

Załącznik 2 do wniosku o wszczęcie postępowania habilitacyjnego

Autoreferat

Wybrane właściwości związków bizmutu na bazie
tlenków metali – obliczenia za pomocą teorii
funkcjonału gęstości

dr Jakub Kaczkowski

Instytut Fizyki Molekularnej Polskiej Akademii Nauk

Poznań, kwiecień 2019 r.

1. Imię i nazwisko

Jakub Kaczkowski

2. Posiadane dyplomy

2011 – doktor nauk fizycznych, Instytut Fizyki Molekularnej Polskiej Akademii Nauk w Poznaniu, specjalność: fizyka fazy skondensowanej, praca doktorska: „Wpływ defektów na własności elektronowe i magnetyczne wybranych półprzewodników o strukturze wurcytu – obliczenia z pierwszych zasad” (promotor: prof. dr hab. A. Jezierski)

2006 – magister fizyki, Wydział Fizyki Technicznej Politechniki Poznańskiej, specjalność: symulacje komputerowe i fizyka komputerów, tytuł pracy magisterskiej: „Analiza zaciskania zamkniętych węzłów gordyjskich” (promotor: prof. dr hab. P. Pierański)

3. Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych:

od 1.09.2011 – Instytut Fizyki Molekularnej Polskiej Akademii Nauk, Zakład Teorii Ciała Stałego, stanowisko: adiunkt, pełen etat

1.10.2010-30.06.2011 – Instytut Fizyki Molekularnej Polskiej Akademii Nauk, Zakład Teorii Ciała Stałego, stanowisko: fizyk, $\frac{1}{4}$ etatu

4. Osiągnięcie naukowe w rozumieniu art. 16 ust. 2 Ustawy o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki z dnia 14 marca 2003 roku (Dz. U. 2016 r. poz. 882 ze zm. w Dz. U. Z 2016 r. poz. 1311.):

a) Tytuł osiągnięcia naukowego:

„Wybrane właściwości związków bizmutu na bazie tlenków metali – obliczenia za pomocą teorii funkcjonału gęstości”

b) Wykaz publikacji stanowiących osiągnięcie naukowe w kolejności chronologicznej:

[H1] **J. Kaczkowski**, „Electronic structure and lattice dynamics of orthorhombic BiGaO_3 ”, Journal of Alloys and Compounds 613 (2014) 175-180, IF(2014) = 2.999

[H2] **J. Kaczkowski**, M. Pugaczowa-Michalska, A. Jezierski, „Electronic structure of BiFeO_3 in different crystal phases”, Acta Physica Polonica A 127 (2015) 266-268, IF(2015) = 0.525

[H3] M. Pugaczowa-Michalska, **J. Kaczkowski**, „First-principles study of structural, electronic, and ferroelectric properties of rare-earth-doped BiFeO_3 ”, Journal of Materials Science 50 (2015) 6227-6235, IF(2015) = 2.302

[H4] **J. Kaczkowski**, „Electronic structure and lattice dynamics of rhombohedral BiAlO_3 from first-principles”, Materials Chemistry and Physics 177 (2016) 405-412, IF(2016) = 2.084

[H5] **J. Kaczkowski**, „Electronic structure, ferroelectric properties, and phase stability of BiGaO_3 under high pressure from first principles”, Journal of Materials Science 51 (2016) 9761-9770, IF(2016) = 2.599

[H6] M. Pugaczowa-Michalska, **J. Kaczkowski**, „DFT+U studies of triclinic phase of BiNiO_3 and La-substituted BiNiO_3 ”, Computational Materials Science 126 (2017) 407-417, IF(2017) = 2.530

[H7] **J. Kaczkowski**, A. Jezierski, „Effect of chemical and hydrostatic pressure on electronic structure of BiPd_2O_4 : a first-principles study”, Journal of Alloys and Compounds 726 (2017) 737-750, IF(2017) = 3.779

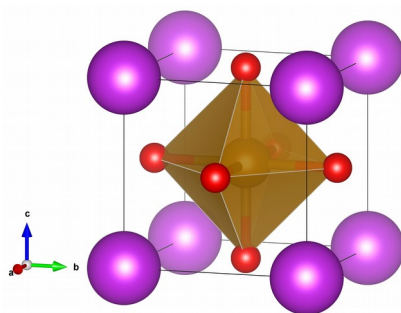
[H8] **J. Kaczkowski**, „First principles study of phase stability and ferroelectric properties of $\text{Bi}_{1-x}\text{RE}_x\text{FeO}_3$ (RE = Y, La) solid solutions”, Computational Materials Science 152 (2018) 183-191, IF(2017) = 2.530

c) Omówienie celu naukowego ww. prac i osiągniętych wyników wraz z omówieniem ich ewentualnego wykorzystania

Wstęp

Materiały piezo- i ferroelektryczne odgrywają ważną rolę w codziennym życiu. Stosuje się je m.in. w ultrasonografach, pamięciach ferroelektrycznych, urządzeniach echolokacyjnych i wielu innych dostępnych na rynku przyrządach i instrumentach badawczych. Najczęściej stosowanymi piezo- i ferroelektrykami są związki o strukturze perowskitu zawierające ołów (np. cyrkonian-tytanian ołowiu $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$). Jednak z powodu dużej toksyczności ołowiu istnieje potrzeba znalezienia materiałów o podobnych właściwościach ale mniej szkodliwych dla środowiska [1, 2]. Do najbardziej obiecujących materiałów piezo- i ferroelektrycznych niezawierających ołowiu należą związki bizmutu na bazie tlenków metali. Jony Bi^{3+} , podobnie jak jony Pb^{2+} , posiadają stereochemicznie aktywną wolną parę elektronową, która może prowadzić do dystorsji sieci odpowiedzialnej za duże wartości polaryzacji ferroelektrycznej, niezbędnej z punktu widzenia zastosowań.

Współwystępowanie dwóch rodzajów uporządkowań magnetycznego i ferroelektrycznego w układach BiMO_3 , gdzie M to jon metalu 3d, oraz możliwość sprzężenia między nimi sprawiła, że na przestrzeni dwudziestu ostatnich lat znacznie wzrosło zainteresowanie tego typu materiałami jako potencjalnymi kandydatami do zastosowań w spintronice. Punktem przełomowym była praca z 2003 roku [3], w której pokazano, że w epitaksjalnych warstwach BiFeO_3 polaryzacja ferroelektryczna w temperaturze pokojowej wynosi $50\text{--}60 \mu\text{C}/\text{cm}^2$. We wcześniejszych pracach zmierzona wartość polaryzacji ferroelektrycznej była o rząd wielkości mniejsza [4]. Wysoką wartość tego parametru przedstawioną w pracy [3] początkowo przypisano naprężeniom w cienkich warstwach i związaną z tym zmianą stałej sieci. W kolejnych pracach uzyskano jeszcze większe wartości, nawet do $150 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ [5]. Z kolei, obliczenia wykonane za pomocą teorii funkcjonału gęstości (ang. density functional theory – DFT) pozwoliły na ustalenie, że wartość polaryzacji ferroelektrycznej niedomieszkowanego BiFeO_3 powinna wynosić $90\text{--}95 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ [3, 6]. Niskie wartości uzyskane we wcześniejszych pracach mogły wynikać m.in. z wysokiej przewodności próbek spowodowanej defektami.



Rys. 1: Struktura regularna perowskitu

W tym samym czasie po raz pierwszy zsyntetyzowano, głównie za pomocą metody wysokociśnieniowo-wysokotemperaturowej, szereg związków bizmutu na bazie tlenków metali, takich jak: BiNiO_3 [7], BiScO_3 [8], BiAlO_3 [9], BiGaO_3 [9] czy BiInO_3 [10]. Materiały te krystalizują w strukturze perowskitu ABO_3 , w której atomy B są otoczone ośmioma atomami tlenu tworząc w ten sposób oktaedr (rys. 1). Wyjątek stanowi BiGaO_3 , który w warunkach normalnych krystalizuje w strukturze piroksenu, natomiast strukturę perowskitu przyjmuje pod wpływem ciśnienia hydrostatycznego [11] lub chemicznego [12]. W strukturze niecentrosymetrycznej w warunkach normalnych krystalizują tylko BiAlO_3 i BiInO_3 . W ostatnich latach wykazano za pomocą obliczeń DFT, że dzięki sprzężeniu spin-orbita w materiałach tych mogą tworzyć się tekstury spinowe [13, 14], co czyni z nich kolejną grupę materiałów do potencjalnych zastosowań w spintronice.

W odróżnieniu od materiałów na bazie ołowiu, związki bizmutu posiadają znacznie większą różnorodność faz różniących się między sobą pod względem właściwości ferroelektrycznych jak i magnetycznych (w przypadku BiFeO_3). Wiele takich faz zostało zaobserwowanych m.in. w roztworach stałych [12, 15, 16]. Natomiast stereochemiczna aktywność wolnych par elektronowych $6s^2$ w tych związkach wynika z hybrydyzacji stanów $6s$ bizmutu z orbitalami $2p$ tlenu. Prowadzi to do niesferycznego rozkładu ładunku wokół jonów Bi^{3+} i w rezultacie do dystorsji sieci i pojawienia się polaryzacji ferroelektrycznej. Szczegółowo mechanizm ten opisano w pracy [17]. Tego typu niesferyczne rozkłady ładunku wokół jonów Bi^{3+} mogą być rozmieszczone na wiele sposobów, co w rezultacie prowadzi do wspomnianej różnorodności faz o zbliżonej energii [18, 19].

Inną konsekwencją obecności wolnej pary elektronowej na jonach bizmutu jest asymetria długości wiązań Bi-O, która w niektórych przypadkach może prowadzić do silnego zniekształcenia lokalnego otoczenia wokół jonów bizmutu. Przykładem takich materiałów są BiNiO_3 i BiPd_2O_4 . Oba materiały krystalizują w grupie symetrii trójskośnej $P-1$ [7, 20] i w obu zaobserwowano występowanie uporządkowania ładunkowego. Dla porównania: analogiczne układy z lantanem, który posiada zbliżony promień atomowy do bizmutu, ale nie posiada wolnej pary elektronowej,

krystalizują w grupach przestrzennych o wyższej symetrii (grupa przestrzenna R-3c dla LaNiO_3 i tetragonalna $I4_1/a$ dla LaPd_2O_4).

Największą przeszkodą w praktycznych zastosowaniach perowskitów bizmutowych o właściwościach piezo- i ferroelektrycznych jest obecność prądów upływu spowodowanych występowaniem defektów (najprawdopodobniej luk tlenowych [21]). W rezultacie zmierzone wartości polaryzacji ferroelektrycznej są dużo mniejsze od przewidywań teoretycznych. Dodatkowo, w BiFeO_3 występuje cykloida spinowa, które uniemożliwia obserwację liniowego efektu magnetoelektrycznego. Podobnie jak w przypadku wspomnianego wyżej BiFeO_3 , dla BiAlO_3 zmierzona wartość polaryzacji była dużo mniejsza ($9.5 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ [22] i $16 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ [23]) od wartości wyznaczonej teoretycznie w oparciu o teorię funkcjonału gęstości ($76 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ [24]).

W przypadku BiFeO_3 najczęściej stosowanym sposobem na poprawę tych właściwości jest podstawienie jonów pierwiastków ziem rzadkich (ang. Rare Earth – RE) w miejsce jonów Bi^{3+} . Dla niewielkich stężeń RE (do 10%) w wielu przypadkach prowadzi to do zmniejszenia prądów upływu i poprawy właściwości piezo- i ferroelektrycznych oraz prowadzi do stłumienia cykloid spinowej [25, 26]. Jednak mimo licznych prac, wyniki eksperymentalne nie są jednoznaczne. Na przykład dla $\text{Bi}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{FeO}_3$ uzyskanego różnymi metodami zaobserwowano zarówno wzrost polaryzacji ferroelektrycznej względem czystego BiFeO_3 z $70 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ do $90 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ w pracy [27], jak i spadek z $90 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ do $52 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ [28].

Dla nieco wyższych stężeń RE w BiFeO_3 (powyżej 10%) obserwuje się strukturalne przejście fazowe z fazy romboedrycznej do fazy rombowej (najczęściej). Tak sytuacja jest interesująca z technologicznego punktu widzenia, ponieważ w zakresie stężeń RE w pobliżu przejścia fazowego, tzw. morfotropowej granicy faz, mogą współistnieć ze sobą dwie fazy o różnych właściwościach, co często poprawia właściwości elektromechaniczne i ferroelektryczne tych materiałów. W przypadku gdy obie fazy BiFeO_3 są ferroelektryczne o polaryzacji w różnych kierunkach krystalograficznych istnieje możliwość kontrolowania takiego przejścia fazowego za pomocą odpowiednio przyłożonego zewnętrznego pola elektrycznego [29]. W roztworach stałych $\text{Bi}_{1-x}\text{RE}_x\text{FeO}_3$ takie przejście fazowe występuje powszechnie i zależy od promienia jonowego RE [16].

Badane materiały

W ramach prowadzonych badań, których wyniki przedstawiono w pracach [H1-H8], scharakteryzowano właściwości niżej wymienionych związków bizmutu na bazie tlenków metali:

- BiAlO_3 [H4]
- BiGaO_3 [H1, H5]
- BiFeO_3 [H2, H3, H8]
- BiNiO_3 [H6]
- BiPd_2O_4 i BiPt_2O_4 [H7]

Motywacja i cel pracy

Szereg omówionych we wstępie interesujących właściwości wymienionych materiałów tlenkowych zawierających jony bizmutu oraz potencjalne praktyczne zastosowanie sprawia, że konieczne jest zrozumienie mechanizmów odpowiedzialnych za ich właściwości elektronowe, ferroelektryczne i magnetyczne. Ponadto, ważna jest odpowiedź na pytanie, w jaki sposób te właściwości zmieniają się pod wpływem takich czynników jak domieszkowanie czy ciśnienie hydrostatyczne. Poniżej przedstawiłem krótko motywacje do badań nad wspomnianymi materiałami oraz wynikające z nich szczegółowe cele badawcze:

1. Układy BiAlO_3 i BiGaO_3 należą do obiecujących zamienników piezo- i ferroelektryków ołowiowych. Ich istnienie po raz pierwszy przewidziano na podstawie obliczeń wykonanych za pomocą teorii funkcjonału gęstości w pracy [24]. Pierwszym doniesieniem o udanej syntezie tych związków była praca [9], w której potwierdzono, że BiAlO_3 krystalizuje w przewidzianej teoretycznie strukturze polarnej w grupie przestrzennej $R3c$ [24]. Dalsze badania pokazały, że zmierzona polaryzacja ferroelektryczna w pracach [22, 23] jest dużo mniejsza niż przewidziana teoretycznie w pracy [24]. Późniejsze obliczenia DFT [30] dla BiAlO_3 pokazały, że w widmie fononowym fazy $R3c$ obecne są miękkie mody, które sugerują jej niestabilność. To z kolei jest sprzeczne z wynikami eksperymentalnymi. Celem pracy było wyjaśnienie rozbieżności między pierwszymi pracami teoretycznymi a nielicznymi wówczas pracami eksperymentalnymi. Przewidywania dotyczące struktury krystalograficznej BiGaO_3 zawarte w pracy [24] nie potwierdziły się. Materiał ten w warunkach normalnych krystalizuje w strukturze piroksenu, a nie, jak sugerowały obliczenia DFT [24] w tetragonalnej strukturze perowskitu. Polarne fazy perowskitowe udało się jednak

zaobserwować w roztworach stałych i pod wpływem ciśnienia hydrostatycznego [11, 12]. W przypadku roztworów stałych uzyskano duże wartości polaryzacji ferroelektrycznej [12]. Wiemy też z prac nad innymi perowskitami, że ciśnienie hydrostatyczne może wywoływać zbliżony efekt na strukturę krystaliczną jak domieszkowanie [31]. W tym przypadku zbadanie wpływu ciśnienia hydrostatycznego na BiGaO_3 może pomóc w zrozumieniu właściwości faz obserwowanych w roztworach stałych. Celem pracy była analiza właściwości wybranych faz BiGaO_3 w warunkach normalnych i pod wpływem ciśnienia hydrostatycznego. Wyniki przedstawiono w pracach [H1, H4, H5]

2. Domieszkowanie BiFeO_3 jonami pierwiastków ziem rzadkich to jedna z najpopularniejszych metod zmniejszenia prądów upływu spowodowanych obecnością luk. Oprócz wspomnianej we wstępie rozbieżności pomiędzy wynikami eksperymentalnymi dla BiFeO_3 domieszkowanego lantanem, podobne rozbieżności zaobserwowano również w przypadku innych ziem rzadkich np. ceru [32, 33] czy neodymu [34, 35]. Z drugiej strony dla BiFeO_3 domieszkowanego itrem [36, 37, 38, 39, 40, 41] bez względu na metodę wytwarzania zaobserwowano poprawę właściwości ferroelektrycznych dla niskich stężeń. W tym przypadku moim celem było zbadanie wpływu jonów pierwiastków ziem rzadkich na właściwości ferroelektryczne BiFeO_3 . Wyniki omówiono w pracach [H3, H8].

3. W materiałach BiNiO_3 i BiPd_2O_4 zaobserwowano uporządkowanie ładunkowe. W pierwszym z nich występuje ono na jonach bizmutu $\text{Bi}^{3+}/\text{Bi}^{5+}$. Natomiast w BiPd_2O_4 uporządkowanie ładunkowe występuje na atomach palladu i związane jest z różnym otoczeniem atomów: trzy z nich znajdują się w położeniu planarnym w stanie Pd^{2+} i jeden w położeniu oktaedrycznym w stanie Pd^{4+} . Wyniki eksperymentalne wskazują na obecność przerwy energetycznej w obu przypadkach. Na poziomie standardowych przybliżeń energii korelacyjno-wymiennej w teorii funkcyjnego gęstości w obu układach uzyskujemy stan metaliczny. W przypadku BiNiO_3 pokazano wcześniej, że przerwę można uzyskać stosując przybliżenie DFT+U. Celem pracy było wyjaśnienie powstawania przerwy energetycznej dla obu materiałów i przedyskutowanie wpływu parametru U na ich strukturę elektronową. Ponadto zbadaliśmy wpływ lantanu na strukturę elektronową BiNiO_3 i platyny na strukturę elektronową BiPd_2O_4 . Oba te przypadki były tematem prac eksperymentalnych, jednak od strony teoretycznej nie były wcześniej badane. Ponadto w pracy [20] omówiono wyniki nieudanej próby syntezy BiPt_2O_4 . Wcześniejsze próby syntezy tego związku przedstawiono w pracy [42]. W tym przypadku wykonałem analizę stabilności tego układu. Wyniki przedstawiono w pracach [H6, H7].

4. porównanie wyników obliczeń dla różnych funkcjonałów korelacyjno-wymiennych [H1-H8] – w obliczeniach z użyciem teorii funkcjonału gęstości od lat znane są trudności w poprawnym opisie struktury elektronowej materiałów tlenkowych związanych z niedoskonałością opisu efektów korelacyjno-wymiennych. Stosowane są różne przybliżenia, szerzej omówione w kolejnej sekcji. W celu jak najlepszego zrozumienia wyników eksperymentalnych zastosowałem różne przybliżenia energii korelacyjno-wymiennej do badanych materiałów.

Metoda badawcza

Podstawową metodą badawczą w wyżej wymienionych pracach była teoria funkcjonału gęstości (ang. Density Functional Theory – DFT). Główne idee tej metody zostały omówione w wielu monografiach [43, 44] i pracach przeglądowych [45]. Na potrzeby tego opracowania przypomnę tylko kilka informacji niezbędnych do zrozumienia wyników zawartych w pracach [H1-H8]. Podstawą teorii funkcjonału gęstości jest twierdzenie, że energia całkowita stanu podstawowego układu wielu oddziałujących elektronów może być wyrażona poprzez funkcjonał energii zależny od gęstości elektronowej $E[n(\mathbf{r})]$, którego minimum globalne wyznacza właściwą gęstość elektronową tego układu. Praktyczna implementacja zaproponowana przez Kohna i Shama polega na odwzorowaniu układu N oddziałujących elektronów na układ N elektronów nieoddziałujących, w taki sposób aby ten drugi dawał taką samą gęstość elektronową stanu podstawowego jak ten pierwszy. Takie podejście prowadzi do układu równań jednoelektronowych, które rozwiązuje się w sposób samozgodny. Aby możliwe było rozwiązanie takiego układu równań konieczna jest znajomość potencjału korelacyjno-wymiennej. W praktyce uzyskuje się to za pomocą odpowiednich przybliżeń. Najprostsze z nich tzw. przybliżenie lokalnej gęstości (ang. Local Density Approximation – LDA) opiera się na analitycznych formułach uzyskanych dla jednorodnego gazu elektronowego [46]. W przybliżeniu tym zakłada się, że wartość energii korelacyjno-wymiennej w danym punkcie \mathbf{r} , w którym gęstość elektronowa wynosi $n(\mathbf{r})$ jest taka sama jak dla jednorodnego gazu elektronowego o tej samej gęstości. W celu lepszego opisu niejednorodności w gazie elektronowym stosuje się tzw. uogólnione przybliżenie gradientowe (ang. Generalized Gradient Approximation – GGA). Aby przybliżenie takie było skuteczne, konieczne jest spełnienie kilku nierzadko ze sobą sprzecznych warunków dla gradientu gęstości elektronowej. W rezultacie istnieje kilka parametryzacji, które dają różne wyniki dla energii całkowitej i parametrów strukturalnych. We wszystkich pracach wchodzących w skład cyklu wykorzystywałem przybliżenie

zaproponowane w publikacji [47] i od nazwisk autorów określane jako PBE (J. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof), które zapewnia dobrą zgodność wielu parametrów z eksperymentem dla szerokiej klasy materiałów.

Obliczeniach DFT z wykorzystaniem wyżej wspomnianych przybliżeń dają wartość przerwy energetycznej obarczoną dużym błędem. Ponadto w materiałach z uporządkowaniem ładunkowym otrzymujemy niepoprawny opis stanu podstawowego. Jest to związane z niefizycznym oddziaływaniem elektronu z samym sobą (tzw. problem samooddziaływania). Sytuacja ta nie występuje gdy znana jest dokładna postać oddziaływania wymiany (np. w metodach Hartree'go-Focka) ponieważ wyrażenia opisujące oddziaływanie kulombowskie i wymienne wzajemnie się znoszą. Dlatego jedna z metod zaproponowanych w celu rozwiązania tego problemu polega na włączeniu części oddziaływania wymiany uzyskanej z przybliżenia Hartree'go-Focka do funkcjonału korelacyjno-wymiennego w przybliżeniu LDA lub GGA. Tego typu funkcjonały korelacyjno-wymienne noszą nazwę hybrydowych. Dla ciał stałych najpopularniejszym funkcjonałem hybrydowym jest funkcjonał HSE (od nazwisk autorów: J. Heyd, G. E. Scuseria, M. Ernzerhof) [48].

Inny sposób na uwzględnienie dokładnej energii wymiany w potencjale korelacyjno-wymiennym polega na skonstruowaniu funkcjonału zależnego bezpośrednio od orbitali Kohna-Shama. Tak sformułowany problem prowadzi do równań całkowych, które rozwiązuje się za pomocą metody optymalnego potencjału efektywnego (ang. optimized effective potential – OEP). Duża złożoność obliczeniowa tej metody ogranicza jej zastosowanie do prostych układów. W pracy [49] Becke i Johnson zaproponowali prosty model lokalnego potencjału wymiany zależnego od gęstości energii kinetycznej. Uzyskane przez nich wyniki dla atomów są w dobrej zgodności z wynikami uzyskanymi za pomocą metody OEP. Tran i Blaha zaproponowali ulepszoną postać tego potencjału dla ciał stałych [50]. Wartości przerwy energetycznej izolatorów uzyskane za pomocą tej zmodyfikowanej wersji potencjału Becke'go-Johnsona są w dobrej zgodności z wynikami eksperymentalnymi. Funkcjonał ten, w literaturze oznaczany jako TB-mBJ (ang. Tran-Blaha modified Becke-Johnson), ma jednak pewne ograniczenia. Najważniejsze z nich polega na tym, że nie jest pochodną funkcjonalną znanych funkcjonałów wymiennych. Z tego powodu nie można go stosować do obliczania np. sił działających na atomy [51, 52].

Dla układów z elektronami zlokalizowanymi z niezapełnioną powłoką d lub f zaproponowano przybliżenie w którym (podobnie jak w modelu Hubbarda) wyodrębnia się dwa podukłady elektronów: zlokalizowane - których oddziaływanie kulombowskie opisuje się za pomocą parametru Hubbarda U i zdelokalizowane opisywane przez potencjał korelacyjno-

wymienny LDA lub GGA. Wadą tej metody, nazwanej DFT+U, jest właściwe dobranie wartości parametru U [53]. Bardzo często stosuje się podejście polegające na dopasowaniu tego parametru do wyników eksperymentalnych np. przerwy energetycznej czy położenia stanów zlokalizowanych. Istnieją też metody pozwalające na wyznaczenie tego parametru z pierwszych zasad w oparciu o teorię odpowiedzi liniowej [54]. W pracach [H2, H3, H8] stanowiących podstawę habilitacji w przypadku BiFeO₃ parametr U dla elektronów 3d żelaza wynosił 4 eV. Użycie takiej wartości uzasadnia dobra zgodność z eksperymentem dla BiFeO₃ dyskutowana m.in. w pracach [18, 55]. W pracy [H8] pokazałem, że również dla YFeO₃ i LaFeO₃ taka wartość parametru U prowadzi do dobrej zgodności z wynikami eksperymentalnymi. Ponadto wartość ta daje wyniki zbliżone do wyników uzyskanych za pomocą funkcjonałów hybrydowych [56] i jest bliska wyznaczonej z pierwszych zasad w oparciu o teorię odpowiedzi liniowej dla BiFeO₃ [57]. Jak wspomniałem wyżej, materiały z uporządkowaniem ładunkowym nie są poprawnie opisane za pomocą standardowych funkcjonałów LDA czy GGA. Z taką sytuacją mamy do czynienia m.in. w BiNiO₃ i BiPd₂O₄. Dlatego konieczne było przedyskutowanie wpływu wartości parametru U na właściwości strukturalne i elektronowe obu tych materiałów [H6, H7].

Ważnym narzędziem w analizie właściwości elektronowych układów z wolną parą elektronową na atomie bizmutu jest funkcja lokalizacji elektronów (ang. electron localization function – ELF), która określa prawdopodobieństwo znalezienia elektronu w pobliżu innego elektronu o tym samym spinie [58, 59]. Wysoka wartość tej funkcji wskazuje obszar, w którym nie ma szans na znalezienie dwóch elektronów o tym samym spinie. Można to interpretować jako obecność wolnej pary elektronowej.

Polaryzację ferroelektryczną wyznaczyłem korzystając z ładunków efektywnych Borna zgodnie ze wzorem:

$$P_{\alpha} = \frac{e}{\Omega} \sum_{\kappa, \beta} Z_{\kappa, \alpha\beta} \delta_{\kappa, \beta}$$

w którym P_{α} oznacza polaryzację ferroelektryczną w kierunku α , Ω jest objętością komórki elementarnej, $Z_{\kappa, \alpha\beta}$ są składowymi $\alpha\beta$ tensora efektywnego ładunku Borna w atomie κ , $\delta_{\kappa, \beta}$ opisuje przemieszczenie atomu κ w kierunku β z położenia centrosymetrycznego. Tensory efektywnych ładunków Borna wyznaczono w oparciu o perturbacyjną teorię funkcjonału gęstości (ang. density functional perturbation theory – DFPT) [60].

W powyższym cyklu prac wykorzystano następujące przybliżenia:

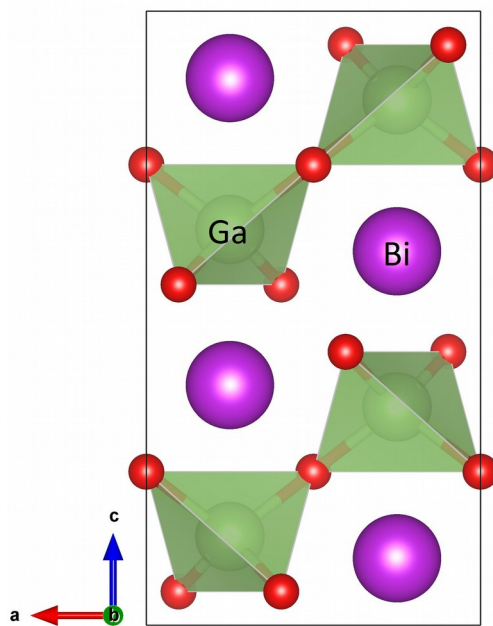
- LDA [H1, H4, H5, H6],
- GGA-PBE [H1-H8],
- HSE [H1, H4],
- TB-mBJ [H1, H2, H4],
- DFT+U [H2, H3, H6, H7, H8].

Wszystkie obliczenia zaprezentowane w pracach [H1-H8] zostały wykonane przeze mnie za pomocą pakietu VASP [61, 62]. Ponadto widma fononowe w pracach [H1, H4, H7] uzyskano za pomocą pakietu phonopy [63, 64], wykorzystującego metodę Parlinskiego-Li-Kawazoe do obliczania międzyatomowych stałych siłowych [65].

Omówienie prac

BiGaO₃ – wybrane właściwości w warunkach normalnych i pod wpływem ciśnienia hydrostatycznego [H1], [H5]

Pierwsza praca z cyklu dotyczy struktury elektronowej i dynamiki sieci BiGaO₃. Teoretyczny opis możliwości istnienia BiGaO₃ w pracy [24] był jedynym doniesieniem literaturowym do 2006 roku. We wspomnianej pracy wyznaczono widmo fononowe perowskitu o strukturze regularnej. Na podstawie analizy drgań o częstotliwościach urojonych, którym odpowiadają niestabilności strukturalne takiej fazy pokazano, że najniższą energię całkowitą (w przybliżeniu LDA) posiada struktura tetragonalna o grupie symetrii P4mm. Ponadto pokazano, że układ ten posiada duży stosunek stałych sieci $c/a = 1.3$ (tzw. struktura supertetragonalna) i w rezultacie dużą wartość polaryzacji ferroelektrycznej wynoszącą 151.9 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$. Po raz pierwszy kryształ BiGaO₃ został zsyntetyzowany w 2006 roku [9] metodą wysokociśnieniowo-wysokotemperaturową. Okazało się, że układ ten krystalizuje w strukturze piroksenu



Rys. 2: BiGaO₃ w strukturze piroksenu

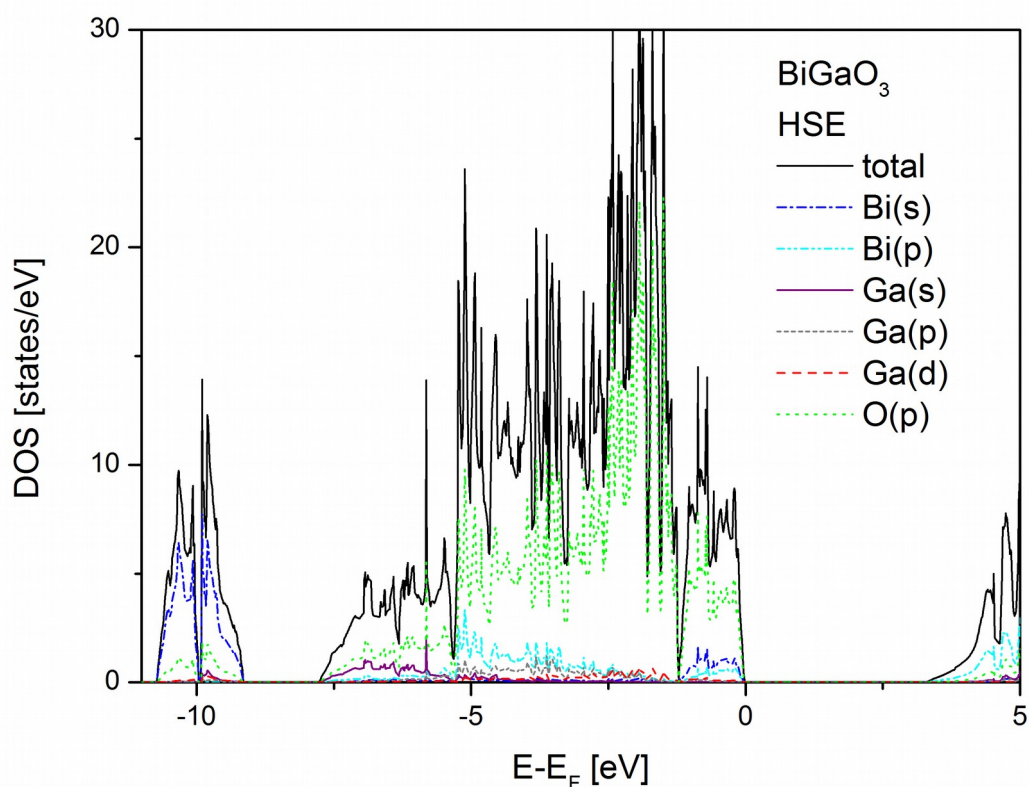
o grupie symetrii Pcca (rys. 2). Struktura piroksenu różni się od struktury perowskitu tym, że atom galu zamiast oktaedru tworzy tetraedr z atomami tlenu (GaO_4). Każdy z tych tetraedrów jest połączony z dwoma sąsiednimi, tworząc nieskończony łańcuch wzdłuż osi *a*. Łańcuchy GaO_4 rozdzielone są jonami Bi^{3+} , które otoczone są sześcioma atomami tlenu. Strukturę perowskitu dla BiGaO_3 udało się uzyskać dopiero pod wpływem ciśnienia hydrostatycznego [11] oraz w roztworach stałych [12, 66]. Uzyskano również warstwy BiGaO_3 za pomocą metody zol-żel [67].

Równolegle do prac eksperymentalnych pojawiło się kilka prac teoretycznych z opisem struktury elektronowej wyznaczonej za pomocą teorii funkcjonału gęstości. Większość tych prac dotyczyła struktury regularnej, której nie obserwowano w eksperymencie (np. [68]). Przed opublikowaniem pracy [H1], wchodzącej w skład przedstawionego cyklu habilitacyjnego, struktura elektronowa fazy rombowej była również tematem dwóch prac [69, 70], z których każda ma nieco inny charakter. W pracy [69] przedstawiono wyniki obliczeń stałych sieci, stałych elastycznych, właściwości optycznych i struktury elektronowej dla BiGaO_3 w strukturze rombowej. W pracy [70] zbadano roztwór stały $\text{BiAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{O}_3$ w strukturze piroksenu bez porównywania energii względem innych możliwych faz. Równolegle z publikacją [H1] niniejszego cyklu ukazała się praca [67], w której zaprezentowano wyniki eksperymentalne dla warstw BiGaO_3 otrzymanych metodą zol-żel i porównano je z wynikami obliczeń DFT. Wyznaczono też po raz pierwszy (i jak na razie jedyny) wartość przerwy energetycznej, która wyniosła 2.64 eV. We wszystkich trzech pracach [67, 69, 70] obliczenia wykonano z wykorzystaniem standardowych potencjałów korelacyjno-wymiennych tzn. GGA-PBE lub LDA.

W pracy [H1] parametry strukturalne BiGaO_3 wyznaczyłem za pomocą funkcjonałów GGA-PBE i hybrydowego HSE. Uzyskane stałe sieci i długości wiązań są w dobrej zgodności z eksperymentem dla obu funkcjonałów. W przypadku funkcjonału hybrydowego HSE błąd był mniejszy niż 1%, natomiast dla przybliżenia GGA-PBE nie przekroczył 3%. Strukturę elektronową wyznaczyłem za pomocą następujących funkcjonałów: GGA-PBE, TB-mBJ oraz HSE. Kształt pasm i gęstości stanów elektronowych jakościowo nie różnią się pomiędzy poszczególnymi funkcjonałami. Najważniejsza różnica dotyczy przerwy energetycznej, która wynosi 1.88 eV, 3.14 eV i 3.00 eV, odpowiednio dla funkcjonałów GGA-PBE, TB-mBJ i HSE. Dwie ostatnie wartości są w dobrej zgodności z wartością eksperymentalną z pracy [67].

Na rys. 3 przedstawione są gęstości stanów elektronowych dla układu BiGaO_3 wyznaczone za pomocą funkcjonału hybrydowego HSE. Z wykresu widać, że pasmo walencyjne zdominowane jest przez stany O-2p z niewielkim wkładem od stanów Bi-6sp i Ga-4sp. Oddziaływanie między

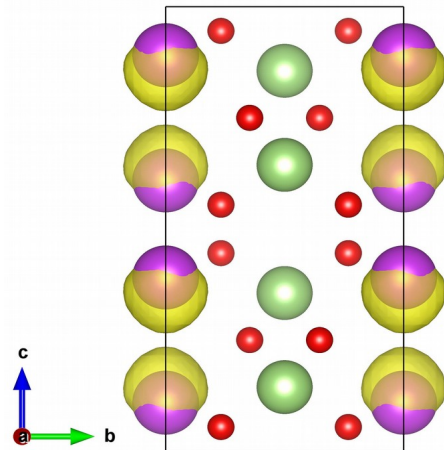
stanami Bi-6s i O-2p prowadzi do powstawania stanów wiążących (w dolnej części pasma) zdominowanych przez stany Bi-6s z niewielkim wkładem O-2p i stanów antywiązących (w pobliżu wierzchołka pasma walencyjnego) z dużym wkładem od stanów O-2p i niewielkim od Bi-6s. Dodatkowa hybrydyzacja w pobliżu wierzchołka pasma walencyjnego pomiędzy stanami Bi-6s i Bi-6p prowadzi do asymetrycznego rozkładu ładunku wokół jonów bizmutu. Powyższy opis odpowiada tworzeniu się stereochemicznie aktywnych wolnych par elektronowych.



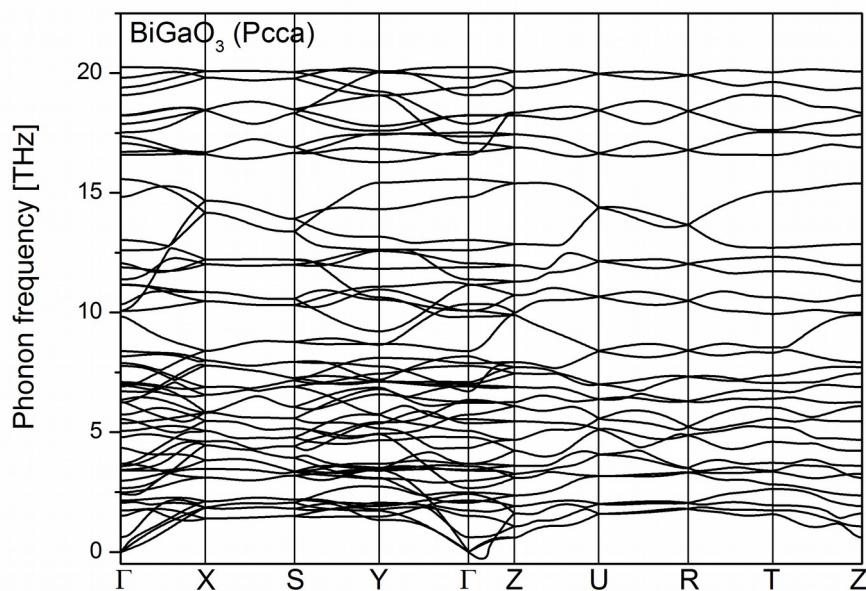
Rys. 3: Gęstość stanów elektronowych BiGaO_3 wyliczona za pomocą funkcjonału hybrydowego HSE

Efekt ten najlepiej można zobrazować za pomocą funkcji lokalizacji elektronów ELF. Na rys. 4 widać, że funkcja lokalizacji elektronów jest przesunięta względem środka atomu bizmutu, co świadczy o obecności wolnych par elektronowych. Jednak pary te są ustawione antyrównolegle wzdłuż kierunku osi c . Oznacza to, że wolne pary elektronowe w takim przypadku nie prowadzą do dystorsji sieci krystalicznej i w rezultacie do powstawania uporządkowania ferroelektrycznego.

Ponadto w pracy [H1] zbadalem również właściwości elastyczne i fononowe BiGaO_3 w strukturze rombowej. Wyznaczone stałe elastyczne dla fazy rombowej w przybliżeniu GGA-PBE spełniają kryteria stabilności mechanicznej Borna. Obliczenia fononowej struktury pasmowej wskazują na istnienie niewielkiego miękkiego modu w pobliżu punktu Γ (rys. 5).



Rys. 4: Funkcja lokalizacji elektronów dla BiGaO_3 w strukturze piroksenu



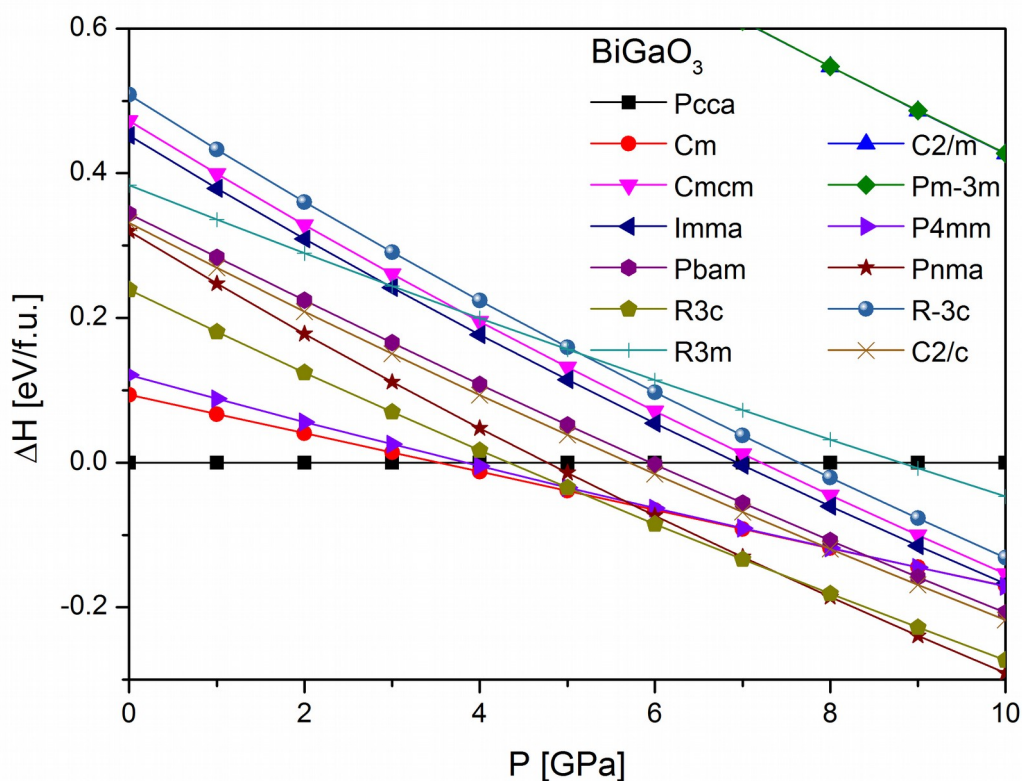
Rys. 5: Fononowe krzywe dyspersji dla BiGaO_3 w strukturze piroksenu

W tabeli 1 zebrano wartości modów w punkcie Γ wyliczonych w pracy [H1] i porównano je z wartościami eksperymentalnymi z pracy [9]. W eksperymencie zaobserwowano 26 z 30 modów ramanowskich. Mody, których nie udało się zaobserwować w eksperymencie mogły posiadać słabą intensywność lub znajdować się zbyt blisko siebie, aby możliwe było ich rozróżnienie. Znalazłem dwie pary takich modów w okolicy 122 cm^{-1} i 608 cm^{-1} . Tylko pierwsza z nich była widoczna w eksperymencie. W pracy [9] zaobserwowano również mody o wartościach 475 cm^{-1} i 745 cm^{-1} , których nie udało mi się przypisać do wyników obliczeń. Mogły one pochodzić od fazy $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$, dla których wartości eksperymentalne i teoretyczne wynoszą odpowiednio 473.5 cm^{-1} i 474 cm^{-1} oraz 763.9 cm^{-1} i 732 cm^{-1} .

Tabela 1. Wyliczone częstotliwości modów w punkcie Γ dla BiGaO_3 w strukturze piroksenu z pracy [H1] wraz z wartościami eksperymentalnymi z pracy [9]

Mod	DFT [H1]	Eksperyment	Mod	DFT [H1]	Eksperyment	Mod	DFT [H1]	Eksperyment
B _{3u}	20.61		B _{2g}	191.33	203	B _{2u}	379.66	
B _{3g}	50.33	42	A _g	208.11	220	B _{3g}	396.47	
B _{2u}	57.77		A _u	209.14		B _{2g}	402.14	
B _{3g}	68.61	67	B _{3g}	212.01	226	B _{1g}	420.46	420
B _{2g}	71.68	71	B _{1u}	223.72		A _g	434.60	450
A _u	80.82		B _{3g}	230.66	234	B _{1u}	494.64	
B _{3u}	82.82		B _{3u}	231.86		A _u	519.33	
B _{2u}	89.03		B _{2u}	233.76		B _{1u}	553.48	
B _{1g}	99.30	84	B _{1g}	236.60	237	B _{3u}	557.52	
A _g	113.48	107	B _{2g}	259.21	256	B _{2u}	569.66	
B _{3g}	114.48	123	A _u	263.12		B _{3g}	578.83	531
B _{3u}	119.75		A _g	272.59	271	B _{3u}	584.70	
B _{2g}	122.89		B _{1u}	279.83		B _{1g}	596.65	
B _{3g}	122.92	126	B _{2u}	327.89		B _{2g}	608.02	
B _{1u}	145.03		A _g	335.90	294	B _{3g}	608.59	
B _{2g}	159.94	158	B _{3u}	336.33		A _g	636.57	646
B _{1g}	168.72	178	B _{1g}	345.27	355	A _u	647.18	
B _{2u}	179.39		B _{2g}	372.06	375	B _{1u}	660.79	
B _{3u}	185.13		A _u	372.66		B _{1g}	675.33	675

Celem pracy [H5] było zbadanie wpływu ciśnienia hydrostatycznego na wybrane właściwości BiGaO_3 . W pierwszej kolejności wykonałem obliczenia energii całkowitej przy zerowym ciśnieniu w przybliżeniu LDA i GGA-PBE dla kilku faz BiGaO_3 , które były obserwowane w eksperymentach [11, 12, 66, 71, 72]. Z obliczeń tych wynika, że LDA nie jest w stanie poprawnie opisać krystalicznego stanu podstawowego BiGaO_3 . Dla faz jednoskośnej Cm, tetragonalnej P4mm i romboedrycznej R3c uzyskałem niższą energię całkowitą niż dla struktury piroksenu, w której w warunkach normalnych krystalizuje BiGaO_3 . Natomiast w przybliżeniu GGA-PBE najniższą energię całkowitą otrzymałem dla fazy piroksenu. Podobne obliczenia dla struktur o grupach symetrii Cm, P4mm i Pcca wykonałem z użyciem funkcjonału hybrydowego HSE w pracy [H1]. W tym przypadku strukturą o najniższej energii całkowitej okazała się również struktura piroksenu. Jednak wykonanie tych obliczeń dla większej ilości faz byłoby bardzo czasochłonne. Z tego powodu w dalszej części omawianej pracy ograniczyłem się tylko do zastosowania przybliżenia GGA-PBE.



Rys. 6: Entalpia w funkcji ciśnienia dla wybranych faz BiGaO_3 względem fazy piroksenu

W kolejnym etapie wyznaczyłem zależność entalpii w funkcji ciśnienia hydrostatycznego dla wszystkich przebadanych wcześniej faz względem fazy piroksenu (rys. 6). Z obliczeń wynika, że pod wpływem ciśnienia BiGaO_3 dochodzi do następujących przejść fazowych:

- z fazy rombowej (piroksen, grupa przestrzenna Pcca) do fazy jednoskośnej (perowskit, grupa przestrzenna Cm) przy ciśnieniu 3.5 GPa
- ze struktury jednoskośnej do struktury romboedrycznej (perowskit, grupa przestrzenna R3c) przy ciśnieniu 5.2 GPa
- ze struktury romboedrycznej do struktury rombowej (perowskit, grupa przestrzenna Pnma) przy ciśnieniu 7.4 GPa.

Dla pierwszego z tych przejść fazowych otrzymano bardzo dobrą zgodność z wynikiem eksperymentalnym z pracy [11] pod względem grupy przestrzennej ($\text{Pcca} \rightarrow \text{Cm}$), ciśnienia przejścia (w eksperymencie 3.2 GPa, w teorii 3.5 GPa) oraz zmiany objętości (w eksperymencie 6.5%, w teorii 6.6%). Dla wyższych ciśnień wyniki obliczeń różnią się od wyników eksperymentalnych z pracy [11]. W eksperymencie zaobserwowano przejście ze struktury jednoskośnej do rombowej (grupa przestrzenna Cmcm) przy ciśnieniu 6.3 GPa, a następnie do struktury o grupie przestrzennej Pbam przy ciśnieniu 9.8 GPa. Natomiast, we całkiem dobrej zgodności z eksperymentem pozostaje zmiana objętości przy kolejnych przejściach fazowych. W moich obliczeniach zmiana objętości przy przejściu $\text{Cm} \rightarrow \text{R3c}$ wyniosła 6%, w eksperymencie zmiana objętości przy przejściu $\text{Cm} \rightarrow \text{Cmcm}$ wynosiła 5%. Przy trzecim przejściu fazowym autorzy pracy [11] nie podali wartości procentowej w tekście, natomiast z wykresu zmiany objętości w funkcji ciśnienia hydrostatycznego (Rys. 9 we wspomnianej pracy) widać, że jest ona znacznie mniejsza niż przy dwóch pierwszych przejściach. Z moich obliczeń wynika, że zmiana objętości wynosi 2% i również jest mniejsza niż dla dwóch wcześniejszych przejść. Do tej pory istnieje tylko jedna praca eksperymentalna dotycząca zachowania BiGaO_3 pod ciśnieniem [11].

Koncentrując się na wynikach przedstawionych w pracy [H5] interesujące wydaje się być zachowanie badanego układu w okolicach 5 GPa. W obszarze tym istnieje możliwość współwystępowania aż trzech faz polarnych: jednoskośnej (grupa przestrzenna Cm), tetragonalnej (grupa przestrzenna P4mm) i romboedrycznej (grupa przestrzenna R3c). Każda z tych faz przy tym ciśnieniu posiada dużą wartość polaryzacji ferroelektrycznej wynoszącą $125 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, $124 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ i $89 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ odpowiednio dla grup przestrzennych Cm, P4mm i R3c. Współistnienie tych samych faz zaobserwowano w $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ w pracach [73, 74, 75]. W roztworach stałych BiGaO_3 również uzyskano współwystępowanie fazy jednoskośnej i romboedrycznej (np. $\text{BiFe}_{0.9}\text{Ga}_{0.1}\text{O}_3$ [12] oraz fazy

supertetragonalnej [71, 72]). Zatem odpowiednio domieszkowany BiGaO_3 mógłby być bezołowiowym analogiem układu $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$.

Duże wartości polaryzacji ferroelektrycznej w fazach jednoskośnej i tetragonalnej BiGaO_3 wynika z dużej dystorsji sieci. Stosunek c/a dla struktury o grupie przestrzennej $P4mm$ wynosi 1.286, natomiast efektywna tetragonalność (wyznaczona z wzoru $2\sqrt{2}c/(a+b)$) dla fazy jednoskośnej wynosi 1.279 [H5]. Wyniki te są w dobrej zgodności z wartościami uzyskanymi dla roztworów stałych wynoszącymi 1.25 [12, 72]. Należy jeszcze pamiętać, że przybliżenie GGA-PBE daje za dużą wartość parametru c/a [76]. Jednak w tym szczególnym przypadku wynik jest zgodny ze wcześniejszymi obliczeniami z pracy [24] wykonanymi w przybliżeniu LDA. Także moje obliczenia w przybliżeniu LDA dawały wartość parametru c/a zbliżoną do uzyskanej za pomocą przybliżenia GGA-PBE. W publikacji [H5] pominąłem ten fragment, koncentrując się na wynikach uzyskanych za pomocą przybliżenia gradientowego. We wszystkich przypadkach za właściwości ferroelektryczne odpowiada ten sam mechanizm tzn. występowanie wolnej pary elektronowej na jonach bizmutu Bi^{3+} , co pokazałem w pracy [H5, Fig.6] za pomocą funkcji lokalizacji elektronów.

BiAlO_3 – wybrane właściwości w warunkach normalnych [H4]

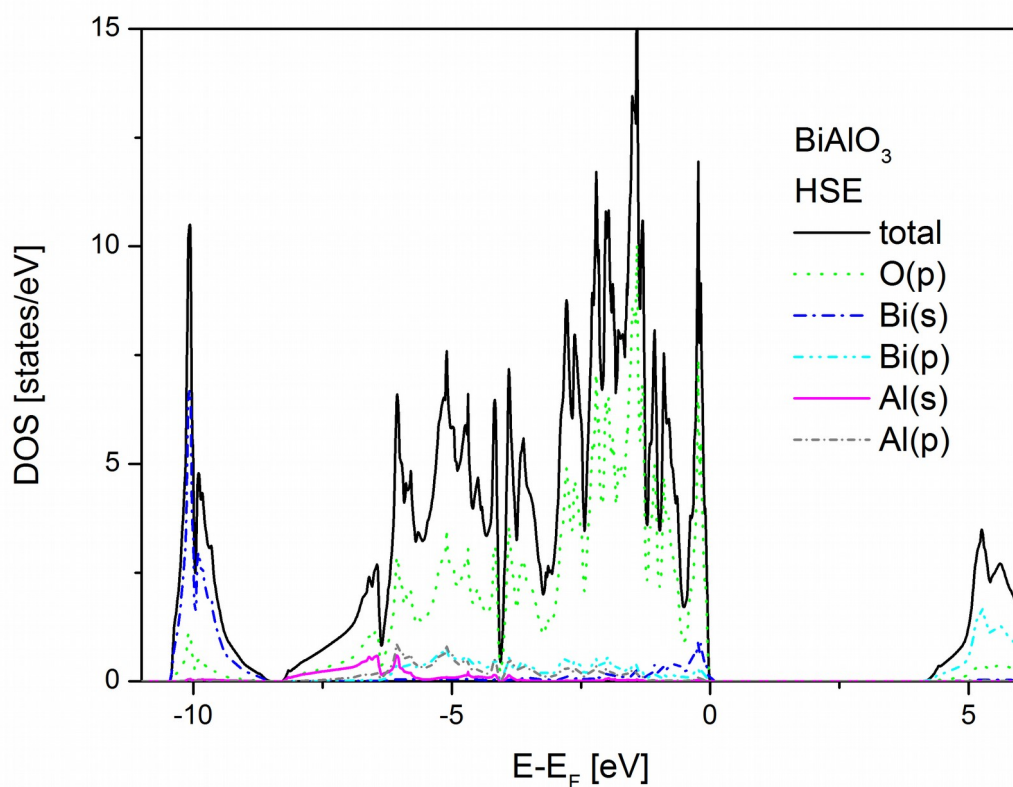
Kolejnym interesującym materiałem, który mógłby znaleźć potencjalne zastosowanie jako bezołowiowy ferro- i piezoelektryk jest BiAlO_3 . W odróżnieniu od BiGaO_3 , doniesienia eksperymentalne na temat tego materiału pojawiły się po raz pierwszy w latach 40. XX wieku, a następnie na przełomie lat 60. i 70. XX wieku. Prawdopodobnie pierwszą publikacją na temat prób syntezy BiAlO_3 była praca [77], w której stwierdzono, że układ ten krystalizuje w strukturze tetragonalnej o stałych sieci $a = 7.61 \text{ \AA}$ i $c = 7.94 \text{ \AA}$. Kolejne prace również sugerowały, że synteza tego układu jest możliwa w warunkach poniżej 800°C i przy ciśnieniu atmosferycznym [78, 79]. W pracy [78] podano, że związek ten krystalizuje w strukturze bcc. W znacznie nowszej pracy [80] pokazano, że próby syntezy w warunkach podanych w wyżej wspomnianych pracach prowadziły do powstawania mieszaniny układów $\text{Bi}_{24}\text{Al}_2\text{O}_{39}$, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ i (w zależności od temperatury spiekania) $\text{Bi}_2\text{Al}_4\text{O}_9$. Najprawdopodobniej w pracach [78, 79] autorzy uzyskali podobne materiały, a ówczesne metody eksperymentalne nie pozwoliły na poprawne scharakteryzowanie próbek. Analiza symetrii miękkich modów w widmie fononowym, odpowiedzialnych za niestabilności struktury regularnej BiAlO_3 w pracy [24] z 2005 roku doprowadziła do wniosku, że strukturą o najniższej energii całkowitej dla tego układu jest struktura romboedryczna o grupie symetrii $R3c$. Przewidywana

wartość polaryzacji ferroelektrycznej dla tego układu wyniosła $75.6 \mu\text{C}/\text{cm}^2$. BiAlO_3 został zsyntetyzowany po raz pierwszy rok później za pomocą metody wysokociśnieniowo-wysokotemperaturowej przy ciśnieniu 6 GPa i w temperaturze 1273 K [9]. W kolejnych pracach pokazano, że polaryzacja ferroelektryczna BiAlO_3 zmierzona w temperaturze pokojowej wynosi $P_r = 9.5 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ [22] i $16 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ [23], czyli znacznie mniej niż przewidziana w oparciu o teorię funkcjonału gęstości [24]. Próbkki BiAlO_3 w pracach [22] i [23] zostały również otrzymane za pomocą metody wysokociśnieniowo-wysokotemperaturowej przez dwie niezależne grupy badawcze. Ponadto w pracy [11] zaobserwowano przejścia fazowe w temperaturze pokojowej pod ciśnieniem 4 GPa i 7 GPa ze struktury R3c do struktury o grupach symetrii odpowiednio R3m i Amm2. Cienkie warstwy BiAlO_3 na podłożu $\text{SrRuO}_3/\text{SrTiO}_3$ udało się uzyskać metodą osadzania za pomocą lasera impulsowego (pulsed laser deposition – PLD) w pracach [81, 82]. W pierwszej z tych prac uzyskano BiAlO_3 w strukturze tetragonalnej ze stosunkiem stałych sieci $c/a = 1.05$ i polaryzacją ferroelektryczną $29 \mu\text{C}/\text{cm}^2$. Z kolei w drugiej pracy zaobserwowano szybki ruch ferroelektrycznych ścian domenowych BiAlO_3 . Co więcej, prędkość przełączania ścian domenowych była większa niż w przypadku PbTiO_3 uzyskanego tą samą metodą i na tym samym podłożu. Powyższe wyniki eksperymentalne pokazują, że BiAlO_3 jest interesującym materiałem z aplikacyjnego punktu widzenia.

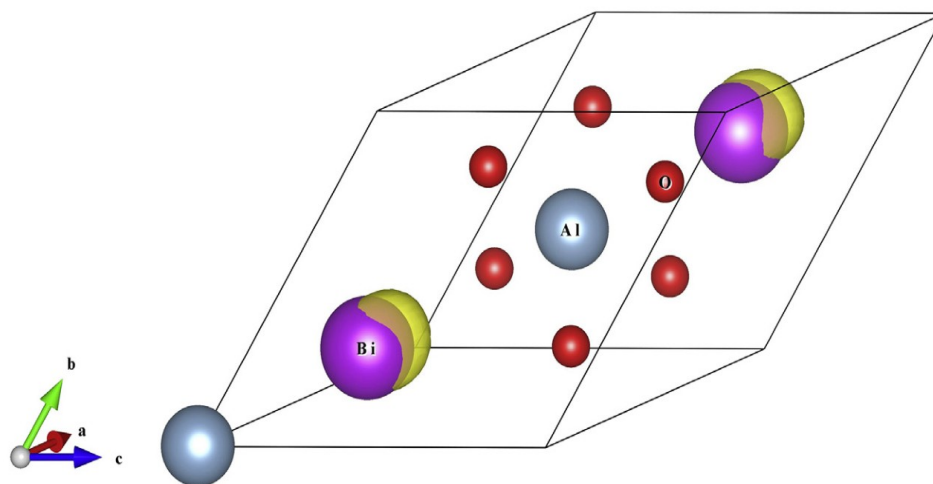
W chwili opublikowania mojej pracy [H4] na temat BiAlO_3 istniało pięć prac teoretycznych [30, 83, 84, 85, 86] w których oprócz struktury elektronowej analizowano m.in. dynamikę sieci, wpływ naprężeń na właściwości piezoelektryczne, stabilność luk oraz przewidziano możliwość generowania drugiej harmonicznej. Podobnie jak w przypadku BiGaO_3 obliczenia w pracach [30, 83, 84, 85, 86] wykonano przy użyciu funkcjonałów LDA i GGA-PBE.

Z obliczeń właściwości strukturalnych przedstawionych w pracy [H4] z wykorzystaniem różnych funkcjonałów korelacyjno-wymiennych wynika, że najlepszą zgodność z eksperymentem uzyskujemy dla funkcjonału hybrydowego HSE. Natomiast obliczenia struktury elektronowej wykonałem za pomocą trzech funkcjonałów: GGA-PBE, hybrydowego HSE i meta-GGA TB-mBJ. We wcześniejszych pracach innych autorów istnieją rozbieżności co do wartości przerwy energetycznej. W pracy [83] wynosiła ona 3.28 eV, z kolei w pracach [30] i [86] wartość ta była równa odpowiednio 2.71 eV i 2.8 eV. Z moich obliczeń wynika, że w przybliżeniu GGA-PBE wartość ta wynosi 2.87 eV, co jest bliskie wynikowi z pracy [86]. Ponadto z obliczeń funkcjonałem hybrydowym HSE i funkcjonałem TB-mBJ wartości te wynoszą odpowiednio 4.14 eV i 3.78 eV. Do tej pory nie ma wartości eksperymentalnych pozwalających na porównanie wyników obliczeń z

doświadczeniem. Wyznaczona przeze mnie wartość polaryzacji ferroelektrycznej wynosiła $81 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ i $87 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ odpowiednio w przybliżeniu GGA-PBE i HSE. Duża rozbieżność między tą wartością a wynikami eksperymentalnymi ($9.5 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ w pracy [22] i $16 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ w pracy [23]) może wynikać m.in. obecności defektów i/lub obcych faz. Mechanizmem odpowiedzialnym za właściwości ferroelektryczne BiAlO_3 jest stereochemicznie aktywna wolna para elektronowa na atomach bizmutu. Na rys. 7 przedstawiono wykres gęstości stanów uzyskany za pomocą przybliżenia hybrydowego HSE, na którym można zauważyć hybrydyzację orbitali Bi-6sp z orbitalami O-2p. Sytuacja ta, podobnie jak w przypadku BiGaO_3 , prowadzi do asymetrycznego rozkładu ładunku wokół atomów bizmutu. Do zobrazowania tej sytuacji ponownie można wykorzystać funkcję lokalizacji elektronów (rys. 8). W tym przypadku widać, że funkcja ELF jest przesunięta względem atomu bizmutu w kierunku krystalograficznym $[1\ 1\ 1]$ zgodnym z kierunkiem polaryzacji ferroelektrycznej. Ponadto wolne pary elektronowe ułożone są równolegle, co powoduje, że BiAlO_3 jest ferroelektrykiem.



Rys. 7: Gęstość stanów elektronowych BiAlO_3 wyliczona za pomocą funkcjonalu hybrydowego HSE

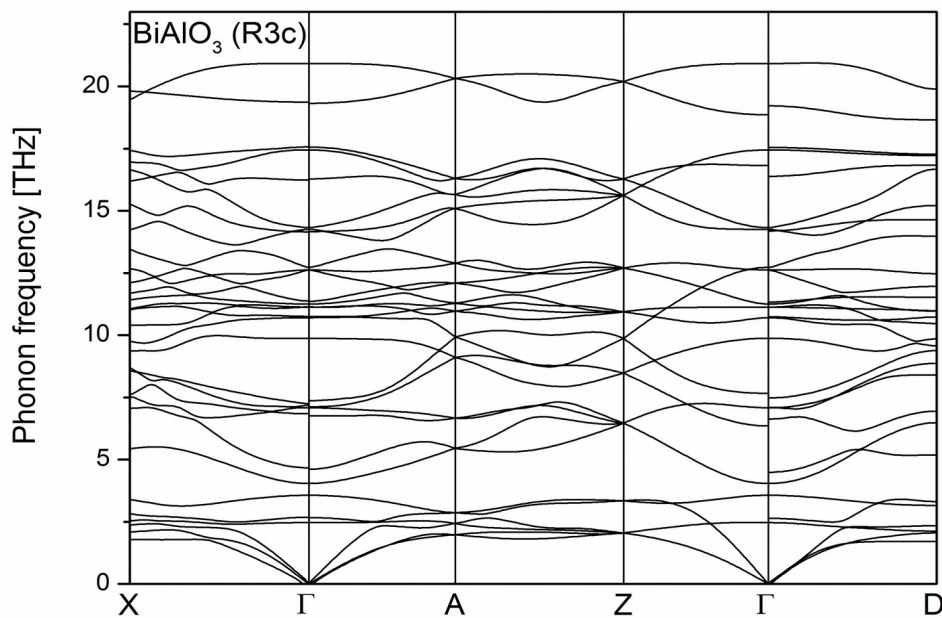


Rys. 8: Funkcja lokalizacji elektronów dla BiAlO_3

Tematem pracy [H4] była również dynamika sieci BiAlO_3 . Wykres fononowych krzywych dyspersji przedstawiono na rys. 9. Z analizy obliczeń widma fononowego przedstawionych w pracy [30] wynika, że materiał ten jest dynamicznie niestabilny ze względu na występujące w nim miękkie mody w pobliżu punktu Γ . Natomiast w mojej pracy tego typu mody nie występują w całym zakresie częstotliwości. Ta różnica może wynikać z faktu, że kąt α_{rh} wyznaczony w pracy [30] wynosił 59.99° , co jest bliskie wartości kąta dla struktury regularnej (60.00°). W mojej pracy wartość ta wynosiła 59.42° i zbliżona jest do wyniku eksperymentalnego wynoszącego 59.25° [9]. Ponadto policzona w pracy [30] wartość modułu objętościowego wynosiła 181 GPa, co ponownie jest zbliżone do wartości wyznaczonych dla fazy regularnej (np. 188.5 GPa w przybliżeniu GGA-PBE w pracy [68]). Obliczona przeze mnie wartość tego moduły wynosiła 127 GPa w przybliżeniu GGA-PBE, co jest w dobrej zgodności z wartością eksperymentalną z pracy [11] wynoszącą 121 ± 11 GPa.

W tabeli 2 zebrano wartości częstotliwości modów w punkcie Γ wyznaczone za pomocą różnych funkcjonałów korelacyjno-wymiennych razem z wynikami eksperymentalnymi z pracy [9]. We wszystkich przypadkach istnieją duże rozbieżności między wynikami obliczeń a eksperymentem. Największe różnice widoczne są dla najniższych częstotliwości. Jest to obszar częstotliwości zdominowany przez drgania najcięższych atomów w układzie czyli bizmutu. Dla wyższych częstotliwości rozbieżności są znacznie mniejsze. Z wyjątkiem wyników w pracy [9] nie ma innych prac eksperymentalnych dla porównania. Korzystając z faktu, że BiAlO_3 jest izostrukturalny z BiFeO_3 i dla obu układów dla najniższych częstotliwości największy wkład do widma fononowego pochodzi od atomów bizmutu [H4, 87], porównałem wartości częstotliwości dla trzech modów E w punkcie Γ dla BiAlO_3 z wyliczonymi i zmierzonymi dla BiFeO_3 z prac [87, 88].

Wyniki zebrano w tabeli 3. Wartości są do siebie zbliżone dla obu układów. Ponadto istnieje dobra zgodność wyników teoretycznych i eksperymentalnych dla BiFeO_3 . Rozszczepienie LO-TO dla tych modów wynosi 7 cm^{-1} , 21 cm^{-1} , 4 cm^{-1} oraz 7 cm^{-1} , 25 cm^{-1} , 4 cm^{-1} odpowiednio dla BiAlO_3 i BiFeO_3 . Widać, że istnieje duże podobieństwo w tym obszarze częstotliwości dla obu tych układów. Zatem prawdopodobną przyczyną rozbieżności między teorią a eksperymentem dla BiAlO_3 jest niedostateczna jakość próbek, która może być spowodowana defektami lub obecnością obcych faz. Z faktu, że największe rozbieżności między teorią a eksperymentem występują dla obszaru częstotliwości zdominowanego przez drgania atomów bizmutu, może pośrednio sugerować na obecność luk bizmutowych. Obliczenia DFT wykonane przez innych autorów dla BiFeO_3 wskazują, że to właśnie te luki mogą mieć największy wpływ na prądy upływu [89, 90, 91]. Pośrednio może to również tłumaczyć rozbieżności między wartością polaryzacji ferroelektrycznej dla BiAlO_3 zmierzoną w eksperymencie a wyznaczoną za pomocą teorii funkcjonału gęstości [24, H4].



Rys. 9: Wykres fononowych krzywych dyspersji dla BiAlO_3 z uwzględnieniem rozszczepienia LO-TO

Tabela 2. Częstotliwości modów w punkcie Γ dla BiAlO_3 w fazie romboedrycznej wyznaczone za pomocą różnych funkcjonałów korelacyjno-wymiennych wraz z wynikami teoretycznymi z pracy [30] i eksperymentalnymi z pracy [9].

Mod	LDA [H3]	GGA-PBE [H3]	HSE [H3]	LDA [30]	Eksperyment [9]
E	91	82	82	86	46
A ₂	122	119	132	112	
E	138	135	135	132	55
A ₁	161	156	153	202	120
E	230	236	248	226	197
A ₁	252	240	250	262	264
E	356	329	340	354	322
A ₂	365	357	384	361	
A ₁	398	371	395	380	391
E	405	375	405	401	411
E	418	379	407	421	512
A ₂	442	421	450	445	
E	454	424	453	468	574
A ₂	482	475	512	482	
E	516	478	524	532	617
A ₁	640	582	620	650	651
E	645	586	630	682	699
A ₂	743	698	755	759	

Tabela 3. Porównanie częstości drgań modów w punkcie Γ dla BiAlO_3 i BiFeO_3

Mod	BiAlO_3	BiFeO_3	
	Teoria [H3]	Teoria [87]	Eksperyment [88]
E(TO1)	82	78	74
E(TO2)	135	136	132
E(TO3)	236	238	240
E(LO1)	89	85	81
E(LO2)	156	161	175
E(LO3)	240	242	242

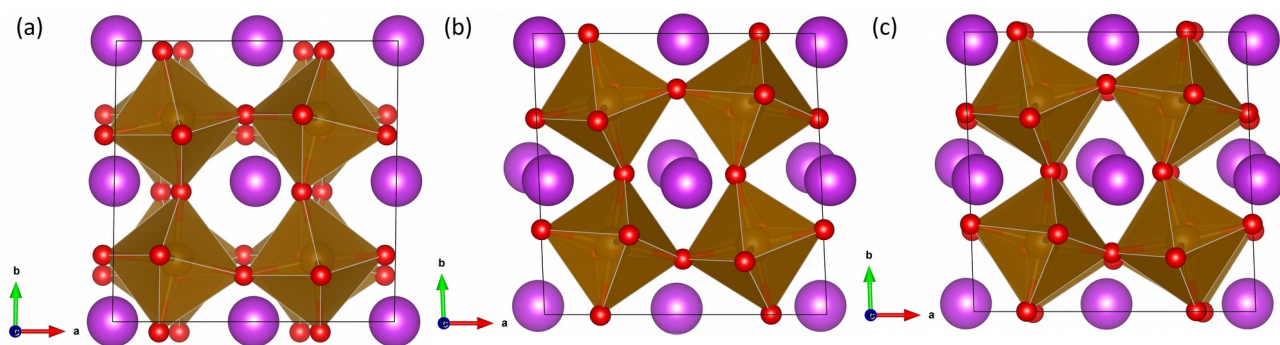
BiFeO₃ – wpływ ciśnienia chemicznego i hydrostatycznego [H2, H3, H8]

Tematem prac [H2, H3, H8] były właściwości magnetyczne, elektronowe i ferroelektryczne wybranych faz BiFeO₃. W warunkach normalnych BiFeO₃ krystalizuje w strukturze romboedrycznej w grupie przestrzennej R3c. Główną motywacją do naszych badań były wyniki eksperymentalne dla roztworów stałych Bi_{1-x}RE_xFeO₃ [15, 16] i BiFe_{1-x}Ga_xO₃ [12, 71, 72]. W tego typu układach zaobserwowano występowanie różnych faz dla względnie niewielkich stężeń x, np. współistnienie faz romboedrycznej R3c i jednoskośnej Cm w BiFe_{0.9}Ga_{0.1}O₃ [71] czy współistnienie faz rombów: ferroelektrycznej Pna2₁ i paraelektrycznej Pnma w Bi_{0.8}Gd_{0.2}FeO₃ [15]. Z wyjątkiem fazy romboedrycznej pozostałe fazy nie były tematem wielu prac teoretycznych. W jednej z takich prac [18] analizowano w superkomórce 40-atomowej strukturalne dystorsje charakterystyczne dla tlenków o strukturze perowskitu, a następnie optymalizując stałe sieci oraz położenia szukano faz o najniższej energii całkowitej. Okazało się, że wiele faz polarnych ma stosunkowo niską energię względem fazy romboedrycznej. W naszych pracach skupiliśmy się głównie na fazach o grupach przestrzennych R3c [H2, H3, H8], Pna2₁ [H2, H3, H8], Pnma [H2, H3, H8], Cm [H2] i Pbam [H3].

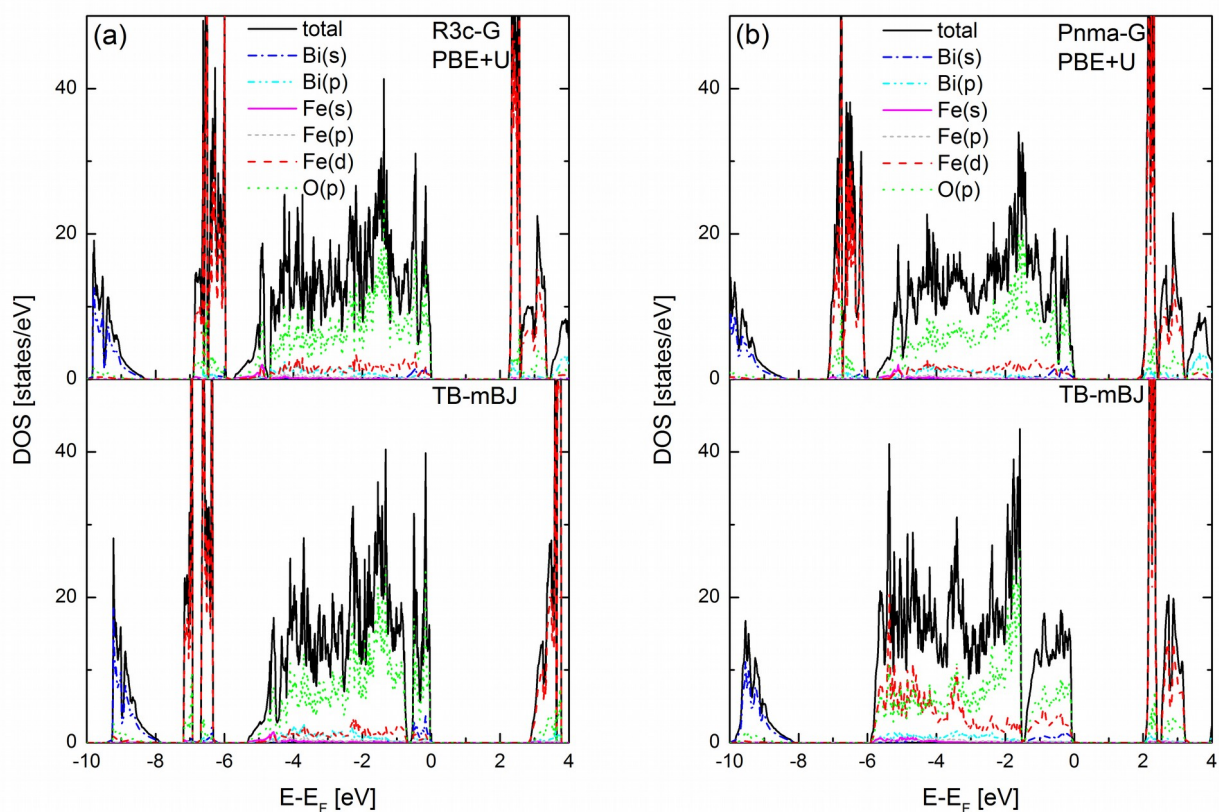
Trzeba podkreślić, że w fazie rombów Pna2₁ występuje dodatkowa dystorsja sieci wzdłuż jednej z osi, która odpowiada za występowanie polaryzacji ferroelektrycznej. Natomiast ułożenie oktaedrów w fazie Pna2₁ są takie samo jak w fazie Pnma. W rezultacie fazy te są trudne do odróżnienia za pomocą dyfrakcji rentgenowskiej. Faza Pna2₁ posiada 57 modów ramanowskich, a faza Pnma 24 takich modów. Jednak w eksperymencie często obserwuje się ich znacznie mniejszą liczbę. W takim przypadku, również spektroskopia ramanowska nie jest w stanie dostarczyć jednoznacznej odpowiedzi na temat grupy przestrzennej badanych układów. Sytuację dodatkowo utrudnia fakt, że z powodu defektów polaryzacja ferroelektryczna fazy Pna2₁ jest często trudna do zmierzenia. W takim przypadku obliczenia DFT mogą dostarczyć istotnych wskazówek dotyczących występowania obu faz.

W wyżej wspomnianych pracach [H2, H3, H8] obliczenia DFT były wykonane w 40-atomowych komórkach pseudokubicznych (Rys. 10) dla wspomnianych wyżej grup przestrzennych. Wyjątkiem była faza Pbam, której komórka podstawowa zawiera 40 atomów. Podobne podejście zastosowano m.in. w pracach [18, 55]. Dzięki temu możliwe są obliczenia dla różnych uporządkowań antyferromagnetycznych oraz zapewnione są takie same parametry obliczeń (liczba punktów k) dla wszystkich rozpatrywanych faz. Ponadto w przypadku domieszkowania [H3] czy badania roztworów stałych [H8] zamiana jednego atomu bizmutu jednym atomem domieszki

odpowiada takiemu samemu stężeniu dla każdej fazy. Dzięki temu możliwe jest bezpośrednie porównywanie energii całkowitych pomiędzy poszczególnymi fazami.



Rys. 10: BiFeO_3 w komórkach pseudokubicznych w strukturze: (a) romboedrycznej $R3c$; (b) rombowej $Pnma$; (c) rombowej $Pna2_1$



Rys. 11. Gęstość stanów elektronowych w przybliżeniu DFT+U i TB-mBJ dla fazy (a) $R3c$ -G i (b) $Pnma$ -G

Pierwsza z tych prac [H2] zawiera nasze wstępne wyniki obliczeń struktury elektronowej czterech faz: romboedrycznej (grupa przestrzenna $R3c$), dwóch rombowych: ferroelektrycznej

(grupa przestrzenna $Pna2_1$) i paraelektrycznej (grupa przestrzenna $Pnma$) oraz jednoskośnej (grupa przestrzenna Cm). Głównym celem pracy było porównanie struktury elektronowej wyznaczonej za pomocą funkcjonału GGA-PBE z dodaną wartością U (metoda DFT+ U) oraz funkcjonału meta-GGA TB-mBJ, w którym nie zadajemy żadnych zewnętrznych parametrów. Dla fazy romboedrycznej oba podejścia dają zbliżone wyniki. W wyznaczonej za pomocą obu funkcjonałów korelacyjno-wymiennych gęstości stanów elektronowych dla $BiFeO_3$ w fazie $R3c$ (rys. 11a) w okolicy 7 eV poniżej wierzchołka pasma walencyjnego, widoczne są silnie zlokalizowane stany pochodzące od elektronów z powłoki 3d żelaza. Wartość przerwy energetycznej jest niemal identyczna dla obu przybliżeń: 2.26 eV (DFT+ U) i 2.27 eV (TB-mBJ). Wartość momentu magnetycznego na atomach żelaza jest nieznacznie zawyżona w przybliżeniu TB-mBJ, w porównaniu z wartością momentu uzyskaną za pomocą DFT+ U . W przypadku pozostałych faz gęstości stanów elektronowych policzonych za pomocą funkcjonału TB-mBJ nie zgadzają się z tymi policzonymi w przybliżeniu DFT+ U . Najważniejsza różnica polega na rozmyciu się pasma pochodzącego od zlokalizowanych elektronów Fe-3d dla potencjału TB-mBJ. Przykładowy wynik dla fazy rombowej $Pnma-G$ przedstawiono na rys. 11b. Natomiast same wartości momentów magnetycznych i przerw energetycznych pozostają w dobrej zgodności dla obu metod. Należy pamiętać, że przerwa energetyczna dla $BiFeO_3$ policzona bez uwzględnienia parametru U wynosi tylko 0.4 eV [6].

W pracy [H3] zbadaliśmy wpływ jonów pierwiastków ziem rzadkich (La, Ce, Pr, Nd) na właściwości strukturalne, elektronowe, magnetyczne i ferroelektryczne $BiFeO_3$ dla czterech różnych faz (grupy przestrzenne $R3c$, $Pna2_1$, $Pnma$, $Pbam$). Mój główny wkład w tej pracy polegał na wygenerowaniu komórek pseudokubicznych dla faz $R3c$, $Pna2_1$ i $Pnma$, wykonaniu obliczeń relaksacji dla wszystkich wspomnianych faz oraz analizy właściwości ferroelektrycznych faz polarnych. Zastąpienie jednego atomu bizmutu jonem pierwiastka ziem rzadkich w przypadku komórki 40-atomowej odpowiada stężeniu 12.5% domieszki. W wielu pracach eksperymentalnych pokazano, że jest to wartość przy której dochodzi do strukturalnego przejścia fazowego z fazy romboedrycznej do fazy rombowej [15, 16]. Z naszych obliczeń wynika, że podstawienie atomu pierwiastka ziem rzadkich w miejsce atomu bizmutu zmniejsza różnice w energii całkowitej pomiędzy fazą romboedryczną a fazami rombowymi, polarną $Pna2_1$ i paraelektryczną $Pnma$. W przypadku dwóch ostatnich faz niższą energię całkowitą posiada faza polarna $Pna2_1$, jednak różnice w energiach dla tej fazy a fazy $Pnma$ są rzędu 1-4 meV/f.u. Najmniejsza różnica między fazą $R3c$ a wspomnianymi fazami rombowym występuje dla prazeodymu. Tak niewielkie różnice sugerują możliwość współistnienia takich faz. Różnica pomiędzy energią całkowitą fazy romboedrycznej a

energią całkowitą fazy rombowej Pbam nie ulega takiemu zmniejszeniu, a w przypadku ceru jest nawet większa niż dla układu bez domieszek.

Ważnym elementem badań było określenie, czy domieszkowanie jonami ziemi rzadkiej będzie wywierać znaczący wpływ na ferroelektryczność badanych faz polarnych BiFeO_3 . Z naszych obliczeń wynika, że właściwości ferroelektryczne nie zmieniają się w znaczący sposób na skutek domieszkowania. Wyniki zebrano w tabeli 4. W przypadku niedomieszkowanego BiFeO_3 wartość polaryzacji ferroelektrycznej wyniosła $91 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ i $49 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ odpowiednio dla fazy romboedrycznej R3c i rombowej Pna2₁. Polaryzacja ferroelektryczna BiFeO_3 z domieszką jest o ok. $10 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ mniejsza niż w przypadku czystego BiFeO_3 . Wynik ten odnosi się do sytuacji idealnej, w której nie ma defektów. Należy jednak pamiętać, że dla niedomieszkowanego BiFeO_3 liczne defekty powodują powstawanie prądów upływu, przez co zmierzona polaryzacja ferroelektryczna jest często dużo mniejsza niż przewidziana w oparciu o obliczenia. Jednocześnie domieszkowanie często powoduje zmniejszenie prądów upływu i poprawę właściwości ferroelektrycznych. Z drugiej strony, związki typu REFeO_3 są paraelektrykami (krystalizują przeważnie w niepolarnej grupie przestrzennej Pnma). Obliczenia DFT sugerują, że dla stężenia 12.5% atomów RE wpływ na właściwości ferroelektryczne BiFeO_3 jest niewielki. Przynajmniej w tym bardzo uproszczonym modelu.

Tabela 4. Wyliczone wartości polaryzacji ferroelektrycznej dla BiFeO_3 i $\text{Bi}_{0.875}\text{RE}_{0.125}\text{FeO}_3$ dla faz R3c-G i Pn2₁a-G ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$).

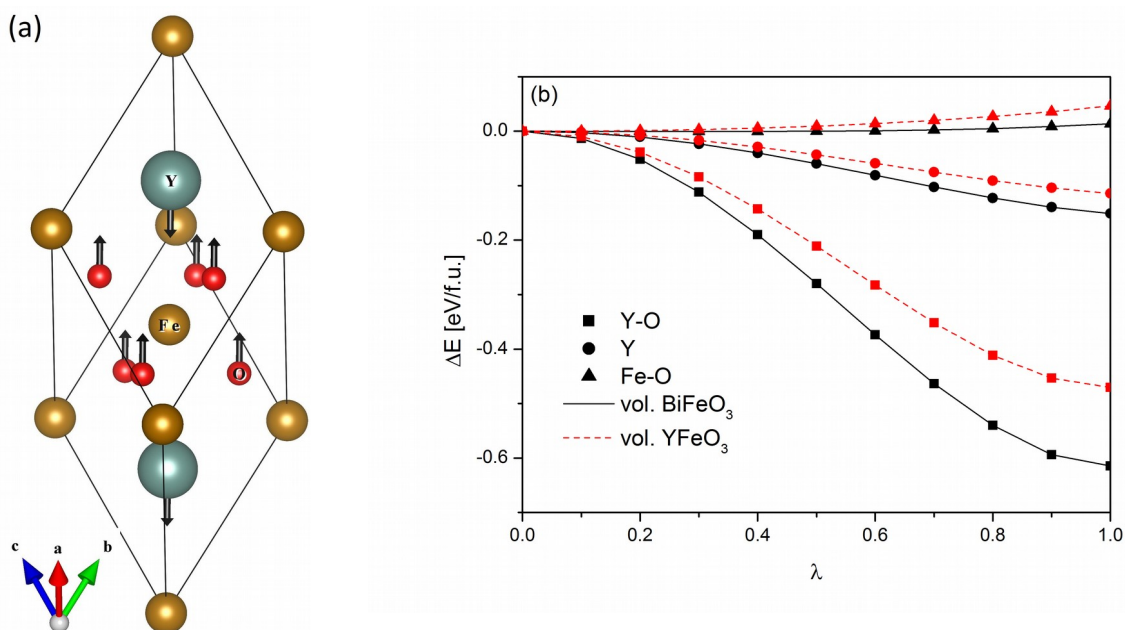
	R3c-G	Pna2 ₁ -G
BiFeO_3	90.9	48.5
La	83.5	44.8
Ce	84.3	46.1
Pr	80.3	43.1
Nd	85.7	38.1

Głównym celem pracy [H8] było zbadanie roztworu stałego $\text{Bi}_{1-x}\text{Y}_x\text{FeO}_3$, który nie był wcześniej badany teoretycznie, mimo licznych prac eksperymentalnych [36, 37, 38, 39, 40, 41]. Wyniki badań nad $\text{Bi}_{1-x}\text{Y}_x\text{FeO}_3$ uzyskanego za pomocą różnych metod syntezy prowadzą do ogólnego wniosku, że dla niskich stężeń Y (do 10%) następuje poprawa właściwości ferroelektrycznych, magnetycznych oraz zmniejszenie prądów upływu. Ponadto zaobserwowano, że dla stężenia itru w

BiFeO₃ powyżej 10% następuje strukturalne przejście fazowe ze struktury romboedrycznej do rombowej. Istnieją sprzeczne doniesienia na temat grupy przestrzennej struktury rombowej. Strukturę o symetrii Pna2₁ zaobserwowano w pracach [39, 40], a o symetrii Pnma w pracach [38, 41]. Dodatkowo wykonałem obliczenia dla roztworu stałego Bi_{1-x}La_xFeO₃ i zbadałem wpływ ciśnienia hydrostatycznego na wybrane fazy BiFeO₃. Wyniki obliczeń DFT dla Bi_{1-x}La_xFeO₃ zostały wcześniej omówione w pracach innych autorów [55, 92]. W tym przypadku celem było wyjaśnienie rozbieżności pomiędzy tymi pracami. Podobnie jak w poprzednich pracach [H2, H3] użyłem 40-atomowych komórek pseudokubicznych. Wykorzystanie takich komórek umożliwiło wykonanie obliczeń z tymi samymi parametrami i porównanie właściwości dwóch roztworów stałych oraz wpływu ciśnienia hydrostatycznego. Obliczenia wykonałem dla trzech faz: R3c, Pna2₁ i Pnma w całym zakresie stężeń od x = 0 do x = 1 z krokiem Δx = 0.125 w przypadku roztworów stałych i w przedziale ciśnień od 0 GPa do 10 GPa dla niedomieszkowanego BiFeO₃.

Przed wykonaniem obliczeń dla roztworów stałych Bi_{1-x}RE_xFeO₃ konieczne było sprawdzenie czy przybliżenie PBE+U poprawnie opisuje krystaliczny stan podstawowy, w którym krystalizują badane układy w warunkach normalnych tzn. R3c dla BiFeO₃ i Pnma dla YFeO₃ i LaFeO₃. Dlatego w pierwszej kolejności wykonałem obliczenia energii całkowitej dla BiFeO₃, YFeO₃ i LaFeO₃ dla wyżej wspomnianych faz z różnym uporządkowaniem magnetycznym. Z moich obliczeń wynika, że dla tych trzech materiałów we wszystkich tych fazach, uwzględniając hipotetyczną fazę romboedryczną YFeO₃ i LaFeO₃, najniższa energia występuje dla uporządkowania antyferromagnetycznego typu G. Ponadto przybliżenie PBE+U poprawnie przewiduje krystaliczny stan podstawowy dla tych trzech materiałów. Kolejnym istotnym wynikiem jest to, że w przypadku gdy dokonujemy optymalizacji struktury YFeO₃ i LaFeO₃, w fazie polarnej Pn2₁a, w rezultacie uzyskujemy strukturę niepolarną Pnma. Dla fazy romboedrycznej optymalizacja struktury LaFeO₃ w fazie polarnej R3c daje w wyniku fazę niepolarną R-3c. Natomiast dla hipotetycznej fazy romboedrycznej YFeO₃ energia całkowita fazy polarnej R3c jest niższa od energii całkowitej dla fazy niepolarnej R-3c o 145 meV/f.u. Dla porównania różnica energii całkowitych dla tych samych faz w przypadku BiFeO₃ wynosi 264 meV/f.u. Oszacowana wartość polaryzacji ferroelektrycznej romboedrycznej fazy YFeO₃ wynosi 72 μC/cm² w kierunku krystalograficznym [1 1 1]. Dla porównania, w przypadku BiFeO₃ ta wartość wynosi 91 μC/cm². Dla związków bizmutu takie wysokie wartości wynikają z dystorsji sieci spowodowanej obecnością wolnych par elektronowych na jonach Bi³⁺. Atomy itru nie posiadają takich wolnych par, w związku z czym mechanizm odpowiedzialny za polaryzację ferroelektryczną będzie inny. Analogicznie do układu ScFeO₃ opisanego w pracy [93], zbadaliśmy zachowanie energii

całkowitej względem przemieszczenia się atomów Y i O w kierunku krystalograficznym $[1\ 1\ 1]$ komórki romboedrycznej. Przemieszczenie to, któremu odpowiada mod drgań sieci o symetrii A_{2u} (rys. 12a), opisałem za pomocą bezwymiarowego parametru λ , któremu dla wartości $\lambda = 0$ odpowiada położenie centrosymetryczne (grupa przestrzenna R-3c), a wartości $\lambda = 1$ położenie niecentrosymetryczne (grupa przestrzenna R3c). Z obliczeń (rys. 12b) wynika, że najniższą energię otrzymujemy, gdy przemieszczamy atomy Y i O z położenia centrosymetrycznego w przeciwnych kierunkach. Za właściwości ferroelektryczne hipotetycznej fazy romboedrycznej YFeO_3 odpowiedzialny jest częściowo mechanizm geometryczny. Ponadto, analiza efektywnych ładunków Borna (tabela 5) sugeruje, że istotny również będzie wkład elektronowy. Większe wartości efektywnych ładunków Borna danego atomu od jego wartości nominalnych wynikają z hybrydyzacji między orbitalami d tego atomu a orbitalami 2p tlenu [94]. Dla YFeO_3 w fazie R3c wartości te są wyraźnie większe. Z porównania gęstości stanów elektronowych dla faz R3c i R-3c YFeO_3 (przedstawionych w pracy [H8] na rys. 7) wynika, że źródłem takiego zachowania może być hybrydyzacja orbitali 4d-5p itru z orbitalami 2p tlenu. Podobny mechanizm elektronowy występuje w heksagonalnym YFeO_3 [95] i perowskitach z indem [96, 97]. Oba te mechanizmy (geometryczny i elektronowy) mogą tłumaczyć obserwowaną w eksperymentach poprawę właściwości ferroelektrycznych BiFeO_3 domieszkowanego itrem dla niskich stężeń (czyli dla fazy romboedrycznej).



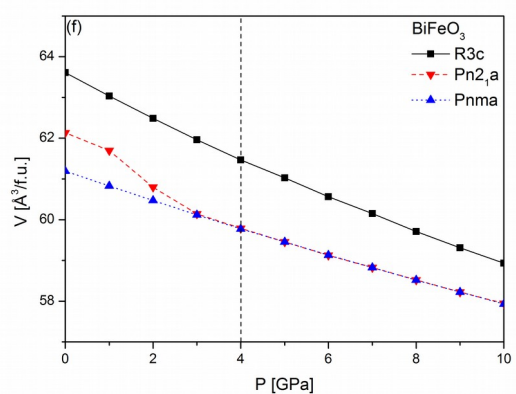
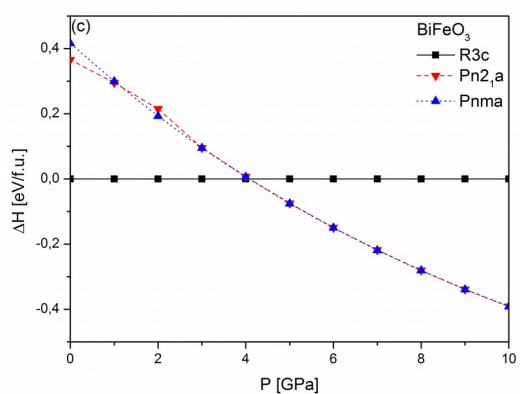
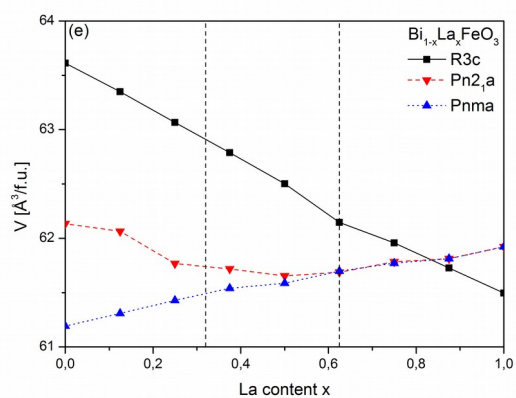
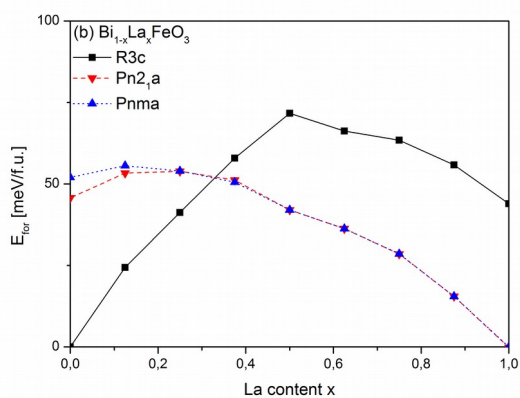
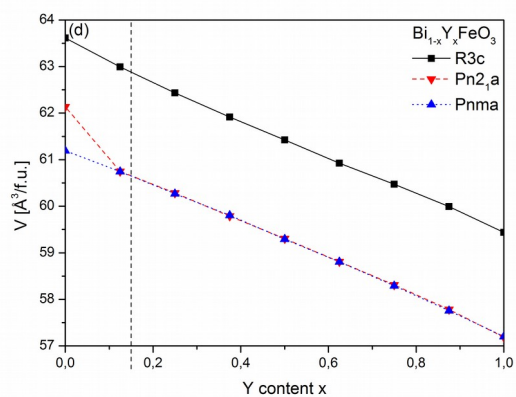
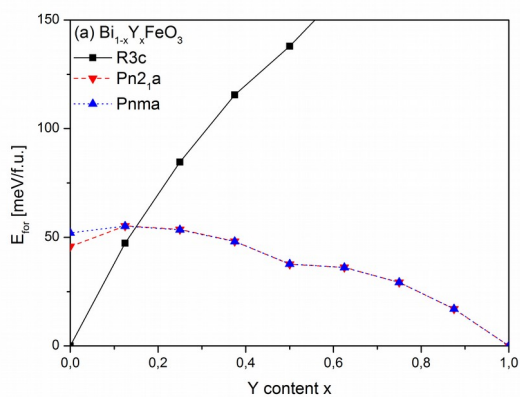
Rys. 12. (a) Mod A_{2u} i (b) energia całkowita w funkcji przemieszczenia atomów ze struktury centrosymetrycznej ($\lambda=0$) do niecentrosymetrycznej ($\lambda=1$). Obliczenia wykonane w komórce o objętości BiFeO_3 (linia czarna ciągła) i YFeO_3 (linia czerwona przerywana)

Tabela 5. Składowe diagonalne ładunków efektywnych Borna dla hipotetycznej struktury romboedrycznej YFeO_3 (grupa przestrzenna $R3c$, komórka zoptymalizowana)

Atom	xx	yy	zz
Y (+3)	4.06	4.06	3.52
Fe (+3)	3.96	3.96	3.69
O1 (-2)	-2.40	-2.94	-2.40
O2 (-2)	-2.79	-2.56	-2.40
O3 (-2)	-2.83	-2.52	-2.40

Kolejnym etapem pracy było wyznaczenie energii tworzenia poszczególnych faz w funkcji stężenia x dla Y (rys. 13a) i La (rys. 13b). Z przecięcia się krzywych dla faz romboedrycznej i rombowych wynika, że przejście fazowe powinno nastąpić dla $x = 0.15$ i $x = 0.32$ odpowiednio dla Y i La. Wartość dla Y jest zgodna z większością prac eksperymentalnych [36, 37, 38, 40]. Natomiast, dla La podobną wartość uzyskano w pracach [98]. Powyżej tych wartości stężeń x dla obu roztworów stałych energie tworzenia się rombowej fazy polarnej i niepolarnej są takie same. Różnice pomiędzy $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$ a $\text{Bi}_{1-x}\text{Y}_x\text{FeO}_3$ ujawniają się w analizie objętości komórek obu roztworów w funkcji stężenia x (rys. 13d i 13e). Dla układu z lantanem (rys. 13e) istnieje pośredni obszar, w którym pomimo tej samej energii tworzenia objętości obu faz rombowych wyraźnie się różnią. Takich różnic nie stwierdziłem dla układu z itrem (rys. 13d). Wynik dla $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$ jest zgodny z uzyskanym w pracy [55]. Różni się natomiast od tego w pracy [92]. Wyniki z ostatniej ze wspomnianych prac nie znajdują również potwierdzenia w pracach eksperymentalnych. W przypadku $\text{Bi}_{1-x}\text{Y}_x\text{FeO}_3$ brak wyraźnych różnic między obiema rombowymi fazami może wskazywać, że obie te fazy mogą występować w próbkach.

Zbadałem również wpływ ciśnienia hydrostatycznego na wyżej wymienione fazy BiFeO_3 . Wyniki przedstawiono na rys. 13c i 13f. Podobnie jak w przypadku roztworów stałych energie faz rombowych po przejściu fazowym są zdegenerowane. Zmiana objętości BiFeO_3 w funkcji ciśnienia przypomina zachowanie objętości dla $\text{Bi}_{1-x}\text{Y}_x\text{FeO}_3$. W przypadku polaryzacji ferroelektrycznej (rys. 4 i rys. 5a w pracy [H8]) również ciśnienie ma podobny wpływ na BiFeO_3 jak domieszkowanie itrem [H8].



Rys. 13. Energia tworzenia w funkcji stężenia (a) itru i (b) lantanu w BiFeO_3 oraz (c) entalpia BiFeO_3 w funkcji ciśnienia względem fazy R3c. Objętość komórki elementarnej BiFeO_3 w funkcji stężenia (d) itru, (e) lantanu oraz (f) ciśnienia hydrostatycznego

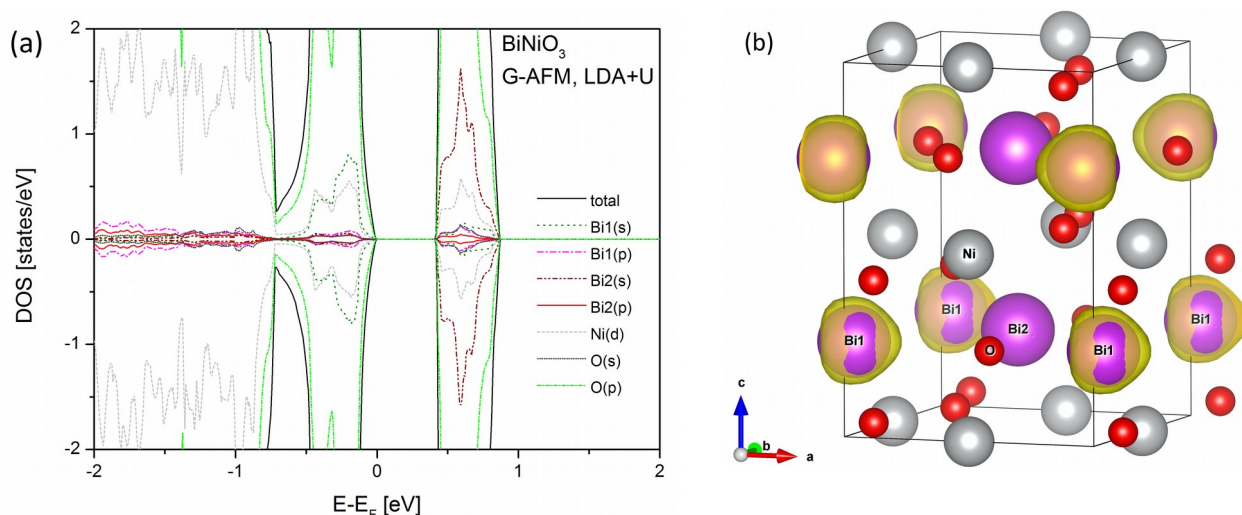
BiNiO₃ i BiPd₂O₄ – układy z uporządkowaniem ładunkowym [H6, H7]

W pracy [H6] przedstawiono wyniki obliczeń DFT dla BiNiO₃. Podobnie jak BiAlO₃ i BiGaO₃, układ ten po raz pierwszy zsyntetyzowano za pomocą metody wysokociśnieniowo-wysokotemperaturowej [7]. Z pomiarów rentgenowskich wynika, że krystalizuje on w strukturze trójskośnej o grupie przestrzennej P-1 [7]. Natomiast, z pomiarów neutronowych wynika, że w BiNiO₃ występuje uporządkowanie antyferromagnetyczne typu G [99]. Moment magnetyczny zmierzony na niklu wynosi 1.76 μ B [99]. Wartość przerwy energetycznej wyznaczona z pomiarów rezystywności wyniosła 0.675 eV [7], a oszacowana na podstawie pomiarów widm XES i XAS jest równa 1.1 ± 0.5 eV [100]. W warunkach normalnych w BiNiO₃ na jonach bizmutu występuje uporządkowanie ładunkowe Bi³⁺/Bi⁵⁺. Pod ciśnieniem hydrostatycznym o wartości 3.5 GPa następuje zmiana struktury z trójskośnej P-1 na rombową Pnma [101]. Jednocześnie znika uporządkowanie ładunkowe Bi³⁺_{0.5}Bi⁵⁺_{0.5}Ni²⁺O₃ w fazie P-1. W wyniku transferu ładunku układ przechodzi w stan metaliczny Bi³⁺Ni³⁺O₃. Podobny efekt uzyskano w BiNiO₃ domieszkowanym lantanem [102]. Obliczenia DFT dla BiNiO₃ wykonano dla struktur trójskośnej i rombowej w warunkach normalnych [100, 103] i pod ciśnieniem [104]. W obu tych pracach wykorzystano metodę DFT+U, w celu uzyskania poprawnego opis stanu podstawowego BiNiO₃. Obliczenia w pracach [100, 103] zostały wykonane dla eksperymentalnych wartości stałych sieci. Parametry w metodzie DFT+U wynosiły $U = 8$ eV i $J = 1$ eV [100] i $U = 7$ eV [103, 104]. Autorzy powyższych prac nie uzasadniają wyboru takich wartości dla parametrów U i J .

W związku z powyższym uzasadnione było zbadanie wpływu wartości parametru U na właściwości stanu podstawowego układu. W naszej pracy [H6] wykonaliśmy obliczenia dla wartości parametru U w zakresie od 0 eV do 8 eV, w przybliżeniach LDA+U i PBE+U dla kilku uporządkowań magnetycznych (uporządkowania antyferromagnetyczne typu A-, C-, G-AFM oraz uporządkowanie ferromagnetyczne FM). Dla wszystkich tych wartości parametru U oraz uporządkowań magnetycznych wykonaliśmy optymalizację struktury. W przybliżeniu LDA+U dla U w przedziale od 0 eV do 4 eV oraz w przybliżeniu PBE+U w przedziale od 0 eV do 2 eV magnetycznym stanem podstawowym BiNiO₃ był stan ferromagnetyczny. Dla niektórych początkowych ustawień antyferromagnetycznych w wyniku optymalizacji struktury również uzyskaliśmy stan ferromagnetyczny. W wyżej wymienionych przedziałach wartości parametru U w przybliżeniu LDA+U układ był metaliczny, natomiast w przybliżeniu PBE+U pojawiła się niewielka przerwa.

Wartość parametru U w układzie BiNiO_3 opisuje stopień przekrywania się orbitali Ni-3d z orbitalami O-2p , od którego zależy wartość kąta Ni-O-Ni . Dla wartości $U = 7$ eV uzyskaliśmy najlepszą zgodność z eksperymentem dla parametrów strukturalnych, uporządkowania magnetycznego i wartości przerwy energetycznej. Wartość przerwy energetycznej wynosi 0.84 eV i 0.43 eV w przybliżeniu LDA+ U dla odpowiednio danych strukturalnych z eksperymentu i po optymalizacji. Natomiast, w przybliżeniu PBE+ U te same wartości wynoszą odpowiednio 0.985 eV i 0.709 eV. Wyniki w obu przybliżeniach pozostają w dobrej zgodności z wartościami eksperymentalnymi z prac [7, 100].

W pracach [100, 103, 104] poprzedzających nasze badania nad BiNiO_3 eksperymentalnie obserwowany fakt uporządkowania ładunkowego nie był dyskutowany. O uporządkowaniu ładunkowym na atomach bizmutu w badanym układzie można wnioskować na podstawie gęstości stanów elektronowych przedstawionych na rys. 14a, na którym widać stany $6s^2$ pochodzące od jonów Bi^{3+} (oznaczone jako Bi1) i puste stany $6s^0$ pochodzące od jonów Bi^{5+} (Bi2). Dla jonów Bi^{3+} mamy do czynienia z wolną parą elektronową i takim samym mechanizmem jak w przypadku wcześniej omawianych układów BiMO_3 ($M = \text{Al, Ga, Fe}$). Uporządkowanie ładunkowe dla tego układu można zobrazować za pomocą funkcji lokalizacji elektronów (ELF) przedstawionej na rys. 14b. Obecność wolnej pary elektronowej powoduje, że wiązania Bi1-O są dłuższe niż wiązania Bi2-O .



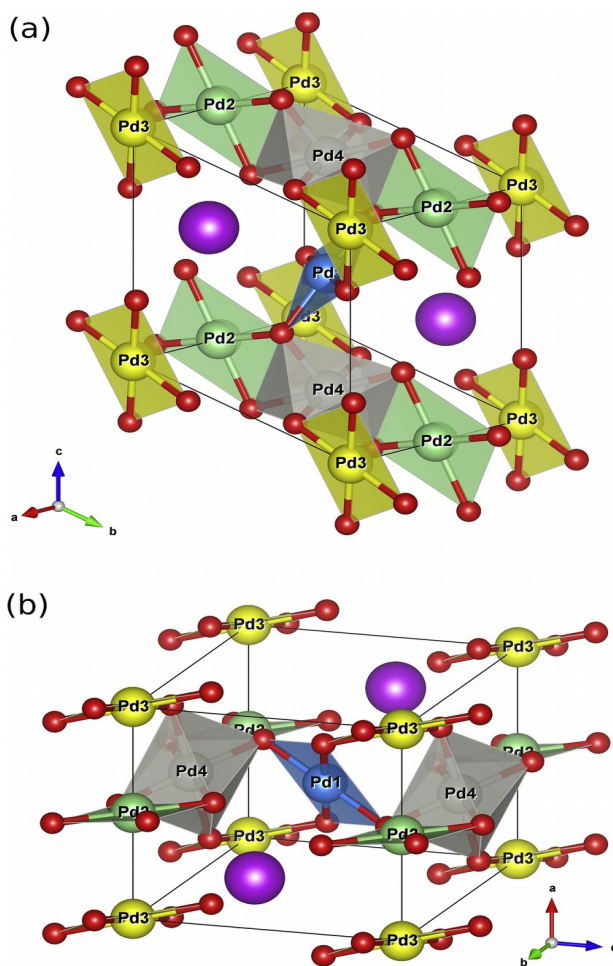
Rys. 14. (a) Gęstość stanów elektronowych i (b) funkcja lokalizacji elektronów dla BiNiO_3

W dalszej części pracy [H6] przedstawiliśmy wyniki obliczeń dla układu $\text{Bi}_{0.75}\text{La}_{0.25}\text{NiO}_3$ podstawiając jeden atom La najpierw w miejsce Bi1 (Bi^{3+}), a następnie w miejsce Bi2 (Bi^{5+}). Układ z

$\text{La}_{\text{Bi}2}$ ma niższą energię niż układ z $\text{La}_{\text{Bi}1}$. W takiej sytuacji to położenie Bi2 będzie obsadzone w pierwszej kolejności, co będzie prowadzić do zaniku uporządkowania ładunkowego oraz do zmniejszenia się przerwy energetycznej w fazie trójskośnej. W eksperymencie podstawienie La prowadzi do przejścia izolator-metal i zmiany struktury krystalicznej [102]. Przybliżenie DFT+U nie daje poprawnego opisu tej sytuacji, ponieważ dla wyższych wartości stężenia La w układzie zamiast stanu metalicznego nadal występuje przerwa energetyczna. Podobna sytuacja ma miejsce w strukturze rombowej. Tego ostatniego przypadku nie omawialiśmy w pracy [H6]. Problem sprowadza się do tego, że właściwości BiNiO_3 poprawnie można opisać w przybliżeniu DFT+U, natomiast w strukturze rombowej dla $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{NiO}_3$ opis zgodny z dostępnymi wynikami eksperymentalnymi otrzymujemy w przybliżeniu LDA. Wstępne wyniki obliczeń dla struktury rombowej zaprezentowaliśmy w pracy [105], która nie wchodzi w skład cyklu. Aktualnie trwają obliczenia dla tych układów z wykorzystaniem przybliżenia hybrydowego HSE.

Przedmiotem badań w pracy [H7] był układ BiPd_2O_4 . Podobnie jak BiNiO_3 jest to materiał z uporządkowaniem ładunkowym i jak wszystkie wcześniej dyskutowane układy zawiera on wolną parę elektronową $6s^2$. Uporządkowanie ładunkowe w BiPd_2O_4 wynika ze struktury krystalicznej i występowania w niej atomów palladu w różnych położeniach: planarnym (Pd^{2+}) i oktaedrycznym (Pd^{4+}) [20]. Jest to jeden z trzech układów z uporządkowaniem ładunkowym na palladzie. Pozostałe dwa to $\text{Ba}_2\text{Hg}_3\text{Pd}_7\text{O}_{14}$ [106] i KPd_2O_3 [107]. Materiał ten zsyntetyzowano po raz pierwszy za pomocą metody wysokociśnieniowo-wysokotemperaturowej, a wyniki przedstawiono w pracy [20]. Poza wspomnianą pracą [20], BiPd_2O_4 nie był do tej pory przedmiotem badań zarówno eksperymentalnych jak i teoretycznych.

BiPd_2O_4 krystalizuje w grupie przestrzennej P-1 (rys. 15). Może to wynikać z obecności wolnych par elektronowych $6s^2$ w



Rys. 15: Struktura krystaliczna BiPd_2O_4

bismucie, które prowadzą do asymetrii w długości wiązań Bi-O. Dla porównania LaPd_2O_4 krystalizuje w strukturze tetragonalnej (grupa przestrzenna $I4_1/a$). Z pomiarów temperaturowej zależności rezystywności wynika, że BiPd_2O_4 jest półprzewodnikiem, choć brakuje w eksperymentalnej pracy [20] wartości przerwy energetycznej.

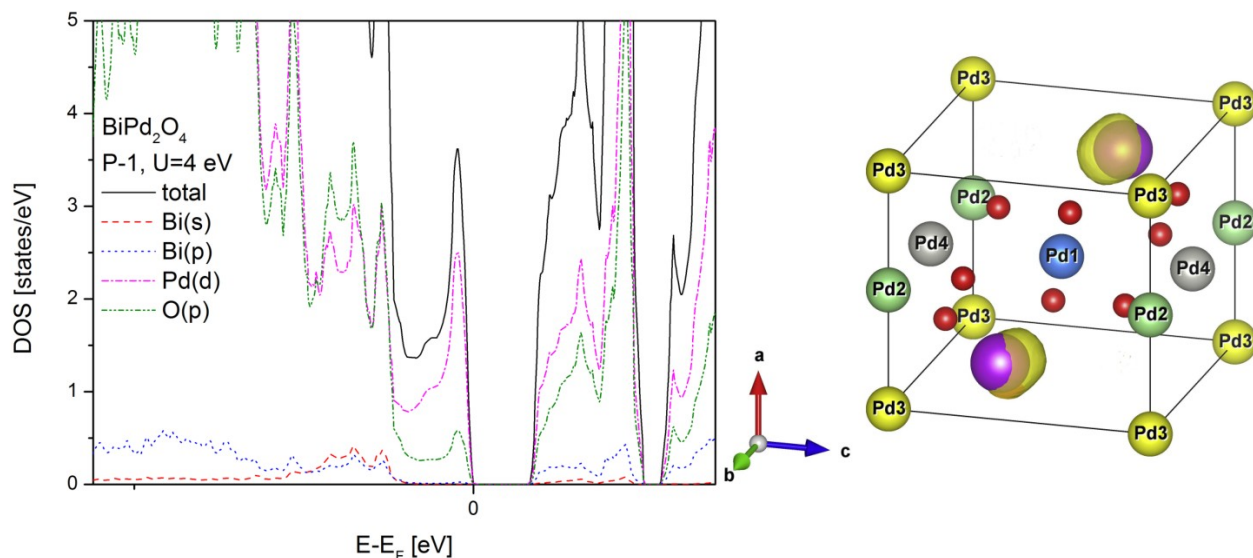
Nasze obliczenia rozpoczęliśmy od porównania energii całkowitej trzech faz: trójskośnej P-1, tetragonalnej $I4_1/a$ i jednoskośnej $I2/a$. W pierwszej z tych trzech faz krystalizuje BiPd_2O_4 , w pozostałych dwóch (w zależności od temperatury) krystalizuje PbPd_2O_4 , również uzyskany po raz pierwszy w pracy [20].

Tabela 6. Wyliczone stałe sieci dla fazy trójskośnej BiPd_2O_4 za pomocą metody DFT+U dla różnych wartości U. Dla porównania podano wartości eksperymentalne z pracy [20]

	Eksp.	U = 0 eV	U = 2 eV	U = 4 eV	U = 6 eV
a [Å]	5.73632	5.78129	5.80810	5.78951	5.74770
b [Å]	6.02532	6.15608	6.09185	6.05520	6.00912
c [Å]	6.41100	6.50546	6.49949	6.47970	6.45439
α [°]	114.371	114.959	115.065	114.926	114.755
β [°]	95.910	95.639	95.440	95.387	95.387
γ [°]	111.540	111.804	111.698	111.702	111.622
V [Å ³]	179.076	185.735	184.712	182.796	179.879

Z obliczeń energii całkowitej wykonanej w przybliżeniu GGA-PBE dla tych trzech faz wynika, że najniższą energię całkowitą posiadają fazy tetragonalna i jednoskośna. Ich energia całkowita jest o 83 meV/f.u. mniejsza od energii całkowitej fazy trójskośnej. Ponadto, w takim przybliżeniu BiPd_2O_4 jest metaliczny we wszystkich trzech fazach. Dlatego, podobnie jak w przypadku BiNiO_3 , zastosowaliśmy przybliżenie DFT+U. Zbadaliśmy właściwości strukturalne i elektronowe dla wartości U równych 2 eV, 4 eV i 6 eV. Parametry strukturalne zoptymalizowane dla różnych wartości U podano w tabeli 6. Dla wartości U = 2 eV różnica energii między fazami zmniejsza się do zaledwie 3.5 meV/f.u. Ostatecznie dla U = 4 eV otrzymujemy krystaliczny stan podstawowy zgodny z eksperymentem. Ponadto, dla tej samej wartości U uzyskaliśmy najlepszą zgodność z eksperymentem dla parametrów strukturalnych. Dodatkowo, dla tej wartości parametru U w gęstości stanów elektronowych pojawia się przerwa energetyczna równa 0.43 eV. Na wykresie gęstości stanów elektronowych można również zaobserwować ten sam mechanizm tworzenia się

wolnych par elektronowych, jak w przypadku wcześniej omawianych związków bizmutu tzn. orbitale Bi-6s i O-2p tworzą stany wiążące i antywiązące, a w wyniku hybrydyzacji stanów Bi-6p ze stanami antywiązącymi pojawia się asymetryczny rozkład ładunku wokół jonów bizmutu. Podobnie jak poprzednio tę sytuację można przedstawić za pomocą funkcji lokalizacji elektronów. Na rys. 16 widać, że wolne pary elektronowe ułożone są antyrównolegle.



Rys. 16: Gęstość stanów elektronowych (po lewej) i funkcja lokalizacji elektronów dla BiPd₂O₄

W celu wyjaśnienia powstawania przerwy energetycznej w BiPd₂O₄ wyznaczyliśmy obsadzenia poszczególnych orbitali d na Pd z parcjalej gęstości stanów. Wyniki przedstawiono w tabeli 7. W BiPd₂O₄ atomy palladu znajdują się w czterech nierównoważnych pozycjach. Trzy z nich znajdują się w położeniu planarnym, czyli atom palladu znajduje się w stanie Pd²⁺ (Pd1, Pd2, Pd3). Natomiast w jednym przypadku atom palladu znajduje się w położeniu oktaedrycznym w stanie Pd⁴⁺ (Pd4). Z powodu różnego lokalnego otoczenia każdego z tych atomów obsadzenia poszczególnych orbitali są różne, jednak całkowite obsadzenie dla atomów palladu w położeniu planarnych jest takie samo i różni się od tego w położeniu oktaedrycznym. Różnica między całkowitym obsadzeniem Pd²⁺ a Pd⁴⁺ wynosi 0.34 e. Wykonaliśmy również testowe obliczenia metodą pełnego potencjału za pomocą programu FPLO. W tym przypadku różnica wyniosła 0.58 e. Tym samym udało się potwierdzić występowanie uporządkowania ładunkowego w BiPd₂O₄. Przerwa energetyczna w BiPd₂O₄ powstaje między stanami d atomów Pd2, Pd3 (w położeniu planarnym) a stanami d atomu Pd4 (położenie oktaedryczne), co przedstawiliśmy w pracy [H7] na rys. 4.

Tabela 7. Obsadzenia orbitali d dla różnych położeń atomów Pd w BiPd₂O₄. W nawiasach wyniki obliczeń programem FPLO dla porównania

	d _{xy}	d _{yz}	d _{z2}	d _{xz}	d _{x2-y2}	total
Pd1	1.78	1.76	1.77	1.46	1.82	8.59 (8.42)
Pd2	1.93	0.96	1.94	1.90	1.87	8.60 (8.44)
Pd3	1.91	1.93	1.28	1.85	1.59	8.60 (8.41)
Pd4	1.52	1.38	1.82	1.74	1.80	8.26 (7.85)

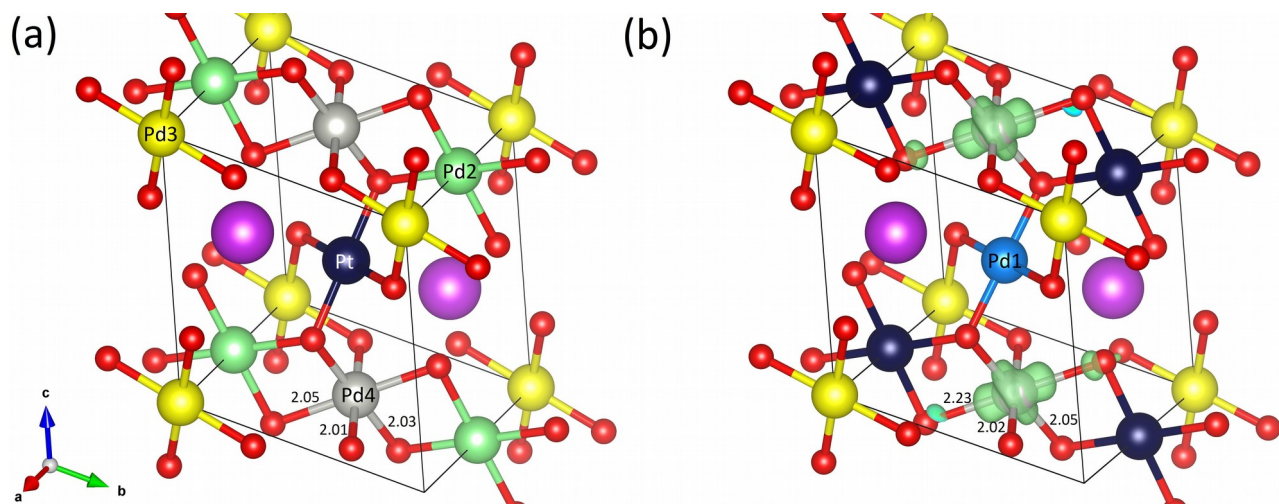
W dalszej części pracy [H7] omówiliśmy wpływ ciśnienia hydrostatycznego i chemicznego (domieszkowanie platyną). Z obliczeń entalpii w funkcji ciśnienia dla trzech wspomnianych wcześniej faz można wnioskować, że przy ciśnieniu 3 GPa powinna nastąpić zmiana struktury BiPd₂O₄ z trójskośnej P-1 na tetragonalną I4₁/a. Przejściu temu powinna towarzyszyć zmiana objętości o ok. 4% i zanik uporządkowania ładunkowego. BiPd₂O₄ w strukturze tetragonalnej jest metalem. Powyższe ustalenia wymagają eksperymentalnej weryfikacji.

W pracy [20] omówiono również próby syntezy m.in. BiPt₂O₄. Autorom pracy [20] udało się jedynie uzyskać układ Bi₂PtPd₃O₈, który również krystalizuje w grupie przestrzennej P-1. Z pomiarów ZFC wynika, że BiPd₂O₄ jest paramagnetykiem, natomiast w przypadku Bi₂PtPd₃O₈ jest magnetyczny i zmierzony moment magnetyczny wynosi $\mu_{\text{eff}} = 1.31 \mu_B/\text{f.u.}$ W celu wyjaśnienia właściwości magnetycznych Bi₂PtPd₃O₈ wykonaliśmy obliczenia dla dwóch przypadków: 1) dla komórki elementarnej podstawiając Pt kolejno w każde nierównoważne miejsce Pd; 2) dla 112-atomowej komórki BiPd₂O₄ analizując podstawienie pojedynczego atomu Pt w miejsce Pd, oraz par i trójek atomów Pt w położeniu Pd w różnych konfiguracjach.

W pierwszym przypadku moment magnetyczny pojawia się na palladzie w położeniu oktaedrycznym, ale tylko w sytuacji, gdy platyna znajduje się w położeniu Pd2 lub Pd3. Ponadto uwzględniając wpływ wartości parametru U na platynie okazuje się, że układ jest magnetyczny tylko w przypadku, gdy $U_{\text{Pt}} = 0 \text{ eV}$.

W celu zminimalizowania oddziaływań między atomami Pt spowodowanych periodycznymi warunkami brzegowymi wykonaliśmy również obliczenia w superkomórce. Analiza kilkunastu konfiguracji prowadzi do wniosku, że moment magnetyczny pojawia się tylko na atomie palladu w położeniu oktaedrycznym w obecności co najmniej dwóch atomów platyny w położeniach Pd2 i Pd3 znajdujących się w bezpośrednim sąsiedztwie oktaedru. Wartość momentu magnetycznego na

Pd wynosi $0.55 \mu_B$. W sytuacji, gdy pojawia się moment magnetyczny na Pd, długości wiązań w oktaedrze zmieniają się w taki sposób, że jedno z wiązań Pd-O jest wyraźnie dłuższe od dwóch pozostałych (dystorsja Jahn-Tellera). Powyższa sytuacja ma miejsce w obu badanych przypadkach tzn. komórce elementarnej jak i superkomórce. Dla komórki elementarnej wynik przedstawiono na rys. 17. Z powyższych obserwacji można wywnioskować, że dla $\text{Bi}_2\text{PtPd}_3\text{O}_8$ w położeniu oktaedrycznym pallad znajduje się w stanie Pd^{3+} . Do tej pory jedynym układem w którym stwierdzono występowanie palladu w stanie Pd^{3+} w położeniu oktaedrycznym był LaPdO_3 [108].



Rys. 17: Wpływ platyny na właściwości palladu w położeniu oktaedrycznym w sytuacji gdy (a) platyna jest podstawiona w miejsce Pd1 i (b) w miejsce Pd2. W tym drugim przypadku pokazano rozkład namagnesowania.

Ostatnim elementem pracy [H7] była analiza stabilności układu BiPt_2O_4 , którego próby syntezy podejmowano kilkakrotnie, jednak bez powodzenia [20, 42]. Z porównania energii całkowitych faz w których krystalizują podobne układy tzn. BiPd_2O_4 (grupa przestrzenna P-1) i PbPt_2O_4 (grupy przestrzenne $I4_1/a$ i $I2/a$) najniższą energię uzyskujemy dla grupy symetrii $I4_1/a$. Wyniki naszych obliczeń sugerują, że układ krystalizujący w takiej strukturze powinien być stabilny na co wskazują obliczenia dynamiki sieci (brak modów o częstotliwościach urojonych), stałych elastycznych (spełnione kryterium stabilności Borna), jak i potencjałów chemicznych.

Podsumowanie

W oparciu o teorię funkcjonału gęstości zbadalem wybrane właściwości związków bizmutu na bazie tlenków metali. Wyniki zawarte w pracach [H1-H8] w znacznym stopniu rozszerzyły dotychczasową wiedzę na temat tych materiałów.

Do najważniejszych moich osiągnięć zaliczam:

- analiza wpływu atomów pierwiastków ziem rzadkich na właściwości ferroelektryczne BiFeO_3 i pokazanie, że dla niewielkich stężeń tych pierwiastków polaryzacja ferroelektryczna jest nieznacznie mniejsza niż w przypadku niedomieszkowanego materiału. Ponadto obniża się różnica energii całkowitych między fazą romboedryczną a fazami rombowymi $\text{Pna}2_1$ i Pnma , co może prowadzić do współwystępowania takich faz już dla słabo domieszkowanego BiFeO_3 . Dzięki temu istnieje możliwość przełączania między fazami o różnych właściwościach za pomocą odpowiednio przyłożonego pola elektrycznego;

- zbadanie wpływu ciśnienia hydrostatycznego na wybrane właściwości BiGaO_3 . Pokazanie, że przy ciśnieniu o wartości 5 GPa istnieje możliwość współwystępowania trzech faz polarnych: jednoskośnej Cm , tetragonalnej P4mm i romboedrycznej R3c . Współwystępowanie tych samych faz stwierdzone wcześniej w $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ w pracach [73, 74, 75]. Odpowiednie domieszkowanie BiGaO_3 atomami o mniejszych promieniach atomowych niż Bi lub Ga może prowadzić do podobnych efektów („ciśnienie chemiczne”) co sugeruje, że materiał ten może być obiecującym zamiennikiem $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$;

- wyjaśnienie mechanizmu powstawania przerwy energetycznej w BiNiO_3 i BiPd_2O_4 – w obu układach przerwa energetyczna wynika z uporządkowania ładunkowego, jednak konieczne jest uwzględnienie parametru U w celu uzyskania wyników zgodnych z eksperymentem; ponadto domieszkowanie zaburza uporządkowanie ładunkowe i prowadzi do zmniejszenia przerwy energetycznej. W przypadku BiNiO_3 wynika to z tego, że podstawienie lantanu w miejsce atomu Bi^{5+} jest korzystniejsze energetycznie niż w przypadku podstawienie w miejsce Bi^{3+} . W przypadku podstawienia platyny w miejsce palladu w BiPd_2O_4 należy rozróżnić dwa przypadki: (a) podstawienie platyny w położeniu oktaedrycznym prowadzi do zwiększenia wartości przerwy energetycznej; (b) podstawienie platyny w położeniach planarnych prowadzi do dystorsji Jahn-Tellera w położeniu oktaedrycznym i pojawienia się niewielkiego momentu magnetycznego na znajdującym się atomie palladu;

- analiza wpływu itru na właściwości ferroelektryczne BiFeO_3 - dla niskich stężeń Y w roztworach stałych $\text{Bi}_{1-x}\text{Y}_x\text{FeO}_3$ za poprawę właściwości ferroelektrycznych odpowiedzialne są dwa mechanizmy: (1) geometryczny wynikający z mniejszego promienia atomowego itru w porównaniu z bizmutem; (2) elektronowy, którego źródłem jest hybrydyzacja orbitali Y(4d-5p) z orbitalami O(2p);

- opis właściwości strukturalnych, elektronowych, fononowych i ferroelektrycznych materiałów BiAlO_3 i BiGaO_3 . Ponadto, zastosowanie funkcjonałów korelacyjno-wymiennych: hybrydowego HSE i meta-GGA TB-mBJ pozwoliło na uzyskanie wartości przerwy energetycznej dla BiGaO_3 zgodnej z eksperymentem. W przypadku BiAlO_3 nie jest znana wartość eksperymentalna, jednak wartość wyznaczona w mojej pracy może stanowić punkt odniesienia dla eksperymentu;

- Dla BiAlO_3 i BiGaO_3 wyznaczyłem wartości częstotliwości modów ramanowskich w punkcie Γ i przypisałem symetrię modów do wartości eksperymentalnych. Pozwala to na lepsze zrozumienie wyników eksperymentalnych. W przypadku BiGaO_3 uzyskałem dobrą zgodność wyników teoretycznych z eksperymentem. Natomiast w przypadku BiAlO_3 zgodność nie jest już tak dobra, co może być spowodowane obecnością defektów lub obcych faz w materiale zbadanym w pracy [9].

Bibliografia

- [1] P. K. Panda, Review: environmental friendly lead-free piezoelectric materials. J. Mater. Sci. 44 (2009) 5049-5062
- [2] A. A. Belik, Polar and nonpolar phases of BiMO_3 : a review. J. Solid State Chem. 195 (2012) 32-40
- [3] J. Wang, J. B. Neaton, H. Zheng, V. Nagarajan, S. B. Ogale, B. Liu, D. Viehland, V. Vaithyanathan, D. G. Schlom, U. V. Waghmare, N. A. Spaldin, K. M. Rabe, M. Wuttig, R. Ramesh, Epitaxial BiFeO_3 multiferroic thin film heterostructures. Science 299 (2003) 1719-1722
- [4] J. R. Teague, R. Gerson, W. J. James, Dielectric hysteresis in single crystal BiFeO_3 . Solid State Commun. 8 (1970) 1073
- [5] K. Y. Yun, D. Ricinschi, T. Kanashima, M. Noda, M. Okuyama, Giant ferroelectric polarization beyond $150 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ in BiFeO_3 thin film. Jpn. J. Appl. Phys. 43 (2004) L647
- [6] J. B. Neaton, C. Ederer, U. V. Waghmare, N. A. Spaldin, K. M. Rabe, First-principles study of spontaneous polarization in multiferroic BiFeO_3 . Phys. Rev. B 71 (2005) 014113

- [7] S. Ishiwata, M. Azuma, M. Takano, E. Nishibori, M. Takata, M. Sakata, K. Kato, High pressure synthesis, crystal structure and physical properties of a new Ni(II) perovskite BiNiO_3 . *J. Mater. Chem.* 12 (2002) 3733-3737
- [8] A. A. Belik, S. Iikubo, K. Kodama, N. Igawa, S. Shamoto, M. Maie, T. Nagai, Y. Matsui, S. Y. Stefanovich, B. I. Lazoryak, E. Takayama-Muromachi, BiScO_3 : centrosymmetric BiMnO_3 -type oxide. *J. Am. Chem. Soc.* 128 (2006) 706-707
- [9] A.A. Belik, T. Wuernisha, T. Kamiyama, K. Mori, M. Maie, T. Nagai, Y. Matsui, E. Takayama-Muromachi, High-pressure synthesis, crystal structures, and properties of perovskite-like BiAlO_3 and pyroxene-like BiGaO_3 . *Chem. Mater.* 18 (2006) 133-139
- [10] A. A. Belik, S. Y. Stefanovich, B. I. Lazoryak, E. Takayama-Muromachi, BiInO_3 : a polar oxide with GdFeO_3 -type perovskite structure. *Chem. Mater.* 18 (2006) 1964-1968
- [11] H. Yusa, A. A. Belik, E. Takayama-Muromachi, N. Hirao, Y. Ohishi, High-pressure phase transitions in BiMO_3 ($M = \text{Al, Ga, and In}$): *In situ* x-ray diffraction and Raman scattering experiments. *Phys. Rev. B* 80 (2009) 214103
- [12] A. A. Belik, D. A. Rusakov, T. Furubayashi, E. Takayama-Muromachi, BiGaO_3 -based perovskites: a large family of polar materials. *Chem. Mater.* 24 (2012) 3056-3064
- [13] L. G. D. de Silveira, P. Barone, S. Picozzi, Rashba-Dresselhaus spin-splitting in the bulk ferroelectric oxide BiAlO_3 . *Phys. Rev. B* 93 (2016) 245159
- [14] L. L. Tao, E. Y. Tsybal, Persistent spin texture enforced by symmetry, *Nature Commun.* 9 (2018) 2763
- [15] V. A. Khomchenko, V. V. Shvartsman, P. Borisov, W. Kleemann, D. A. Kiselev, I. K. Bdikin, J. M. Vieira, A. L. Kholkin, Effect of Gd substitution on the crystal structure and multiferroic properties of BiFeO_3 . *Acta Materialia* 57 (2009) 5137
- [16] D. Kan, L. Pálová, V. Anbusathaian, C.J. Cheng, S. Fujino, V. Nagarajan, K.M. Rabe, I. Takeuchi, Universal behavior and electric-field-induced structural transition in rare-earth-substituted BiFeO_3 . *Adv. Funct. Mater.* 20 (2010) 1108-1115
- [17] A. Walsh, D. J. Payne, R. G. Egdell, G. W. Watson, Stereochemistry of post-transition metal-oxides: revision of the classical lone pair model. *Chem. Soc. Rev.* 40 (2011) 4455-4463
- [18] O. Diéguez, O.E. González-Vázquez, J.C. Wojdeł, J. Íñiguez, First-principles predictions of low-energy phases of multiferroic BiFeO_3 . *Phys. Rev. B* 83 (2011) 094105
- [19] A. Singh, V. N. Singh, E. Canadell, J. Íñiguez, O. Diéguez, Polymorphism in Bi-based perovskite oxides: a first-principles study. *Phys. Rev. Materials* 2 (2018) 104417

- [20] Y. Wei, Y. Matsushita, M. Tanaka, A. A. Belik, High-pressure synthesis, crystal structure, and properties of BiPd_2O_4 with Pd^{2+} and Pd^{4+} ordering and PbPd_2O_4 . *Inorg. Chem.* 51 (2012) 7650
- [21] K. Chybczyńska, E. Markiewicz, M. Błaszyk, B. Hilczer, B. Andrzejewski, Dielectric response and electric conductivity of ceramics obtained from BiFeO_3 synthesized by microwave hydrothermal method. *J. Alloys Compd.* 671 (2016) 493-501
- [22] J. Zylberberg, A. A. Belik, E. Takayama-Muromachi, Z.-G. Ye, Bismuth aluminate: a new high- T_c lead-free piezo-/ferroelectric. *Chem. Mater.* 19 (2007) 6385-6390
- [23] R. V. K. Mangalam, S. V. Bhat, A. Iyo, Y. Tanaka, A. Sundaresan, C. N. Rao, Dielectric properties, thermal decomposition and related aspects of BiAlO_3 . *Solid State Commun.* 146 (2008) 435-437
- [24] P. Baettig, Ch. F. Schelle, R. LeSar, U. V. Waghmare, N. A. Spaldin, Theoretical prediction of new high-performance lead-free piezoelectrics. *Chem. Mater.* 17 (2005) 1376-1380
- [25] C. H. Yang, D. Kan, I. Takeuchi, V. Nagarajan, J. Seidel, Doping BiFeO_3 : approaches and enhanced functionality. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 14 (2012) 15953-15962
- [26] H. Ishiwara, Impurity substitution effects in BiFeO_3 thin films – from a viewpoint of FeRAM applications. *Curr. Appl. Phys.* 12 (2012) 603-611
- [27] Y. H. Lee, J.-M. Wu, C.-H. Lai, Influence of La doping in multiferroic properties of BiFeO_3 thin films. *Appl. Phys. Lett.* 88 (2006) 042903
- [28] S.K. Singh, H. Ishiwara, Doping effect of rare-earth ions on electrical properties of BiFeO_3 thin films fabricated by chemical solution method. *Jpn. J. Appl. Phys.* 45 (2006) 3194-3197
- [29] R. J. Zeches, M. D. Rossell, J. X. Zhang, A. J. Hatt, Q. He, C.-H. Kumar, C. H. Wang, A. Melville, C. Adamo, G. Sheng, Y.-H. Chu, J. F. Ihlefeld, R. Erni, C. Ederer, V. Gopalan, L. Q. Chen, D. G. Schlom, N. A. Spaldin, L. W. Martin, R. Ramesh, A strain-driven morphotropic phase boundary in BiFeO_3 . *Science* 326 (2009) 977-980
- [30] U. Koroglu, S. Cabuk, E. Deligoz, Structural, electronic, elastic and vibrational properties of BiAlO_3 : a first principles study. *J. Alloys Compd* 574 (2013) 520-525
- [31] F. Xue, L. Liang, Y. Gu, I. Takeuchi, S. V. Kalinin, L.-Q. Chen, Composition- and pressure-induced ferroelectric to antiferroelectric phase transition in Sm-doped BiFeO_3 system. *Appl. Phys. Lett.* 106 (2015) 012903
- [32] H. R. Liu, X. Z. Wang, Study of the Ce substitution effects of BiFeO_3 films prepared by a sol-gel process. *Solid State Commun.* 148 (2008) 203-205
- [33] X. Z. Liu, H. R. Liu, B. W. Yan, Enhanced ferroelectric properties of Ce-substituted BiFeO_3 thin films on LaNiO_3/Si substrates prepared by sol-gel process. *J. Eur. Ceram. Soc.* 29 (2009) 1183-1187

- [34] H. Uchida, R. Ueno, H. Funakubo, S. Koda, Crystal structure and ferroelectric properties of rare-earth substituted BiFeO_3 thin films. *J. Appl. Phys.* 100 (2006) 014106
- [35] S. K. Singh, H. Ishiwara, Doping effect on rare-earth ions on electrical properties of BiFeO_3 thin films fabricated by chemical solution deposition. *Jpn. J. Appl. Phys.* 45 (2006) 3194
- [36] B.L. Feng, H. Xue, Z.X. Xiong, Structure and multiferroic properties of Y-doped BiFeO_3 ceramics. *Chin. Sci. Bull.* 55 (2010) 452-456
- [37] N.V. Minh, D.V. Thang, Dopant effects on the structural, optical and electromagnetic properties in multiferroic $\text{Bi}_{1-x}\text{Y}_x\text{FeO}_3$. *J. Alloys Compd.* 505 (2010) 619-622
- [38] Y.J. Wu, X.K. Chen, J. Zhang, X.J. Chen, Structural transition and enhanced magnetization in $\text{Bi}_{1-x}\text{Y}_x\text{FeO}_3$. *J. Magn. Magn. Mater.* 324 (2012) 1348-1352
- [39] L. Luo, W. Wei, X. Yuan, K. Shen, M. Xu, Q. Xu, Multiferroic properties of Y-doped BiFeO_3 . *J. Alloys Compd.* 540 (2012) 36-38
- [40] Y. Sheng, W. Rui, X. Qiu, J. Du, S. Zhou, Q. Xu, The multiferroic properties of polycrystalline $\text{Bi}_{1-x}\text{Y}_x\text{FeO}_3$ films. *J. Appl. Phys.* 115 (2014) 17D902
- [41] A. Perejón, E. Gil-González, P. E. Sánchez-Jiménez, J. M. Criado, L. A. Pérez-Maqueda, Structural, optical, and electrical characterization of yttrium-substituted BiFeO_3 ceramics prepared by mechanical activation. *Inorg. Chem.* 54 (2015) 9876-9884
- [42] S. Obbade, N. Tancrét, F. Abraham, E. Suard, Synthesis, electrical properties, and powder neutron crystal structure refinement of $\text{Pb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{Pt}_2\text{O}_4$ compounds ($0 \leq x \leq 0.3$), *J. Solid State Chem.* 166 (2002) 58-66
- [43] R. Martin, *Electronic structure: basic theory and practical methods*. Cambridge University Press (2004)
- [44] R. Martin, L. Reining, D. Ceperley, *Interacting electrons: theory and computational approaches*. Cambridge University Press (2016)
- [45] R. O. Jones, Density functional theory: its origins, rise to prominence, and future. *Rev. Mod. Phys.* 87 (2015) 897
- [46] J. P. Perdew, A. Zunger, Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. *Phys. Rev. B* 23 (1981) 5048
- [47] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 3865
- [48] J. Heyd, G. E. Scuseria, M. Ernzerhof, Hybrid functionals based on a screened Coulomb potential. *J. Chem. Phys.* 118 (2003) 8207; Errata: *J. Chem. Phys.* 124 (2006) 219906

- [49] A. D. Becke, E. R. Johnson, A simple effective potential for exchange. *J. Chem. Phys.* 124 (2006) 221101
- [50] F. Tran, P. Blaha, Accurate band gaps of semiconductors and insulators with a semilocal exchange-correlation potential. *Phys. Rev. Lett.* 102 (2009) 226401
- [51] A. Koralewski, R. Armiento, S. Kümmel, Polarizabilities of polyacetylene from a field-counteracting semilocal functional. *J. Chem. Theory Comput.* 5 (2009) 712-718
- [52] A. P. Gaiduk, V. N. Staroverov, How to tell when a model Kohn-Sham potential is not a functional derivative. *J. Chem. Phys.* 131 (2009) 044107
- [53] V. I. Anisimov, F. Aryasetiawan, A. I. Lichtenstein, First-principles calculations of the electronic structure and spectra of strongly correlated systems: the LDA + U method. *J. Phys.: Condens. Matter* 9 (1997) 767-808
- [54] M. Cococcioni, S. de Gironcoli, Linear response approach to the calculation of the effective interaction parameters in the LDA+U method. *Phys. Rev. B* 71 (2005) 035105
- [55] O.E. González-Vázquez, J.C. Wojdeł, O. Diéguez, J. Íñiguez, First-principles investigation of the structural phases and enhanced response properties of the BiFeO₃-LaFeO₃ multiferroic solid solution. *Phys. Rev. B* 85 (064119) 2012
- [56] M. Goffinet, P. Hermet, D.I. Bilc, Ph. Ghosez, Hybrid functional study of prototypical multiferroic bismuth ferrite. *Phys. Rev. B* 79 (2009) 01440
- [57] I.A. Kornev, S. Lisenkov, R. Haumont, B. Dkhil, L. Bellaiche, Finite-temperature properties of multiferroic BiFeO₃. *Phys. Rev. Lett.* 99 (2007) 227602
- [58] A. Savin, R. Nesper, S. Wengert, T. F. Fässler, ELF: The electron localization function. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 36 (1997) 1808-1832
- [59] B. Silvi, A. Savin, Classification of chemical bonds based on topological analysis of electron localization function. *Nature* 371 (1994) 683-686
- [60] M. Gajdoš, K. Hummer, G. Kresse, J. Furthmüller, F. Bechstedt, Linear optical properties in the projector-augmented wave methodology. *Phys. Rev. B* 73 (2006) 045112
- [61] G. Kresse, D. Joubert, From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. *Phys. Rev. B* 59 (1999) 1758-1775
- [62] G. Kresse, J. Furthmüller, Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set. *Comp. Mat. Sci.* 6 (1996) 15-50
- [63] A. Togo, phonopy, phonopy.sourceforge.net

- [64] A. Togo, F. Oba, I. Tanaka, First-principles calculations of the ferroelastic transition between rutile-type and CaCl_2 -type SiO_2 at high pressures. *Phys. Rev. B* 78 (2008) 134106
- [65] K. Parliński, Z. Q. Li, Y. Kawazoe, First-principles determination of the soft mode in cubic ZrO_2 . *Phys. Rev. Lett.* 78 (1997) 4063
- [66] A. A. Belik, Magnetic properties of solid solutions between BiCrO_3 and BiGaO_3 with perovskite structures. *Sci. Technol. Adv. Mater.* 16 (2015) 026003
- [67] J. Z. Zhang, H. C. Ding, J. J. Zhu, Y. W. Li, Z. G. Hu, C. G. Duan, X. J. Meng, J. H. Chu, Electronic structure and optical responses of nanocrystalline BiGaO_3 films: a combination study of experiment and theory. *J. Appl. Phys.* 115 (2014) 083110
- [68] H. Wang, B. Wang, Q. Li, Z. Zhu, R. Wang, C. H. Woo, First-principles study of the cubic perovskites BiMO_3 ($\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}, \text{and Sc}$). *Phys. Rev. B* 75 (2007) 245209
- [69] C. Li, B. Wang, R. Wang, H. Wang, X. Lu, First-principles study of structural, elastic, electronic, and optical properties of orthorhombic BiGaO_3 . *Comp. Mater. Sci.* 42 (2008) 614-618
- [70] G. Sai, W. Yue-Hua, Z. Xin-Yin, Z. Min, Z. Na, D. Yi-Feng, Structural, electronic and optical properties of $\text{BiAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{O}_3$ ($x = 0, 0.25, 0.5$ and 0.75). *Chin. Phys. Lett.* 28 (2011) 087402
- [71] J. Yan, M. Gomi, T. Yokota, H. Song, Phase transition and huge ferroelectric polarization observed in $\text{BiFe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ thin films. *Appl. Phys. Lett.* 102 (2013) 222906
- [72] Z. Fan, J. Xiao, H. Liu, P. Yang, Q. Ke, W. Ji, K. Yao, K.P. Ong, K. Zeng, J. Wang, Stable ferroelectric perovskite structure with giant axial ratio and polarization in epitaxial $\text{BiFe}_{0.6}\text{Ga}_{0.4}\text{O}_3$ thin films. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 7 (2015) 2648-2653
- [73] B. Noheda, D.E. Cox, G. Shirane, J.A. Gonzalo, L.E. Cross, S.-E. Park, A monoclinic ferroelectric phase in $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ solid solution. *Appl. Phys. Lett.* 74 (1999) 2059-2061
- [74] H. Yokota, N. Zhang, A.E. Taylor, P.A. Thomas, A.M. Glazer, Crystal structure of the rhombohedral phase of $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ ceramics at room temperature. *Phys. Rev. B* 80 (2009) 104109
- [75] I.A. Kornev, L. Bellaiche, P.-E. Janolin, B. Dkhil, E. Suard, Phase diagram of $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ solid solutions from first principles. *Phys. Rev. Lett.* 97 (2006) 157601
- [76] D. I. Bilc, R. Orlando, R. Shaltaf, G.-M. Rignanese, J. Íñiguez, Ph. Ghosez, Hybrid exchange-correlation functional for accurate prediction of the electronic and structural properties of ferroelectric oxides. *Phys. Rev. B* 77 (2008) 165107
- [77] I. Náray-Szabó, *Műegyetemi Közlemények* 1 (1947) 30
- [78] J. D. Bucci, Synthesis, X-ray characterization, structural and magnetic studies of a new class of iso-structural BiMO_3 compounds Ph.D. thesis (1971) University of Missouri-Rolla

- [79] E. I. Speranskaya, V. M. Skorikov, G. M. Safronov, E. N. Gaidukov, *Izv. Akad. Nauk SSSR Neorg. Mater.* 6 (1970) 1364
- [80] M. Okada, T. Yoshimura, A. Ashida, N. Fujimura, Synthesis of $\text{Bi}(\text{Fe}_x\text{Al}_{1-x})\text{O}_3$ thin films by pulsed laser deposition and its structural characterization, *Jpn. J. Appl. Phys.* 43 (2004) 6609-6612
- [81] J. Y. Son, C. S. Park, Y.-H. Shin, Epitaxial BiAlO_3 thin films as a lead-free ferroelectric material. *Appl. Phys. Lett.* 92 (2008) 222911
- [82] J. Y. Son, S. M. Yoon, Fast ferroelectric domain wall motion in BiAlO_3 . *Ceramics International* 39 (2013) 4031-4034
- [83] C. Li, B. Wang, R. Wang, H. Wang, X. Lua, First-principles study of structural, elastic, electronic, and optical properties of hexagonal BiAlO_3 . *Phys. B* 403 (2008) 539-543
- [84] S. Ju, T.-Y. Cai, Significant second-harmonic generation in two lead-free polar oxides BiInO_3 and BiAlO_3 : a first-principles investigation. *Appl. Phys. Lett.* 94 (2009) 191908
- [85] Z. Lin, Y.-J. Zhao, Y. Zhao, Stability of BiAlO_3 and its vacancy defects: a first-principles study. *Phys. Lett. A* 375 (2011) 633-637
- [86] C. Li, C. Wang, D. Ma, B. Wang, Strain-induced improvements on piezoelectric and nonlinear optical properties of BiAlO_3 . *Mater. Res. Express* 1 (2014) 036301
- [87] C. Cazorla, J. Íñiguez, Insights into the phase diagram of bismuth ferrite from quasi-harmonic free-energy calculations. *Phys. Rev. B* 88 (2013) 214430
- [88] J. Hlinka, J. Pokorný, S. Karimi, I. M. Reaney, Angular dispersion of oblique phonon modes in BiFeO_3 from micro-Raman scattering. *Phys. Rev. B* 83 (2011) 020101(R)
- [89] T. R. Paudel, S. S. Jaswal, E. Y. Tsybal, Intrinsic defects in multiferroic BiFeO_3 and their effect on magnetism. *Phys. Rev. B* 85 (2012) 104409
- [90] Q. Wu, M. Sobhan, Q. Yang, F. Anariba, K. P. Ong, P. Wu, The role of Bi vacancies in the electrical conduction of BiFeO_3 : a first-principles approach. *Dalton Trans.* 43 (2014) 10787-10793
- [91] T. Shimada, T. Matsui, T. Xu, K. Arisue, Y. Zhang, J. Wang, T. Kitamura, Multiferroic nature of intrinsic point defects in BiFeO_3 : a hybrid Hartree-Fock density functional study. *Phys. Rev. B* 93 (2016) 174107
- [92] M. K. Yakob, M. F. M. Taib, O. H. Hassan, M. Z. A. Yahya, Low-energy phases, electronic and optical properties of $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$ solid solution: Ab-initio LDA + U studies. *Ceram. Int.* 41 (2015) 10940-10948
- [93] G. Giovannetti, D. Puggioni, P. Barone, S. Picozzi, J.M. Rondinelli, M. Capone, Magnetoelectric coupling in the type-I multiferroic ScFeO_3 . *Phys. Rev. B* 94 (2016) 195116

- [94] W. Zhong, R. D. King-Smith, D. Vanderbilt, Giant LO-TO splittings in perovskite ferroelectrics. *Phys. Rev. Lett.* 72 (1994) 3618-3621
- [95] S.-J. Ahn, J.-H. Lee, Y. K. Jeong, E.-H. Na, Y. M. Koo, H. M. Jang, Artificially imposed hexagonal ferroelectricity in canted antiferromagnetic YFeO_3 epitaxial thin films. *Mater. Chem. Phys.* 138 (2013) 929-936
- [96] M.-A. Oak, J.-H. Lee, J. M. Jang, J. S. Goh, H. J. Choi, J. F. Scott, 4d-5p orbital mixing and asymmetric In 4d-O 2p hybridization in InMnO_3 : a new bonding mechanism for hexagonal ferroelectricity. *Phys. Rev. Lett.* 106 (2011) 047601
- [97] S. Liu, R. Wang, C. Wang, F. Wang, Y. Xu, K. Sun, X. Hao, Asymmetric covalence bonding between In 5s and O 2p states in ferroelectric InFeO_3 . *J. Phys. Chem. Sol.* 122 (2018) 1-7
- [98] S.-T. Zhang, Y. Zhang, M.-H. Lu C.-L. Du, Y.-F. Chen, Z.-G. Liu, Y.-Y. Zhu, N.-B. Ming, Substitution-induced phase transition and enhanced multiferroic properties of $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$. *Appl. Phys. Lett.* 88 (2006) 162901
- [99] S. J. E. Carlsson, M. Azuma, Y. Shimakawa, M. Takano, A. Hewat, J. P. Attfield, Neutron powder diffraction study of the crystal and magnetic structures of BiNiO_3 at low temperature. *J. Solid State Chem.* 181 (2008) 611
- [100] J. A. McLeod, Z. V. Pchelkina, L. D. Finkelstein, E. Z. Kurmaev, R. G. Wilks, A. Moewes, I. V. Solov'yev, A. A. Belik, E. Takayama-Muromachi, Electronic structure of BiMO_3 multiferroics and related oxides. *Phys. Rev. B* 81 (2010) 144103
- [101] S. Ishiwata, M. Azuma, M. Takano, Pressure-induced metal-insulator transition in BiNiO_3 . *Solid State Ionics* 172 (2004) 569
- [102] S. Ishiwata, M. Azuma, M. Hanawa, Y. Moritomo, Y. Ohishi, K. Kato, M. Takata, E. Nishibori, M. Sakata, I. Terasaki, M. Takano, Pressure/temperature/substitution-induced melting of A-site charge disproportionation in $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{NiO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.5$). *Phys. Rev. B* 72 (2005) 045104
- [103] M. Q. Cai, G. W. Yang, Y. L. Cao, W. H. Yu, L. L. Wang, Y. G. Wang, First-principles study of electronic and magnetic properties of BiNiO_3 . *Appl. Phys. Lett.* 90 (2007) 242911
- [104] M. Q. Cai, G. W. Yang, X. Tan, Y. L. Cao, L. L. Wang, W. Y. Hu, Y. G. Wang, First-principles study of pressure-induced metal-insulator transition in BiNiO_3 . *Appl. Phys. Lett.* 91 (2007) 101901
- [105] J. Kaczkowski, M. Pugaczowa-Michalska, A. Jezierski, Orthorhombic phase of $\text{La}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{NiO}_3$ studied by first principles. *Acta Phys. Pol. A* 133 (2018) 408-410
- [106] T. Hansen, Z. Hk. Müller-Buschbaum, Das erste erdalkalimetall-mercurato(II)-palladat(II,IV): $\text{Ba}_2\text{Hg}_3\text{Pd}_5^{2+}\text{Pd}_2^{4+}\text{O}_{14}$, *Anorg. Allg. Chem.* 616 (1992) 67-70

- [107] R.V. Panin, N.R. Khasanova, C. Bougerol, W. Schnelle, G. Van Tendeloo, E.V. Antipov, Ordering of Pd^{2+} and Pd^{4+} in the mixed-valent palladate $\text{K}\text{Pd}_2\text{O}_3$, *Inorg. Chem.* 49 (2010) 1295-1297
- [108] S.-J. Kim, S. Lemaux, G. Demazeau, J.-Y. Kim, J.-H. Choy, LaPdO_3 : the first PdIII oxide with the perovskite structure. *J. Am. Chem. Soc.* 123 (2001) 10413-10414

Opis pozostałych osiągnięć naukowo-badawczych

Referencje [P1-P22] odnoszą się do numeracji prac mojego współautorstwa, które zamieściłem w tabeli znajdującej się na końcu autoreferatu.

Działalność naukowa przed uzyskaniem stopnia doktora

Podczas studiów doktoranckich w latach 2006-2010 zajmowałem się wyznaczaniem struktury elektronowej wybranych układów półprzewodnikowych i metalicznych za pomocą teorii funkcjonału gęstości. Początkowo zajmowałem się tellurem bizmutu (Bi_2Te_3) [P1], a następnie półprzewodnikami azotkowymi i tlenkami [P2, P3, P5, P7, P10]. Byłem też współautorem trzech prac na temat różnych związków metalicznych [P4, P6, P8]. W szczególności byłem pomysłodawcą i głównym autorem pracy [P8]. Badałem również wpływ domieszek na strukturę elektronową półprzewodników o strukturze wurcytu (III-N i ZnO), które były tematem grantu promotorskiego nr N N202 288238. Do moich głównych zadań należało zbadanie wpływu metali IB, jako potencjalnych akceptorów w tlenku cynku (ZnO) oraz metali 3d w azotku aluminium (AlN) do potencjalnych zastosowań w spintronice. W drugim przypadku wykorzystałem metodę LDA+U. W odróżnieniu od większości wyników literaturowych parametr U liczyłem z pierwszych zasad w oparciu o teorię odpowiedzi liniowej [54]. Ponadto w pracy doktorskiej przedstawiłem wyniki obliczeń współdomieszkowania akceptorami IB układu ZnO:Mn i ich wpływu na magnetyzm. Osobnym tematem badań było wyjście poza przybliżenie lokalnej gęstości w obliczeniach struktury elektronowej materiałów z przerwą energetyczną. Oprócz wspomnianej metody LDA+U korzystałem również z funkcjonałów hybrydowych PBE0 i HSE oraz metody GW bazującej na kwantowej teorii wielu ciał, z którą zapoznałem się podczas miesięcznego pobytu w Jülich w grupie prof. Blügel. W pracy [P10] opublikowanej już po uzyskaniu stopnia doktora, ale zawierającej wyniki z doktoratu przedstawiłem wyniki obliczeń przerwy energetycznej dla wybranych półprzewodników o strukturze wurcytu w przybliżeniach DFT+U i hybrydowego HSE. Ponadto wykonałem obliczenia przerwy dla różnych wersji metody GW, w tym usamozgodnionej metody GW oraz U+G₀W₀. W rozprawie doktorskiej przedstawiłem również wyniki obliczeń właściwości

optycznych azotków za pomocą zależnej od czasu teorii funkcjonału gęstości. Wszystkie wyżej wymienione wyniki przedstawiłem w rozprawie doktorskiej pt. „Wpływ defektów na właściwości elektronowe i magnetyczne wybranych półprzewodników o strukturze wurcytu – obliczenia z pierwszych zasad”. Ponadto, część z nich została opublikowana w pracach [P2, P3, P7, P10].

Działalność naukowa po uzyskaniu stopnia doktora

Po uzyskaniu stopnia doktora początkowo zajmowałem się badaniem skuterydytów (współautor pracy [P9] i autor jednego posteru). Następnie w ramach współpracy z dr. Damianem Krychowskim i prof. Stanisławem Lipińskim zajmowałem się badaniem wpływu domieszek metali 3d na strukturę elektronową i właściwości magnetyczne grafenu i pasków grafenowych. Badania były prowadzone w ramach grantu dla młodych doktorów finansowanego z dotacji celowej MNiSW. Moje obliczenia DFT były punktem wyjścia do analizy efektu Kondo na paskach grafenowych z atomem kobaltu wykonanych przez dr. D. Krychowskiego i prof. S. Lipińskiego (praca opublikowana w Physical Review B [P13] została nagrodzona przez Dyrektora IFM PAN w 2015 roku). W ramach tej współpracy zajmowałem się również badaniem wpływu pola elektrycznego na paski grafenowe. Analiza ta znajduje się w pierwszej wersji pracy [P13] opublikowanej na arXiv:1307.5872v1. W ramach współpracy z grupą prof. Stefana Lisa z Zakładu Ziem Rzadkich Wydziału Chemii UAM badałem układy $\text{Ce}_{1-x}\text{Tb}_x\text{F}_3$ [P20] i YVO_4 [P22]. Byłem również wykonawcą w kierowanym przez prof. Andrzeja Jezierskiego grantie NCN DEC-2011/01/B/ST3/02212 dotyczącym wpływu domieszek metali 3d oraz ziem rzadkich na strukturę elektronową oraz właściwości magnetyczne i ferroelektryczne wybranych multiferroików. W ramach grantu zajmowałem się obliczeniami struktury elektronowej, właściwości magnetycznych i dynamiki sieci układów BiMO_3 , AB_2O_4 i $\text{M}_3\text{V}_2\text{O}_8$. Ponadto badałem wpływ domieszek na właściwości ferroelektryczne układów BiFeO_3 . Łącznie w ramach tego grantu byłem autorem i współautorem 17 publikacji. Natomiast temat właściwości ferroelektrycznych układów BiMO_3 jest kontynuowany w kierowanym przeze mnie grantie NCN o numerze DEC-2016/21/D/ST3/03444. Ponadto w grantie tym zajmuję się wpływem ciśnienia hydrostatycznego i chemicznego na wybrane właściwości tych materiałów. W ramach kierowanego przeze mnie grantu udało się zakupić pięć węzłów obliczeniowych z procesorami Intel Xeon E5. W semestrze letnim 2017/2018 prowadziłem wykład specjalistyczny dla doktorantów pt. „Korelacje elektronowe i modelowanie układów w skali atomowej”. Wygłosiłem też cztery referaty na trzech konferencjach międzynarodowych i jednej krajowej oraz byłem współautorem 28 posterów.

Recenzent (łącznie 15 recenzji) : Journal of Alloys and Compounds (x2), Computational Materials Science (x2), Journal of Materials Science, Computational Condensed Matter (x3), Acta Physica Polonica A, Applied Surface Science, Canadian Journal of Physics, Journal of Physics and Chemistry of Solids (x2), Vacuum (x2)

Wykaz publikacji, których byłem współautorem wraz z cytowaniami z Web of Science (WoS), Scopus i Google Scholar (Scholar)

Lp.			WoS	Scopus	Scholar
Przed doktoratem					
1	P1	J. Kaczkowski, A. Jezierski <i>First-principles of $X/\text{Bi}_2\text{Te}_3(0001)$ surface ($X = \text{Ag}, \text{Ni}, \text{Ti}$)</i> Materials Science – Poland 26 (2008) 939-945	4	3	6
2	P2	J. Kaczkowski, A. Jezierski <i>DFT+U calculations of transition metal doped AlN</i> Acta Physica Polonica A 116 (2009) 924-926	8	9	9
3	P3	J. Kaczkowski, A. Jezierski <i>Ab initio calculations of magnetic properties of wurtzite $\text{Al}_{0.9375}\text{TM}_{0.0625}\text{N}$ ($\text{TM} = \text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$)</i> Acta Physica Polonica A 115 (2009) 275-277	10	11	11
4	P4	M. Pugaczowa-Michalska, A. Jezierski, J. Dubowik, J. Kaczkowski <i>Electronic structure and magnetic properties of $\text{Ni}_2\text{MnGa}_{1-x}\text{Ge}_x$ and disordered Ni_2MnSn Heusler alloys</i> Acta Physica Polonica A 115 (2009) 241-243	4	4	4
5	P5	A. Jezierski, R. Szymczak, H. Szymczak, J. Kaczkowski <i>Electronic structure and magnetic properties of $\text{Co}_3\text{V}_2\text{O}_8$ compound</i> Acta Physica Polonica A 115 (2009) 238-240	1	2	2
6	P6	M. Hermanowicz, A. Jezierski, J. Kaczkowski, D. Kaczorowski <i>Electronic structure of ternary antimonides YbPdSb</i> Acta Physica Polonica A 115 (2009) 226-228	2	2	2
7	P7	O. Volnianska, P. Bogusławski, J. Kaczkowski, P. Jakubas, A. Jezierski, E. Kamińska <i>Theory of doping properties of Ag acceptors in ZnO</i> Physical Review B 80 (2009) 245212	57	62	68
8	P8	J. Kaczkowski, A. Jezierski <i>First-principle study on electronic and structural properties of newly discovered superconductors: CaIrSi_3 and CaPtSi_3</i> Journal of Alloys and Compounds 509 (2011) 6142-6145	9	10	9
Po doktoracie					
9	P9	R. Wawryk, Z. Hankie, A. Pietraszko, T. Cichorek, L. Kępiński, A. Jezierski, J. Kaczkowski, R. E. Baumbach, M. B. Maple <i>Filled skutterudite $\text{CeFe}_4\text{As}_{12}$: disclosure of a semiconducting state</i> Physical Review B 84 (2011) 165109	9	10	13
10	P10	J. Kaczkowski <i>Electronic structure of some wurtzite semiconductors: Hybrid functionals vs. Ab initio many body calculations</i> Acta Physica Polonica A 121 (2012) 1142-1144	10	10	14

11	P11	J. Kaczkowski, A. Jezierski <i>Electronic structure of the cubic perovskites BiMO₃ (M = Al, Ga, In, Sc)</i> Acta Physica Polonica A 124 (2013) 852-854	7	8	9
12	P12	A. Jezierski, J. Kaczkowski, T. Cichorek <i>Electronic structure and magnetic properties of La_{1-x}Ce_xPb₃ and La_{1-x}Pr_xPb₃ alloys</i> Acta Physica Polonica A 125 (2014) 111-114	0	0	0
13	P13	D. Krychowski, J. Kaczkowski, S. Lipiński <i>Kondo effect of a cobalt adatom on a zigzag graphene nanoribbon</i> Physical Review B 89 (2014) 035424	10	12	14
14	P14	J. Kaczkowski, A. Jezierski <i>Electronic structure of Zn₃V₂O₈ and Mg₃V₂O₈</i> Ferroelectrics 461 (2014) 92-98	2	2	3
15	P15	M. Pugaczowa-Michalska, J. Kaczkowski, A. Jezierski <i>Electronic and magnetic properties of BiFeO₃:Gd³⁺</i> Ferroelectrics 461 (2014) 85-91	3	3	4
16	P16	A. Jezierski, J. Kaczkowski, R. Szymczak, H. Szymczak <i>Electronic structure and magnetic properties of (Co_{1-x}TM_x)₃V₂O₈ (TM = Mn, Mg, and Zn) compounds</i> Ferroelectrics 461 (2014) 76-84	2	2	2
17	H1	J. Kaczkowski <i>Electronic structure and lattice dynamics of orthorhombic BiGaO₃</i> Journal of Alloys and Compounds 613 (2014) 175-180	4	4	6
18	P17	A. Jezierski, J. Kaczkowski <i>Electronic structure and thermodynamic properties of Cu₃V₂O₈ compound</i> Phase Transitions 88 (2015) 970-978	2	2	4
19	P18	M. Pugaczowa-Michalska, J. Kaczkowski <i>Bonding analysis of BiFeO₃ substituted by Gd³⁺</i> Acta Physica Polonica A 127 (2015) 362-364	1	1	2
20	H2	J. Kaczkowski, M. Pugaczowa-Michalska, A. Jezierski <i>Electronic structure of BiFeO₃ in different crystal phases</i> Acta Physica Polonica A 127 (2015) 266-268	2	2	3
21	P19	A. Jezierski, J. Kaczkowski, A. Szytuła <i>Electronic structure and thermodynamic properties of RNi₅Sn (R = La, Ce, Pr, Nd)</i> Acta Physica Polonica A 127 (2015) 257-259	1	1	1
22	P20	A. Shyichuk, M. Runowski, S. Lis, J. Kaczkowski, A. Jezierski <i>Semiempirical and DFT computations of the influence of Tb(III) dopant on unit cell dimensions of cerium(III) fluoride</i> Journal of Computational Chemistry 36 (2015) 193-199	1	1	3

23	H3	M. Pugaczowa-Michalska, J. Kaczkowski <i>First-principles study of structural, electronic, and ferroelectric properties of rare-earth-doped BiFeO₃</i> Journal of Materials Science 50 (2015) 6227-6235	12	13	15
24	P21	A. Jezierski, J. Kaczkowski <i>Ab-initio study of electronic structure and thermodynamic properties of aurates BaAu₂O₄ and SrAu₂O₄</i> Solid State Communications 229 (2016) 10-15	1	1	1
25	P22	M. Werwiński, J. Kaczkowski, P. Leśniak, W. L. Malinowski, A. Szajek, A. Szczeszak, S. Lis <i>Ab initio study of pressure-induced phase transition, band gaps and X-ray photoemission valence band spectra of YVO₄</i> Computational Materials Science 117 (2016) 98-102	2	1	1
26	H4	J. Kaczkowski <i>Electronic structure and lattice dynamics of rhombohedral BiAlO₃ from first-principles</i> Materials Chemistry and Physics 177 (2016) 405-412	5	5	5
27	P23	A. Jezierski, J. Kaczkowski <i>Electronic structure and thermodynamic properties of platinum-lead oxides PbPt₂O₄ and Pb₂PtO₄ by ab initio methods</i> Phase Transitions 89 (2016) 1090-1102	1	1	1
28	H5	J. Kaczkowski <i>Electronic structure, ferroelectric properties, and phase stability of BiGaO₃ under high pressure from first principles</i> Journal of Materials Science 51 (2016) 9761-9770	1	1	1
29	H6	M. Pugaczowa-Michalska, J. Kaczkowski <i>DFT+U studies of triclinic phase of BiNiO₃ and La-substituted BiNiO₃</i> Computational Materials Science 126 (2017) 407-417	2	2	2
30	H7	J. Kaczkowski, A. Jezierski <i>Effect of chemical and hydrostatic pressure on electronic structure of BiPd₂O₄: a first-principles study</i> Journal of Alloys and Compounds 726 (2017) 737-750	1	1	1
31	P24	J. Kaczkowski, M. Pugaczowa-Michalska, A. Jezierski <i>Orthorhombic phase of La_{0.5}Bi_{0.5}NiO₃ studied by first principles</i> Acta Physica Polonica A 133 (2018) 408-410	0	0	0
32	H8	J. Kaczkowski <i>First principles study of phase stability and ferroelectric properties of Bi_{1-x}RE_xFeO₃ (RE = Y, La) solid solutions</i> Computational Materials Science 152 (2018) 183-191	0	1	1
			174	187	217