temperature Spintronics* (Elsevier Science, 2016).

D. Gomzala Sr.

płaszczyzną [odnosimy się tutaj do płaszczyzn {111} i (0001) odpowiednio w strukturach zb i wz]. W wz-GaN eksperymentalna wartość na stosunek stałych sieci, $c/a=1.627^{xxix}$, jest bardzo bliska idealnej wartości, $c/a=1.633$, co oznacza, że NNs poza płaszczyzną są mniej niż o 0.3% bliżej danego jonu Ga niż NNs w płaszczyźnie. Tak więc dwie wymienione wyżej grupy jonów NNs są prawie równoważne w odległości od Mn_{Ga} , czyli anizotropia strukturalna jest bardzo mała. W konsekwencji, zgodnie z naszymi wynikami dla najprostszego przypadku jednego jonu Mg będącego najbliższym sąsiadem Mn, istnieją trzy strukturalnie nierównoważne konfiguracje $\{Mn, Mg\}$, które są jednak bliskie w energiach.

W przypadku większych kompleksów $\{Mn, Mg_n\}$ ($n=2-5$) należy wziąć pod uwagę kilka konfiguracji. Istnieją jednak dwa ograniczenia, które pomagają w identyfikacji struktur niskoenergetycznych. Po pierwsze, dwa jony Mg „odpychają się” jeśli są umieszczone jako NNs, ponieważ mają dodatnią energię parowania się w GaN [H4]. Po drugie, większe kompleksy $\{Mn, Mg_n\}$ tworzą się z mniejszego $\{Mn, Mg_{n-1}\}$ przez dodanie jednego jonu Mg na raz. Te dwa ograniczenia zmniejszają liczbę różnych konfiguracji, które należy rozważyć w celu uzyskania najbardziej stabilnych przypadków. Według obliczeń habilitanta największy kompleks $\{Mn, Mg_n\}$, który może powstać, to zawierający do około czterech jonów Mg. Dla $n=5$ energia parowania się jest ujemna, ale mała w wartości bezwzględnej (~ 95 meV), co oznacza, że piąty jon Mg będzie „luźno związany” z kompleksem $\{Mn, Mg_4\}$.

Jeśli chodzi o własności magnetyczne, to moment magnetyczny (liczony na komórkę elementarną) jest, w każdym przypadku, prawie całkowicie zlokalizowany na jonie Mn (z niewielkim udziałem 4 jonów azotu, które są pierwszymi sąsiadami jonu Mn). Bez kodomieszkowania magnezem, stan ładunkowy jonu Mn wynosi 3+, zmienia się natomiast na 4+ i 5+ w obecności odpowiednio jednego i dwóch jonów Mg. Dalszy wzrost liczby jonów Mg w kompleksie nie ma już wyraźnego wpływu na stan ładunkowy jonu Mn. Na koniec należy wspomnieć, że jon Mn ma taki sam stan ładunkowy w przypadku, gdy Mg_{Ga} jest najbliższym sąsiadem Mn_{Ga} , jak i dla przypadku, gdy Mg_{Ga} znajduje się w pewnej losowej odległości od Mn_{Ga} . Tak jednak nie jest dla (Ga,Mn)N:2Mg, gdzie dwa jony Mg jako najbliżsi sąsiedzi Mn indukują stan ładunkowy 5+, ale jeśli znajdują się w pewnej odległości od Mn, indukują stan ładunkowy 4+. Wynik ten jest dodatkowym potwierdzeniem na występowanie w eksperymencie kompleksów $\{Mn, Mg_2\}$, dla których obserwuje się jony Mn o stanie ładunkowym 5+.

W pracy H8 habilitant rozszerzył uprzednio prezentowane wyniki dla (Ga,Mn)N:Mg [H5] o ważne zagadnienie domieszkowania (Ga,Mn)N krzemem, czyli domieszką donorową. Zachodziło pytanie, czy i w tym przypadku mamy do czynienia z formowaniem się klastrów typu $\{Mn, Si_n\}$, a jeśli tak, to gdzie formowanie tych klastrów zachodzi: na powierzchni czy w objętości. Jeśli chodzi o położenie jonów Mn w GaN, zarówno w doświadczeniu^{xxvii} jak i w teorii [H5], wydaje się istnieć konsensus, że jony te w większości przypadków zajmują położenia podstawieniowe za Ga. Istnieje jednak rozbieżność w przypadku podawanych wartości stanu ładunkowego jonu Mn^{k+} , które zgodnie z doświadczeniem^{xxvii} mogą być: 3+, 2+ a nawet 0. Z rachunków numerycznych wynika natomiast, że w GaN mangan, zastępując atom trójwartościowy, dostarcza jon o spinie $S=2$ oraz stanie ładunkowym 3+. Jednakże, zarówno z eksperymentu^{xxx} jak i z teorii wynika, że wprowadzenie jonów Si_{Ga} (donorów) sprawia, że niektóre z jonów Mn będą miały wysoki spin $S=5/2$ i stan ładunkowy 2+.

^{xxix} H. Morkoç, *Handbook of Nitride Semiconductors and Devices, Materials Properties, Physics and Growth* (Wiley, 2009).

^{xxx} A. Bonanni, M. Sawicki, T. Devillers, W. Stefanowicz, B. Faina, T. Li, T. E. Winkler, D. Sztenkiel, A. Navarro-Quezada, M. Rovezzi, R. Jakiela, A. Grois, M. Wegscheider, W. Jantsch, J. Suffczyński, F. D'Acapito, A. Meingast, G. Kothleitner, and T. Dietl, *Phys. Rev. B* **84**, 35206 (2011).

W. Górnika 14.

Ważnym wkładem rachunków habilitanta było ustalenie, jakie jest wzajemne położenie jonów Mn_{Ga} i Si_{Ga} zarówno na powierzchni, jak i w objętości wz-GaN. W pierwszym kroku rachunków badana była możliwość powstawania par $\{Mn, Si\}$, w których jony Mn i Si są swoimi pierwszymi sąsiadami na powierzchni galowej (0001) wz-GaN. Otrzymana energia parowania się jonów jest ujemna (-77 meV), sugerując tym samym prawdopodobieństwo tworzenia się takich par na powierzchni wzrostu. Podobny trend uzyskano wcześniej dla pary $\{Fe, Si\}$ [H4]. Z drugiej strony pary $\{Si, Si\}$ nie chcą tworzyć się na powierzchni, ponieważ dla nich energia parowania się jest dodatnia (399 meV). Tak samo jest również dla par $\{Mn, Mn\}$, które, zgodnie z wcześniejszymi wynikami habilitanta [H3], prawdopodobnie nie powstaną na powierzchni galowej wz-GaN w trakcie wzrostu kryształu. Otrzymany wynik może sugerować również, że kodomieszkowanie krzemem może dodatkowo przysłużyć się bardziej jednorodnemu rozkładowi jonów Mn w podsieci galowej, czyli zapobiegać formowaniu się agregatów atomowych.

W następnym kroku były porównywane energie tworzenia dla różnych położań jonu Si w objętościowym wz-GaN. Energie te dla Si_{i-T} , Si_{i-O} oraz Si_{Ga} wynoszą odpowiednio 11.21 eV, 10.27 eV i 0.9 eV (ostatnia wartość pochodzi z publikacji Bogusławskiego i Bernholca^{xxxI}). Dla porównania, energie dla tych samych położań jonu Mn, czyli Mn_{i-T} , Mn_{i-O} i Mn_{Ga} , wynoszą odpowiednio 6.73 eV, 6.59 eV i 1.87 eV [H5]. Wyniki te sugerują, że oba jony preferowały będą położaenia podstawieniowe w podsieci kationowej, co jest również zgodne z obserwacjami eksperymentalnymi^{xxx}. Z rachunków wynika również, że kodomieszkowanie (Ga,Mn)N krzemem prowadzi do tworzenia się par $\{Mn, Si\}$, nie tylko na powierzchni Ga, ale również w objętości. Sugeruje to ujemna energia parowania się, która wynosi -2.27 eV. Kompleksy $\{Mn, Si_n\}$ z dwoma Si są również możliwe, ale mniej prawdopodobne. W wyniku kodomieszkowania (Ga,Mn)N krzemem, Mn może występować w dwóch różnych stanach ładunkowych, 2+ i 3+, jeśli stosunek koncentracji Si do koncentracji Mn jest mniejszy niż jeden. Trzeba jednak zauważyć, że stan ładunkowy jonu Mn nie zależy od wzajemnego położaenia jonów Mn_{Ga} i Si_{Ga} w podsieci kationowej. Moment magnetyczny jonu Mn, który przy braku domieszki Si wynosi $4\mu_B$, wzrasta w obecności Si do $5\mu_B$.

Porównując przypadki kodomieszkowania (Ga,Mn)N domieszkami Mg i Si, możemy powiedzieć, że w obu przypadkach istnieje wyraźna tendencja do formowania się kompleksów Mg czy Si z jonami Mn, z tą różnicą, że kompleksy $\{Mn, Mg_n\}$ mogą zawierać do czterech jonów Mg, podczas gdy $\{Mn, Si_n\}$ tylko do dwóch jonów Si. Największą co do modułu energię parowania się mają kompleksy $\{Mn, Si\}$ i $\{Mn, Mg_2\}$, czyli odpowiednio z jednym Si i dwoma Mg. Natomiast, energia parowania się dla $\{Mn, Si_2\}$ ma wartość bezwzględną około dwa razy mniejszą niż energia parowania się dla $\{Mn, Mg_2\}$, czyli odpowiednio -0.31 eV i -0.58 eV.

2.4.5. Domieszkowanie jonami Mn związku $Al_xGa_{1-x}N$ (praca H7)

Poza badaniami nad domieszkowaniem metalami przejściowymi półprzewodników dwuskładnikowych (artykuły H3, H4, H5, H6 i H8) analizowany był również przypadek domieszkowania manganem związku potrójnego alumino-azoteku galu ($Al_xGa_{1-x}N$). Związek ten jest półprzewodnikiem ważnym z punktu widzenia optoelektroniki, gdyż jest wykorzystywany do produkcji diod pracujących w zakresie od światła niebieskiego do ultrafioletu. Jest on także używany do produkcji np. niebieskich laserów półprzewodnikowych i tranzystorów typu HEMT (z ang. *high electron mobility transistor*)^{xxxII}. Domieszkowanie manganem ma na celu poszerzenie bogatej listy zastosowań związku $Al_xGa_{1-x}N$ o własności magnetyczne.

^{xxxI} P. Bogusławski and J. Bernholc, Phys. Rev. B 56, 9496 (1997).

^{xxxII} R. Quay, Gallium Nitride Electronics (Springer Berlin Heidelberg, 2010).

W. González Sr.

W pierwszej kolejności zbadany został rozkład jonów Al i Ga w związku $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ dla kilku koncentracji Al, czyli dla różnych wartości x . To pozwala na ustalenie, czy związek ten separuje się lokalnie na podobszary gdzie dominuje GaN lub AlN czy też rozkład jonów Al i Ga jest przypadkowy w podsięci kationowej. W tym celu, dla pośrednich koncentracji jonu Al, $x = 0.25, 0.5$ i 0.75 , porównujemy całkowite energie dla kilku struktur z losowym rozkładem jonów Al i Ga w podsięci kationowej. Oznacza to, że dla zadanej koncentracji jonów Al – czyli dla danej ich liczby w superkomórce – losowo zmieniamy położenia jonów Al i Ga i dla tak powstałych konfiguracji porównujemy ich energie całkowite. Obliczenia wykazały, że niezależnie od koncentracji jonów Al, całkowite energie tych konfiguracji nie różnią się więcej niż o 50 meV. Na podstawie tego wyniku wnioskujemy, że niezależnie od koncentracji x w związku $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ jony Al i Ga rozkładają się losowo w podsięci kationowej.

Drugi krok polegał na zbadaniu energii tworzenia domieszki Mn po wstawieniu jej w miejsce podstawieniowe lub międzywęzłowe w $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$. W przypadku podstawieniowym zakłada się, że dla $x \leq 0.5$ jony Mn zastępują głównie miejsca jonów Ga, podczas gdy dla $x > 0.5$ jony Mn zastępują pozycje jonów Al. Otrzymaliśmy, że Mn_{Ga} ($x \leq 0.5$) ma stałą energię tworzenia równą 3.5 eV, podczas gdy dla Mn_{Al} ($x > 0.5$) uzyskaliśmy nagły wzrost energii tworzenia do wartości 5.5 eV. Wynik ten wskazuje na to, że zgodnie z wartością energii tworzenia, Mn ma raczej tendencję do zastępowania jonów Ga niż Al w $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$. Mógłby on również sugerować, że epitaksja wysokiej jakości AlN:Mn jest utrudniona. Z drugiej strony nie brana jest pod uwagę energetyka na powierzchni wzrostu, która odgrywa kluczową rolę podczas wzrostu epitaksjalnego [H3] [H4]. W przypadku położzeń międzywęzłowych, tak tetraedrycznych, Mn_{T} , jak i oktaedrycznych, Mn_{O} , znajdujemy zawsze energie tworzenia wyższe niż te dla jonów Mn_{s} . Po strukturalnej relaksacji Mn_{O} pozostaje w miejscu wstawienia w środku między pierwszymi sąsiadami tworzącymi oktaedr, z energią tworzenia rosnącą liniowo z x , od 6.5 eV ($x = 0$) do 9.25 eV ($x = 1$). Z drugiej strony jon Mn_{T} jest w pozycji tetraedrycznej niestabilny i ma skłonność do przesuwania się w kierunku pozycji międzywęzłowej oktaedrycznej; jego energia tworzenia wynosi 8.25 eV, niezależnie od x . Wyniki obliczeń numerycznych pokazują, że jest preferowane podstawieniowe włączanie domieszki Mn do $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$, co jest zgodne z wynikami eksperymentalnymi. Dodatkowo, ważnym wynikiem eksperymentalnym jest fakt, że jony Mn są rozłożone równomiernie w $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$, bez ich agregacji lub powstawania wytrąceń, dla koncentracji aluminium sięgającej do 82% [H7].

W. Góralu k.

3. Pozostały dorobek i osiągnięcia naukowo-badawcze

3.1. Struktury objętościowe

W okresie studiów doktoranckich, które habilitant odbył w Instytucie Fizyki PAN – pod opieką prof. Piotra Bogusławskiego – zajmował się modelowaniem komputerowym zjawisk fizycznych w oparciu o teorię funkcjonału gęstości. Praca doktorska pt. „Własności strukturalne, elektronowe i optyczne stopów $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$ i $\text{Ga}_{1-x}\text{B}_x\text{As}$: obliczenia z pierwszych zasad” (obroniona w 2003 roku) dotyczyła intensywnie badanych w tym czasie i również obecnie stopów GaAsN oraz GaBAs, czyli materiałów o nowych i ciekawych własnościach fizycznych, które, z drugiej strony, są ważnymi materiałami w zastosowaniach w optoelektronice. W pracy doktorskiej habilitant przeprowadził analizę struktury krystalicznej i elektronowej tych stopów na podstawie obliczeń z pierwszych zasad. Wykazane zostało, że różnice pomiędzy wielkością przerwy energetycznej stopów GaAsN i GaBAs wynikają przede wszystkim z różnicy we wpływie relaksacji atomowej na funkcję falową z dna pasma przewodnictwa oraz z różnic w strukturze atomowej azotu i boru. Zostało pokazane również, że zarówno wielkość tzw. bowingu, czyli nieliniowej zależności przerwy wzbronionej od składu, jak i fakt, że bowing jest silniejszy dla GaAsN niż dla GaBAs są w dobrej zgodności z danymi doświadczalnymi. Analiza struktury elektronowej w przestrzeni odwrotnej pokazała, że zarówno bowing jak i nieliniowa zależność przerwy energetycznej stopów GaAsN i GaBAs od ciśnienia wynikają z oddziaływania dna pasma przewodnictwa z bocznymi minimami w strefie Brillouina. W pracy została pokazana również natura obserwowanego doświadczalnie dodatkowego przejścia optycznego E_+ , które występuje poza podstawowym przejściem E_0 z wierzchołka pasma walencyjnego do dna pasma przewodnictwa. Wyniki badań nad tymi stopami zostały opublikowane w szeregu artykułach [12–14].

Po uzyskaniu stopnia doktora w 2003 roku habilitant został zatrudniony w Instytucie Fizyki PAN na stanowisku adiunkta. We współpracy z prof. P. Bogusławskim kontynuował badania nad materiałami objętościowymi, a wyniki zostały przedstawione w trzech artykułach [15–17] opublikowanych w latach 2003-2006. W szczególności były to obliczenia z pierwszych zasad dotyczące własności strukturalnych i elastycznych półprzewodników ZnTe, MnTe i ZnMnTe w strukturach blendy cynkowej, NiAs i wurcytu, gdzie badaliśmy względną stabilność faz dla pełnego zakresu koncentracji x w $\text{Mn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ [15,16].

3.2. Struktury zero-, jedno- i dwu-wymiarowe

Na początku 2004 roku habilitant wyjechał na staż podoktorski do grupy prof. B. Yakobsona z Uniwersytetu Rice w Houston. Na stażu tym zajmował się początkowo badaniem struktury oraz właściwości elektronowych nanodrutów z dwukrzemku metali przejściowych przy użyciu obliczeń z pierwszych zasad. Wyniki tych obliczeń potwierdziły obserwacje doświadczalne, z których wynika, że nanodrut, np. z YSi_2 , są stabilne strukturalnie i przewodzące (artykuły [18,19]). Następnym zagadnieniem, którym habilitant zajmował się na Uniwersytecie Rice, była identyfikacja i zbadanie właściwości molekularnych form alotropowych boru. Atom boru ma bardzo podobną strukturę elektronową (orbitale atomowe) do tej, którą posiada węgiel, więc można by się spodziewać, że podobnie jak węgiel również bor potrafi utworzyć klastry atomowe typu fulerenów czy występować w postaci nanorurek. Jednym z większych osiągnięć naukowych habilitanta była identyfikacja i opisanie całej rodziny takich struktur (artykuły [20–22]). Jeden z opisanych klastrów, B_{80} , jest obecnie znany w literaturze naukowej jako „boron buckyball” z uwagi na podobieństwo strukturalne (np. taką samą symetrię) i elektronowe (np. taką samą ilość elektronów i podobną wielkość przerwy HOMO-LUMO)

W. Bogusławski Sz.

do jego odpowiednika węglowego C_{60} . Zupełnie niedawno zostało potwierdzone eksperymentalnie^{xxxiii} istnienie fulerenów z boru i kryształów 2D o strukturze pokrewnej do tej sugerowanej przeprowadzonymi przez habilitanta symulacjami komputerowymi.

W 2008 roku habilitant rozpoczął współpracę z prof. C. J. Tymczakiem z Uniwersytetu Texas Southern w Houston, która trwała przez trzy kolejne lata. Profesor Tymczak specjalizuje się w chemii kwantowej i w jego grupie habilitant kontynuował pracę nad układami niskowymiarowymi z boru i opartymi na borze, takimi jak małe płaskie klastry atomowe typu $B_{12}H_6$ (borozen – odpowiednik benzenu, artykuł [23]). Płaskie (lub quasi-płaskie) klastry atomowe występują dość rzadko w przyrodzie i często ich struktura jest powiązana z delokalizacją elektronową, czyli ze zjawiskiem, które w chemii jest określane mianem aromatyczności. Stopień aromatyczności (klastra lub molekuly) jest często wyznacznikiem stabilności struktury, a co za tym idzie możliwością jej syntezy. Badanie takich małych klastrów jest ważne również z punktu widzenia poznania rodzaju wiązań jakie bor tworzy w klastrach, co z kolei pozwala na identyfikację stabilnych „budulców” większych klastrów, a nawet struktur objętościowych. Po powrocie ze stażu podoktorskiego habilitant kontynuował współpracę z profesorem Tymczakiem, co zaowocowało dwiema kolejnymi publikacjami (artykuły [24,25]). W artykule [24] zbadaliśmy stabilność płaskich klastrów $B_{12}H_n$ i $B_{12}F_n$ w porównaniu z ich odpowiednikami trójwymiarowymi (o kształcie zbliżonym do dwudziestościanu foremnego). W tej pracy otrzymaliśmy, że neutralne klastry $B_{12}H_n$ i $B_{12}F_n$ będą energetycznie stabilniejsze jako płaskie struktury tylko dla $n \leq 4$. Szczególnym przypadkiem są struktury $B_{12}H_6$ i $B_{12}F_6$, które, jako dodatnie podwójnie zjonizowane klastry, mają „szansę” przybrać płaską formę.

W artykule [25] w sposób szczegółowy zbadana została symetria uprzednio otrzymanego teoretycznie fulerenu B_{80} , która przez pewien czas była obiektem kontrowersji^{xxxiv}. Nie było do końca jasne, czy symetria tego klastra jest I_h czy T_h , gdyż różnice w położeniach atomów, w przypadku jednej czy drugiej symetrii, były bardzo małe. Ponadto różnice w energiach całkowitych dla obu konfiguracji były minimalne i wskazywały na przewagę symetrii T_h . Zachodziło więc pytanie, czy klastr rzeczywiście ulega dystorsji do mniejszej symetrii, czy też jest ona artefaktem stosowanych metod obliczeniowych. W szczególności, we wcześniejszym artykule [20] zastosowaliśmy dwa funkcjonały wymiany i korelacji: PBE oraz hybrydowy PBE0. Z przeprowadzonych badań wynika, że symetria badanego klastra atomowego zależy w dużej mierze od poziomu dokładności, na którym opisuje się korelację elektronową w tym układzie. Do zbadania tego zagadnienia, w artykule [25] porównany był funkcjonał hybrydowy B3LYP z kosztowną obliczeniowo metodą MP2. Funkcjonał B3LYP jest często stosowany do obliczeń kwantowo-mechanicznych dla klastrów atomowych (szczególnie tych złożonych z lekkich atomów). W pracy [25] wykazaliśmy, że zastosowanie popularnego funkcjonału B3LYP nie wniosło jakościowo nic nowego nad to co zostało otrzymane w artykule [20] przy użyciu innych funkcjonałów (np. PBE i PBE0). Dopiero uwzględnienie korelacji na poziomie metody MP2 dało jako wynik jednorodny rozkład ładunku wokół całego klastra, a co za tym idzie, pokazało, że klastr przybiera najwyższą możliwą symetrię. Wynik ten miał także duże znaczenie jeśli chodzi o przewidywanie struktury i własności elektronowych nanorurek borowych, które są strukturami pokrewnymi do fulerenów. Dane eksperymentalne nie dają jednoznacznej odpowiedzi na temat budowy nanorurek borowych, natomiast sugerują, że są one metaliczne^{xxxv}, co nie jest jednoznacznie stwierdzone od strony teorii. Obliczenia numeryczne oparte na PBE przewidują, że w zależności od średnicy nanorurki borowe są albo półprzewodnikowe, albo metaliczne. Przerwa

^{xxxiii} T. Kondo, Sci. Technol. Adv. Mater. **18**, 780 (2017).

^{xxxiv} G. Gopakumar, M. T. Nguyen, and A. Ceulemans, Chem. Phys. Lett. **450**, 175 (2008).

^{xxxv} V. Bezugly, J. Kunstmann, B. Grundkötter-Stock, T. Frauenheim, T. Niehaus, and G. Cuniberti, ACS Nano **5**, 4997 (2011).

W. Gombala Jr.

energetyczna jest tym większa im większa jest dystorsja (pofałdowanie) nanorurek. W pracy [25] wykazaliśmy, na przykładzie nanorurki o skończonej długości, że dystorsje atomów w nanorurkach są również wynikiem niedostatecznego opisu efektów korelacyjnych, czyli są artefaktem obliczeniowym. Tym samym pokazaliśmy, że niezależnie od ich średnicy wszystkie nanorurki borowe są metaliczne, w przeciwieństwie do nanorurek węglowych, których własności elektronowe zależą od ich chiralności.

Podobnie jak w pracy [25], w pracy [26] zostały przedstawione wyniki dotyczące predykcyjnych możliwości przykładowych funkcjonałów wymiany i korelacji w porównaniu do metody kwantowego Monte Carlo, jeśli chodzi o przewidywanie względnej stabilności energetycznej małych klastrów atomowych Si-C. Nasze badania sugerują, że, w przeciwieństwie do układów periodycznych, gdzie metody DFT z reguły radzą sobie dobrze, porównywanie energii małych, kowalencyjnie związanych klastrów atomowych Si_nC_m , liczonych przy pomocy metod DFT, nie zawsze daje poprawne wyniki na względną stabilność tych klastrów. W pracy [26] porównywaliśmy lokalny funkcjonał LDA (w tym przypadku SVWN), półlokalny funkcjonał GGA (w tym przypadku PBE) i hybrydowy funkcjonał HF/DFT (w tym przypadku B3LYP) do dyfuzyjnej metody Monte Carlo (DMC, z ang. *diffusion Monte Carlo*). Okazuje się, że tylko funkcjonał LDA daje podobne trendy względnej stabilności izomerów co podejście DMC, a to może sugerować, że jest on jakościowo dokładniejszy w przewidywaniu właściwości małych klastrów Si_nC_m niż funkcjonał GGA czy hybrydowy. Tak więc pokazaliśmy, że zasadniczo najprostsze przybliżenie funkcjonału wymiany i korelacji, w którym zarówno wymiana jak i korelacja są lokalne, daje w tym konkretnym przypadku najlepszy wynik, co może wynikać jedynie z samo-kasowania się błędów wynikających z przybliżonej postaci funkcjonałów wymiany i korelacji.

Kryształy 2D były tematyką niedawno zakończonego projektu NCN kierowanego przez habilitanta (2013/11/B/ST3/04273). Praca nad tymi strukturami zaczęła się od zbadania możliwości domieszkowania borem grafenu. Interesowało nas wyznaczenie granicznej koncentracji, przy której struktura plastra miodu zachowa się mimo domieszkowania grafenu dużą ilością atomów boru (artykuł [27]). Ciekawym okazał się fakt, że stopy C-B zachowują strukturę zbliżoną do plastra miodu nawet dla składu stopu pół na pół. Co więcej, zostało ustalone, że atomy boru modyfikują własności elektronowe grafenu i z półmetalowy układ staje się metaliczny. W kolejnej pracy (artykuł [28]) zajęliśmy się analizą płaskich klastrów atomowych, które można uważać za fragmenty kryształów 2D złożonych z atomów boru ułożonych w sieć heksagonalną (lub potocznie określaną jako trójkątną). W strukturach tych nie wszystkie węzły sieci są zajęte atomami boru, dając potencjalnie duże pole do manewru jeśli chodzi o ułożenie atomów. W pracy [28] zostały podane wyniki badań dwóch kryształów 2D z boru oznaczonych jako α i β , które różniły się gęstością powierzchniową. Wykazaliśmy, że fragmenty gęstszego kryształu α wprawdzie są zwykle stabilniejsze energetycznie niż fragmenty kryształu β , ale mają większe tendencje do dystorsji strukturalnych i niekiedy znacznie odbiegają od wyjściowej płaskiej struktury. Natomiast fragmenty kryształu β , o mniejszej gęstości, zachowują płaski charakter nawet dla stosunkowo małej ilości atomów w klastrze (powyżej ok. 30 atomów B). Analiza taka jest ważna z punktu widzenia produkcji wolno stojących fragmentów tych kryształów, czyli takich, które uda się oddzielić od podłoża wzrostu (obecnie kryształy 2D z boru są otrzymywane na powierzchniach metalicznych^{xxxvi}).

Pracą nad dwuwymiarowymi kryształami boru habilitant zajmuje się również obecnie. Podobnie jak w przypadku objętościowego boru, który występuje w wielu postaciach alotropowych – z których najbardziej znane i wykorzystywane to α i β o odpowiednio 12 i 108 atomach w komórce elementarnej – także bor w 2D charakteryzuje się dużą ilością postaci alotropowych. W jednej z ostatnich prac opublikowanych przez habilitanta i współpracowników [29] udało się wyjaśnić pozorną rozbieżność

^{xxxvi} G. P. Campbell, A. J. Mannix, J. D. Emery, T.-L. Lee, N. P. Guisinger, M. C. Hersam, and M. J. Bedzyk, *Nano Lett.* **18**, 2816 (2018).

N. Gonczaluk Sr.

pomiędzy obserwacjami eksperymentalnymi^{xxxvi} a przewidywaniami teoretycznymi. Powierzchnia metaliczna, na której otrzymywane są w eksperymencie kryształy 2D boru, wymusza tylko pewne postacie tych kryształów. Jest to związane z transferem ładunku elektrycznego z powierzchni do kryształu jak i naprężeniem wywołanym samą powierzchnią. Oba czynniki stabilizują tylko pewne postacie alotropowe kryształów 2D. W pracy [29] został wypracowany również model pozwalający przewidywać najbardziej stabilne struktury 2D boru. Model zakłada, że energia całkowita (lub energia wiązania) zadanej struktury 2D boru da się przedstawić jako suma wkładów energetycznych pochodzących od atomów o zadanej liczbie koordynacyjnej. Wkłady te (energie na atom) można wyznaczyć z niezależnych obliczeń z pierwszych zasad dla struktur, w których każdy atom boru ma tylko zadaną liczbę pierwszych sąsiadów (liczbę koordynacyjną). W ten sposób, dla dowolnego rozkładu atomów boru na sieci heksagonalnej, jest możliwe znalezienie przybliżonej wartości energii wiązania, a co za tym idzie, wydzielenie tylko tych struktur, które posiadają największe energie wiązania. Mimo bardzo uproszczonego charakteru zaproponowanego modelu jego dokładność, w porównaniu z obliczeniami z pierwszych zasad, wynosiła ok. +95 meV/atom, czyli niedoszacowanie energii wiązania dla testowanych struktur nie przekraczało 95 meV/atom (co stanowi ok. 1% wartości energii wiązania). Co więcej, model okazał się również przydatny do przewidywania energii wiązania dla struktur 2D naładowanych ujemnie. Pozwala to na oszacowanie wpływu powierzchni metalicznej na stabilność kryształu 2D boru.

4. Działalność naukowa

4.1. Publikacje po doktoracie

Habilitant jest autorem lub współautorem 28 publikacji (po uzyskaniu stopnia doktora) wydanych w czasopismach znajdujących się na liście filadelfijskiej (JCR) o sumarycznym wskaźniku Impact Factor (IF) w roku publikacji 69.97. W Tabeli 1 przedstawione zostało porównanie artykułów powstałych po uzyskaniu stopnia doktora wraz z danymi bibliograficznymi. Pełna Lista publikacji habilitanta znajduje się w Punkcie 6.

Tabela 1. Publikacje po doktoracie (pogrubioną czcionką oznaczono cykl publikacji habilitacyjnych).

Pozycja habilitanta na liście autorów	Tytuł czasopisma	Rok publikacji	IF w roku publikacji	Cytowania (WoS, 11.01.2019)	Punktacja MNiSW (2016)
4	Physical Review B	2018	3.813*	0	35
3	FlatChem	2018	-	0	-
1	Computational Condensed Matter	2017	-	1	-
1	Scientific Reports	2017	4.122	1	40
1	Solid State Communications	2017	1.549	0	30
1	Journal of Magnetism and Magnetic Materials	2016	2.630	1	30
1	Acta Physica Polonica A	2016	0.469	0	15
4	Physical Review B	2015	3.718	0	35
1	Physical Review B	2015	3.718	9	35
1	Acta Physica Polonica A	2014	0.530	1	15
3	Scientific Reports	2012	2.927	17	40
1	Nanoscale Research Letters	2012	2.524	6	35
1	Acta Physica Polonica A	2011	0.444	1	15
2	Physical Review B	2011	3.691	14	35
1	Physical Review B	2011	3.691	26	35
1	Chemical Physics Letters	2010	2.282	31	30
1	Nanoscale Research Letters	2009	2.894	34	35
1	Physical Review B	2008	3.322	4	35
3	Physical Review B	2008	3.322	45	35
1	Nanoscale Research Letters	2008	1.731	54	35
3	Solid State Phenomena	2008	0.493**	7	10
1	Physica B	2007	0.751	2	20
2	Physical Review B	2007	3.172	40	35
1	Physical Review Letters	2007	6.944	301	45
1	Physical Review B	2007	3.172	6	35
2	Physical Review Letters	2006	7.072	8	45
1	Acta Physica Polonica A	2004	0.495	24	15
5	Acta Physica Polonica A	2004	0.495	9	15
		Suma	69.971	642	785

*ostatni znany IF2017 **ostatni znany IF2005

D. Gmzala S.

Całkowita liczba publikacji habilitanta to 30 artykułów (wymienionych w Punkcie 6), 1 podręcznik akademicki (dwa wydania [30,31]) i 2 rozdziały w książkach naukowych [10,19].

4.2. Cytowalność

Publikacje habilitanta według bazy Web of Science były cytowane 731 razy (712 bez autocytowań), a jego indeks Hirscha (iH) wynosi iH = 12 (stan na 11 stycznia 2019 r.).

4.3. Budowa zespołu i umiejętności kierownicze

4.3.1. Promotorstwo i promotorstwo pomocnicze

Habilitant:

- jest promotorem pomocniczym doktoranta w Instytucie Fizyki Teoretycznej Wydziału Fizyki UW – mgr Tomasza Tarkowskiego; tytuł przewodu doktorskiego: „Przewidywanie struktury krystalicznej nanodrutów z użyciem obliczeń ewolucyjnych”. Przewód doktorski Pana Tarkowskiego został otwarty 19 grudnia 2018 r. Praca dotyczy meta-heurystycznego sposobu przewidywania struktury krystalicznej nanodrutów z użyciem algorytmów ewolucyjnych.
- był promotorem pracy licencjackiej na Wydziale Fizyki UW – Pana Filipa Kowalskiego; tytuł pracy: „Operatory rekombinacji i mutacji w przewidywaniu struktury krystalicznej nanodrutów przy zastosowaniu algorytmów ewolucyjnych”. Praca licencjacka Pana Kowalskiego została obroniona 27 lipca 2018 r. W pracy przedstawiono operatory mutacji i rekombinacji potencjalnie użyteczne w przewidywaniu struktury krystalicznej nanodrutów przy zastosowaniu algorytmów ewolucyjnych.

4.3.2. Funkcje kierownicze

Habilitant:

- jest kierownikiem projektu pt. „Przewidywanie struktury nanodrutów z boru i jego pochodnych, przy zastosowaniu algorytmów ewolucyjnych opartych na obliczeniach z pierwszych zasad”. Okres realizacji od 27-07-2017 do 26-07-2020, Finansowanie: NCN, OPUS, 671 580 PLN. Wyniki projektu zostały przedstawione na 6-u prezentacjach konferencyjnych (uwzględniając wszystkich wykonawców projektu).
- był kierownikiem projektu pt. „Struktura i właściwości dwuwymiarowych odmian boru i jego związków”. Okres realizacji od 23-09-2014 do 22-03-2018, Finansowanie: NCN, OPUS, 542 880 PLN. Wyniki projektu zostały przedstawione w 7-u publikacjach w czasopiśmie naukowych [H8] [28,29,32–35] i na 10-u prezentacjach konferencyjnych (uwzględniając wszystkich wykonawców projektu).

4.4. Udział w projektach badawczych i badawczo-rozwojowych

Najważniejsze projekty po doktoracie, w których habilitant brał lub bierze udział obecnie, to:

- Przewidywanie struktury nanodrutów z boru i jego pochodnych, przy zastosowaniu algorytmów ewolucyjnych opartych na obliczeniach z pierwszych zasad, 2016/23/B/ST3/03575, data rozpoczęcia i zakończenia: 07.2017-07.2020, finansowanie: NCN, OPUS, kierownik: **dr N. Gonzalez Szwacki**, całkowita wartość projektu: 671 580 PLN, zadania:
 - zarządzanie projektem; wykonanie obliczeń z pierwszych zasad i opracowanie wyników; promocja wyników i wymiana wiedzy.

N. Gonzalez Szwacki

- Struktura i właściwości dwuwymiarowych odmian boru i jego związków, 2013/11/B/ST3/04273, data rozpoczęcia i zakończenia: 09.2014-03.2018, finansowanie: NCN, OPUS, kierownik: **dr N. Gonzalez Szwacki**, całkowita wartość projektu: 542 880 PLN, zadania:
 - zarządzanie projektem; wykonanie obliczeń z pierwszych zasad i opracowanie wyników; promocja wyników i wymiana wiedzy.
- Teoria hybrydowych grafenowych struktur warstwowych sprzężonych z metalami i izolatorami, 2013/10/M/ST3/00793, data rozpoczęcia (czas trwania): 05.2014 (36 miesięcy), finansowanie: NCN, HARMONIA, kierownik: prof. dr hab. Jacek Adam Majewski, całkowita wartość projektu: 749 876 PLN, rola w projekcie: wykonawca, zadania:
 - wykonanie obliczeń z pierwszych zasad i opracowanie wyników.
- Magnetyczna spektroskopia i spektro-mikroskopia niskowymiarowych struktur magnetycznych, 2011/03/D/ST3/02654, data rozpoczęcia (czas trwania): 08.2012 (48 miesięcy), finansowanie: NCN, SONATA, kierownik: dr Iwona Kowalik, całkowita wartość projektu: 937 200 PLN, rola w projekcie: wykonawca, zadania:
 - wykonanie obliczeń z pierwszych zasad i opracowanie wyników.
- Functionalisation of Diluted Magnetic Semiconductors, FunDMS, data rozpoczęcia i zakończenia: 01.2009-12.2013, finansowanie: FP7-IDEAS-ERC, kierownik: prof. dr hab. Tomasz Dietl, całkowita wartość projektu: 2 440 000 EUR, rola w projekcie: wykonawca, zadania:
 - wykonanie obliczeń z pierwszych zasad celem zbadania właściwości GaN domieszkowanego metalami przejściowymi i opracowanie wyników.

4.5. Recenzje

4.5.1. Recenzje artykułów dla czasopism naukowych

- ACS Nano (IF: 13.709, 2011)
- Acta Physica Polonica A (IF: 0.857, 2008 - dwie recenzje, 2010, 2014, 2016)
- Computer Physics Communications (IF: 3.936, 2010)
- Chemical Society Reviews (IF: 40.182, 2011)
- Computational Materials Science (IF: 2.292, 2017)
- Informatyka, Automatyka, Pomiary w Gospodarce i Ochronie Środowiska (2015)
- Journal of Alloys and Compounds (IF: 3.779, 2017)
- Journal of Applied Physics (IF: 2.176, 2018)
- Journal of Magnetism and Magnetic Materials (IF: 3.046, 2014)
- Journal of Material Chemistry (IF: 6.626, 2011)
- Journal of Superconductivity and Novel Magnetism (IF: 1.142, 2012)
- Nanoscale Research Letters (IF: 3.125, 2010)
- Physica B: Condensed Matter (IF: 1.453, 2013)
- Physical Chemistry Chemical Physics (IF: 3.906, 2011, 2013 - dwie recenzje, 2015)
- Scientific Reports (IF: 4.122, 2014)
- Solid State Communications (IF: 1.549, 2013, 2017, po trzy recenzje w 2014, 2015 i 2016)
- The European Physical Journal B (IF: 1.465, 2012 - dwie recenzje)

4.5.2. Recenzje projektów badawczych

- Katholieke Universiteit Leuven, Belgia (program: Research Council of K. U. Leuven, 2011)
- Narodowe Centrum Nauki (program: OPUS, 2012)

N. Gonzalez Sz.

4.6. Działalność dydaktyczna i popularyzatorska

Do najpoważniejszej działalności dydaktycznej habilitanta można zaliczyć napisanie (we współpracy z prof. T. Szwacką) podręcznika do krystalografii zatytułowanego „*Basic Elements of Crystallography*”. Pierwsza edycja podręcznika ukazała się w roku 2010, a druga edycja w roku 2016. Podręcznik przeznaczony jest dla studentów specjalności: fizyka ciała stałego, inżynieria materiałowa, nanotechnologia i podobnych.

Na Uniwersytecie Rice habilitant prowadził wykład w zastępstwie prof. B. Yakobsona zatytułowany „*Physical Properties of Solids*” (szereg spotkań w semestrze letnim 2005 oraz 2006). Poza tym prowadził ćwiczenia do następujących wykładów:

- Mechanika kwantowa II z elementami chemii teoretycznej i spektroskopii molekularnej (Uniwersytet Warszawski, semestr letni 2015),
- Modeling of Nanostructures and Materials (Uniwersytet Warszawski, semestr zimowy 2014),
- Fizyka ciała stałego (Uniwersytet Kardynała Stefana Wyszyńskiego, semestr zimowy 2001 i semestr letni 2002),
- Electronic Structure of Solids (Szkoła Nauk Ścisłych - PAN, semestr letni 2001),
- Metody numeryczne (Szkoła Nauk Ścisłych - PAN, semestr zimowy 1999 i semestr letni 2000).

Habilitant zajmuje się również popularyzacją fizyki. Współorganizował lub pomagał podczas pokazów na dwóch edycjach Pikniku Naukowego (2016 i 2018) oraz Festiwalu Nauki (2002 i 2013). Cztery rok z rzędu przygotowuję młodzież szkolną do matury międzynarodowej z fizyki w ramach *International Baccalaureate Diploma Programme*.

5. Udział w konferencjach (plakaty, wystąpienia ustne lub referaty zaproszone)

- N. Gonzalez Szwacki, „*Structure and properties of 2D borocarbonitrides as predicted by first-principles calculations*”, Materials Science & Technology 2018, Columbus, USA, October 14–18, 2018. (referat zaproszony)
- T. Woźniak, A. Siklitskaya, M. Birowska, and N. Gonzalez Szwacki, „*Stability and properties of nitrogen-rich carbon nitride 1D nanostructures*”, European Materials Research Society Fall Meeting, (E-MRS), Warsaw, Poland, September 17-20, 2018. (plakat)
- N. Gonzalez Szwacki, I. A. Kowalik, M. A. Niño, F. J. Luque, and D. Arvanitis, „*Room temperature antiferromagnetism in FeN and Fe₂N nanocrystals on GaN*”, European Materials Research Society Fall Meeting, (E-MRS), Warsaw, Poland, September 17-20, 2018. (wystąpienie ustne)
- N. Gonzalez Szwacki, „*Boron, the most multi-structure material ever: a first principles study*”, The 4th EMN Meeting on Computation and Theory, San Sebastian, Spain, September 3-7, 2018. (referat zaproszony)
- N. Gonzalez Szwacki, „*Theoretical studies using DFT-based methods of one-, two-, and three-dimensional systems*”, XII Symposium of the Institute of Theoretical Physics, Faculty of Physics, University of Warsaw, Poland, December 8-9, 2017. (wystąpienie ustne)
- N. Gonzalez Szwacki, „*Bor – najbardziej wielopostaciowym materiałem dotychczas poznanym*”, 44 Zjazd Fizyków Polskich, Politechnika Wrocławska, Wrocław, Polska, 10-15 września 2017. (plakat)
- N. Gonzalez Szwacki, „*Borophene in its multiple forms: structure, properties, and possible applications*”, Materials Science & Technology 2017, Pitchburg, Pennsylvania, USA, October 8-12, 2017. (referat zaproszony)
- T. Tarkowski, A. Dudek, and N. Gonzalez Szwacki, „*Will borophene outperform graphene?*”, 9th International conference on Advanced Nanomaterials, University of Aveiro, Portugal, July 19-21, 2017. (wystąpienie ustne)
- T. Tarkowski, J. A. Majewski, and N. Gonzalez Szwacki, „*Energy Decomposition Analysis of 2D Boron Crystals from First Principles*”, Materials Science & Technology 2016, Salt Lake City, Utah, USA, October 23-27, 2016. (wystąpienie ustne)
- N. Gonzalez Szwacki, „*Effects of Static Charging on the Stability and Properties of Layered Boron Crystals*”, Materials Science & Technology 2015, Columbus, USA, October 4-8, 2015. (wystąpienie ustne)
- N. Gonzalez Szwacki, T. Tarkowski, and J. A. Majewski, „*2D Boron Allotropes: Structure, Properties, and Computational Hints Towards an Experimental Realization on a Large Scale*”, 44th „Jaszowiec” International School and Conference on the Physics of Semiconductors, Wisła, Poland, June 20th - 25th, 2015. (plakat)
- N. Gonzalez Szwacki and J. A. Majewski, „*Structural, Electronic, and Magnetic Properties of the Two-Dimensional Graphene-BN System Studied by First-Principles Simulations*”, 44th „Jaszowiec” International School and Conference on the Physics of Semiconductors, Wisła, Poland, June 20th - 25th, 2015. (plakat)
- N. Gonzalez Szwacki and J. A. Majewski, „*2D B_xC_yN_z layers as predicted by the cluster-expansion approach*”, 43rd „Jaszowiec” International School and Conference on the Physics of Semiconductors, Wisła, Poland, June 7th - 12th, 2014. (plakat)
- N. Gonzalez Szwacki and J. A. Majewski, „*2D B_xC_yN_z layers as predicted by the cluster-expansion approach*”, (E-MRS), Warsaw, Poland, September 15-18, 2014. (wystąpienie ustne)
- N. Gonzalez Szwacki, J. A. Majewski, and T. Dietl, „*Pressure induced room temperature ferromagnetism of (Ga,Mn)As: a first-principle investigation*”, 42nd „Jaszowiec” International

N. Gonzalez Szwacki

School and Conference on the Physics of Semiconductors, Wisła, Poland, June 22nd - 27th, 2013. (plakat)

- N. Gonzalez Szwacki and J. A. Majewski, „*Structural and electronic properties of the silicon carbide allotropes as predicted by exact exchange calculations*”, European Materials Research Society Fall Meeting, (E-MRS), Warsaw, Poland, September 17-21, 2012. (wystąpienie ustne)
- N. Gonzalez Szwacki and J. A. Majewski, „*Ab initio studies of $Co_2FeAl_{1-x}Si_x$ Heusler alloys*”, 6th Joint European Magnetic Symposia, (JEMS 2012), Parma, Italy, September 9 -14, 2012. (plakat)
- N. Gonzalez Szwacki, J. A. Majewski, and T. Dietl, „*Properties of TM pairs at the surface of GaN and GaN:Si,Mg*”, 31st International Conference on the Physics of Semiconductors, (ICPS 2012), Zürich, Switzerland, July 29 – August 3, 2012. (plakat)
- N. Gonzalez Szwacki, J. A. Majewski, and T. Dietl, „*The influence of Si and Mg codoping on the magnetism of (Ga,Mn)N and (Ga,Fe)N*”, 41st „Jaszowiec” International School and Conference on the Physics of Semiconductors, Krynica, Poland, June 8th - July 15th, 2012. (wystąpienie ustne)
- N. Gonzalez Szwacki and J. A. Majewski, „*Structural and electronic properties of the silicon carbide allotropes as predicted by exact exchange calculations*”, 41st „Jaszowiec” International School and Conference on the Physics of Semiconductors, Krynica, Poland, June 8th - July 15th, 2012. (plakat)
- N. Gonzalez Szwacki, J. A. Majewski, and T. Dietl, „*Properties of transition metal pairs at the surface of GaN and GaN:Si,Mg*”, Joint Polish-Japanese Workshop, Spintronics-from New Materials to Applications, Warsaw, Poland, November 15-18, 2011. (wystąpienie ustne)
- N. Gonzalez Szwacki, J. A. Majewski, and T. Dietl, „*Properties of TM pairs in the bulk and at the surface of GaN and GaN:Si,Mg*”, 6th International School and Conference on Spintronics and Quantum Information Technology (SPINTECH6), Matsue, Japan, August 1-5, 2011. (plakat)
- N. Gonzalez Szwacki, J. A. Majewski, and T. Dietl, „*Properties of TM pairs in the bulk and at the surface of GaN with and without Si or Mg codoping*”, 40th „Jaszowiec” International School and Conference on the Physics of Semiconductors, Krynica, Poland, June 25th - July 1st, 2011. (wystąpienie ustne)
- N. Gonzalez Szwacki and J. A. Majewski, „*Quantum Monte Carlo vs. Density Functional Methods for the prediction of relative energies of small Si-C clusters*”, 40th „Jaszowiec” International School and Conference on the Physics of Semiconductors, Krynica, Poland, June 25th - July 1st, 2011. (plakat)
- N. Gonzalez Szwacki, J. A. Majewski, and T. Dietl, „*Clustering of magnetic ions in GaN*”, European Materials Research Society Fall Meeting, (E-MRS), Warsaw, Poland, September 13-17, 2010. (wystąpienie ustne)
- N. Gonzalez Szwacki, J. A. Majewski, and T. Dietl, „*Clustering of magnetic ions in GaN*”, XXXIX „Jaszowiec” International School and Conference on the Physics of Semiconductors, Krynica, Poland, June 19th-24th, 2010. (wystąpienie ustne)
- N. Gonzalez Szwacki, „*Boron Nanoclusters and Nanotubes*”, invited seminar presented at the University of Szczecin, Szczecin, Poland, January 6, 2010. (wystąpienie ustne)
- N. Gonzalez Szwacki, V. Weber, and C. J. Tymczak, „*Borazene: A Building Block of Boron Nanostructures*”, Joint Fall 2009 Meeting of the Texas Sections of the APS, AAPT, and SPS, San Marcos, Texas, USA, October 22-24, 2009. (wystąpienie ustne)
- N. Gonzalez Szwacki, V. Weber, and C. J. Tymczak, „*Aromatic Borazene*”, 2009 South West Theoretical Chemistry Conference, Houston, Texas, USA, October 16-17, 2009. (wystąpienie ustne)

N. Gonzalez S.

- N. Gonzalez Szwacki, V. Weber, and C. J. Tymczak, „*Borazene: the boron hydride analog of benzene*”, 2009 NSTI Nanotechnology Conference and Expo, Houston, Texas, USA, May 3-7, 2009. (plakat)
- N. Gonzalez Szwacki, „*First-principles modeling of materials at the atomic scale*”, invited seminar presented at Texas Southern University, Houston, Texas, USA, March 3, 2008. (wystąpienie ustne)
- N. Gonzalez Szwacki, „*Boron Fullerenes and Nanotubes: An Ab Initio Study*”, 2007 Virtual Conference on Nanoscale Science and Technology, VC-NST-2007, Fayetteville, Arkansas, USA, October 21-25, 2007. (wystąpienie ustne)
- N. Gonzalez Szwacki and S. K. Estreicher, „*First-principles investigations of Fe-H interactions in silicon*”, 24th International Conference on Defects in Semiconductors, Albuquerque, New Mexico, USA, July 22-27, 2007. (plakat)
- N. Gonzalez Szwacki and Boris I. Yakobson, „*Energy Decomposition Analysis of Metal Silicide Nanowires*”, Spring Meeting of the Materials Research Society, San Francisco, California, USA, April 17-21, 2006. (plakat)
- N. Gonzalez Szwacki, „*Determination of electronic, crystal, and magnetic properties of Ga(As,N) and (Mn,Zn)Te compounds by ab initio calculations*”, invited seminar presented at the University of Modena and Reggio Emilia, Modena, Italy, November 21, 2004. (wystąpienie ustne)
- N. Gonzalez Szwacki and P. Bogusławski, „*Structural properties of MnTe, ZnTe, and ZnO, and phase stability of $Mn_xZn_{1-x}Te$ alloy*”, European Materials Research Society Fall Meeting, (E-MRS), Warsaw, Poland, September 6-10, 2004. (wystąpienie ustne)
- N. Gonzalez Szwacki, „*Ab initio study of the electronic, magnetic, and crystal properties of Ga(As,N), (Ga,B)As, and (Mn,Zn)Te compounds*”, invited seminar presented at the University of Los Andes, Merida, Venezuela, July 27, 2004. (wystąpienie ustne)
- N. Gonzalez Szwacki, E. Przeździecka, E. Dynowska, and P. Bogusławski, „*Elastic properties and structural stability of MnTe, ZnTe, ZnO, and ZnMnTe*”, XXXIII International School on the Physics of Semiconducting Compounds "Jaszowiec 2004", Jaszowiec, Poland, May 28 - June 4, 2004. (plakat)
- N. Gonzalez Szwacki and P. Bogusławski, „*Segregation of dopants and defects in AlAs/GaAs heterostructures*”, XXXII International School on the Physics of Semiconducting Compounds "Jaszowiec 2003", Jaszowiec, Poland, May 30 - June 6, 2003. (plakat)
- N. Gonzalez Szwacki and P. Bogusławski, „*Electronic structure and optical properties of $GaAs_{1-x}N_x$ and $Ga_{1-x}B_xAs$ alloys*”, XXXI International School on the Physics of Semiconducting Compounds "Jaszowiec 2002", Jaszowiec, Poland, June 7-14, 2002. (wystąpienie ustne)
- N. Gonzalez Szwacki and P. Bogusławski, „*Electronic Structure of $GaAs_{1-x}N_x$ and $Ga_{1-x}B_xAs$ Alloys*”, XXIX International School on the Physics of Semiconducting Compounds "Jaszowiec 2000", Jaszowiec, Poland, June 2-9, 2000. (wystąpienie ustne)

N. Gonzalez Szwacki

6. Pełna lista publikacji habilitanta

- [1] N. Gonzalez Szwacki and S. K. Estreicher, *Physica B* **401–402**, 171 (2007).
- [2] N. Gonzalez Szwacki, M. Sanati, and S. K. Estreicher, *Phys. Rev. B* **78**, 113202 (2008).
- [3] N. Gonzalez Szwacki, J. A. Majewski, and T. Dietl, *Phys. Rev. B* **83**, 184417 (2011).
- [4] A. Navarro-Quezada, N. Gonzalez Szwacki, W. Stefanowicz, T. Li, A. Grois, T. Devillers, M. Rovezzi, R. Jakiela, B. Faina, J. A. Majewski, M. Sawicki, T. Dietl, and A. Bonanni, *Phys. Rev. B* **84**, 155321 (2011).
- [5] T. Devillers, M. Rovezzi, N. Gonzalez Szwacki, S. Dobkowska, W. Stefanowicz, D. Sztenkiel, A. Grois, J. Suffczyński, A. Navarro-Quezada, B. Faina, T. Li, P. Glatzel, F. D'Acapito, R. Jakiela, M. Sawicki, J. A. Majewski, T. Dietl, and A. Bonanni, *Sci. Rep.* **2**, 722 (2012).
- [6] N. Gonzalez Szwacki, J. A. Majewski, and T. Dietl, *Phys. Rev. B* **91**, 184409 (2015).
- [7] M. Rovezzi, W. Schlögelhofer, T. Devillers, N. Gonzalez Szwacki, T. Li, R. Adhikari, P. Glatzel, and A. Bonanni, *Phys. Rev. B* **92**, 115308 (2015).
- [8] N. Gonzalez Szwacki, *Solid State Commun.* **259**, 16 (2017).
- [9] S. K. Estreicher, M. Sanati, and N. Gonzalez Szwacki, *Phys. Rev. B* **77**, 125214 (2008).
- [10] S. K. Estreicher, M. Sanati, and N. Gonzalez Szwacki, in *Gettering Defect Eng. Semicond. Technol. XII*, edited by A. Cavallini, H. Richter, M. Kittler, and S. Pizzini (Trans Tech Publications, 2008), pp. 233–240.
- [11] M. Sanati, N. Gonzalez Szwacki, and S. K. Estreicher, *Phys. Rev. B* **76**, 125204 (2007).
- [12] N. Gonzalez Szwacki and P. Bogusławski, *Phys. Rev. B* **64**, 161201 (2001).
- [13] N. Gonzalez Szwacki, P. Bogusławski, I. Gorczyca, N. E. Christensen, and A. Svane, *Acta Phys. Pol. A* **102**, 633 (2002).
- [14] N. E. Christensen, I. Gorczyca, A. Svane, N. Gonzalez Szwacki, and P. Bogusławski, *Phys. Status Solidi B* **235**, 374 (2003).
- [15] N. Gonzalez Szwacki, E. Przeździecka, E. Dynowska, P. Bogusławski, and J. Kossut, *Acta Phys. Pol. A* **106**, 233 (2004).
- [16] P. Djemia, Y. Roussigné, A. Stashkevich, W. Szuszkiewicz, N. Gonzalez Szwacki, E. Dynowska, E. Janik, B. J. Kowalski, G. Karczewski, P. Bogusławski, M. Jouanne, and J. F. Morhange, *Acta Phys. Pol. A* **106**, 239 (2004).
- [17] P. Bogusławski, N. Gonzalez Szwacki, and J. Bernholc, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 185501 (2006).
- [18] N. Gonzalez Szwacki and B. I. Yakobson, *Phys. Rev. B* **75**, 035406 (2007).
- [19] Y. Lin, N. Gonzalez Szwacki, and B. I. Yakobson, in *Nanosilicon*, edited by Vijay Kumar (Elsevier, 2008), pp. 289–313.
- [20] N. Gonzalez Szwacki, A. Sadrzadeh, and B. I. Yakobson, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 166804 (2007).
- [21] N. Gonzalez Szwacki, A. Sadrzadeh, and B. I. Yakobson, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 159901 (2008).
- [22] N. Gonzalez Szwacki, *Nanoscale Res. Lett.* **3**, 49 (2008).
- [23] N. Gonzalez Szwacki, V. Weber, and C. J. Tymczak, *Nanoscale Res. Lett.* **4**, 1085 (2009).
- [24] N. Gonzalez Szwacki and C. J. Tymczak, *Nanoscale Res. Lett.* **7**, 236 (2012).
- [25] N. Gonzalez Szwacki and C. J. Tymczak, *Chem. Phys. Lett.* **494**, 80 (2010).
- [26] N. Gonzalez Szwacki and J. A. Majewski, *Acta Phys. Pol. A* **120**, 964 (2011).
- [27] N. Gonzalez Szwacki, *Acta Phys. Pol. A* **126**, 1215 (2014).
- [28] N. Gonzalez Szwacki, T. Tarkowski, and J. A. Majewski, *Acta Phys. Pol. A* **129**, A148 (2016).
- [29] T. Tarkowski, J. A. Majewski, and N. Gonzalez Szwacki, *FlatChem* **7**, 42 (2018).
- [30] N. Gonzalez Szwacki and T. Szwacka, *Basic Elements of Crystallography* (Pan Stanford, 2010).
- [31] N. Gonzalez Szwacki and T. Szwacka, *Basic Elements of Crystallography, Second Edition*

W. Gonzalez Szwacki

(Pan Stanford, 2016).

- [32] N. Gonzalez Szwacki and J. A. Majewski, J. Magn. Magn. Mater. **409**, 62 (2016).
- [33] N. Gonzalez Szwacki, Sci. Rep. **7**, 4082 (2017).
- [34] N. Gonzalez Szwacki, Comput. Condens. Matter **13**, 55 (2017).
- [35] D. Kysylychyn, J. Suffczyński, T. Woźniak, N. Gonzalez Szwacki, and A. Bonanni, Phys. Rev. B **97**, 245311 (2018).

N. Gonzalez Szwacki