

Wydział Fizyki Politechniki Warszawskiej
ul. Koszykowa 75, 00-662 Warszawa

za pośrednictwem:

Rady Doskonałości Naukowej

pl. Defilad 1

00-901 Warszawa

(Pałac Kultury i Nauki, p. XXIV, pok. 2401)

dr inż. Marek Maciaszek
Wydział Fizyki Politechniki Warszawskiej

Wniosek

z dnia 26 maja 2026 r.

o przeprowadzenie postępowania w sprawie nadania stopnia doktora
habilitowanego w dziedzinie nauk ścisłych i przyrodniczych
w dyscyplinie nauki fizyczne

Określenie osiągnięcia naukowego będącego podstawą ubiegania się o nadanie stopnia doktora habilitowanego: cykl siedmiu publikacji pt. „Modelowanie ab initio centrów barwnych w materiałach szerokoprzerwowych o potencjalnym zastosowaniu w technologiach kwantowych”.

Wniosuję – na podstawie art. 221 ust. 10 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce – aby komisja habilitacyjna podejmowała uchwałę w sprawie nadania stopnia doktora habilitowanego w głosowaniu ~~tajnym~~/jawnym^{*1}.

Zostałem poinformowany, że:

Administratorem w odniesieniu do danych osobowych pozyskanych w ramach postępowania w sprawie nadania stopnia doktora habilitowanego jest Przewodniczący Rady Doskonałości Naukowej z siedzibą w Warszawie (pl. Defilad 1, XXIV piętro, 00-901 Warszawa).

Kontakt za pośrednictwem e-mail: kancelaria@rdn.gov.pl, tel. 22 656 60 98 lub w siedzibie organu.

Dane osobowe będą przetwarzane w oparciu o przesłankę wskazaną w art. 6 ust. 1 lit. c) Rozporządzenia UE 2016/679 z dnia 27 kwietnia 2016 r. w związku z art. 220 - 221 oraz art. 232 – 240 ustawy z dnia 20 lipca 2018 roku - Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce, w celu przeprowadzenie postępowania o nadanie stopnia doktora habilitowanego oraz realizacji praw i obowiązków oraz środków odwoławczych przewidzianych w tym postępowaniu.

Szczegółowa informacja na temat przetwarzania danych osobowych w postępowaniu dostępna jest na stronie www.rdn.gov.pl/klauzula-informacyjna-rodo.html

.....
(podpis wnioskodawcy)

¹ * Niepotrzebne skreślić.

Załączniki:

1. Dane wnioskodawcy (w języku polskim i angielskim),
2. Autoreferat (w języku polskim i angielskim),
3. Wykaz osiągnięć (w języku polskim i angielskim),
4. Kopia dyplomu doktorskiego,
5. Publikacje tworzące cykl habilitacyjny (na nośniku elektronicznym),
6. Oświadczenia współautorów (na nośniku elektronicznym),
7. Umowa o pracę w FTMC (skan na nośniku elektronicznym).

Autoreferat

1. Imię i nazwisko.

Marek Maciaszek

2. Posiadane dyplomy, stopnie naukowe lub artystyczne – z podaniem podmiotu nadającego stopień, roku ich uzyskania oraz tytułu rozprawy doktorskiej.

Inżynier, fizyka techniczna, Wydział Fizyki PW, 2011

Magister inżynier, fizyka techniczna, Wydział Fizyki PW, 2012

Doktor, nauki fizyczne, Wydział Fizyki PW, 2017

Tytuł rozprawy: „Modelowanie efektu metatrwałego fotoprzewodnictwa w półprzewodnikach z rodziny Cu(In,Ga)Se₂” (promotor: prof. dr hab. Rajmund Bacewicz, promotor pomocniczy: dr inż. Paweł Zabierowski).

Rozprawa została wyróżniona.

Data nadania stopnia: 29.06.2017 r.

3. Informacja o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych lub artystycznych.

Od 20.10.2015 r. – Politechnika Warszawska, od 01.03.2019 r. na stanowisku adiunkta,

05.07.2021–30.06.2023 – Center for Physical Sciences and Technology (Fizinių ir technologijos mokslų centras, FTMC) w Wilnie na stanowisku starszego pracownika naukowego (senior researcher).

4. Omówienie osiągnięć, o których mowa w art. 219 ust. 1 pkt. 2 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 2021 r. poz. 478 z późn. zm.). Omówienie to winno dotyczyć merytorycznego ujęcia przedmiotowych osiągnięć, jak i w sposób precyzyjny określać indywidualny wkład w ich powstanie, w przypadku, gdy dane osiągnięcie jest dziełem współautorskim, z uwzględnieniem możliwości wskazywania dorobku z okresu całej kariery zawodowej.

4.1 Tytuł osiągnięcia

Modelowanie ab initio centrów barwnych w materiałach szerokoprzerwowych o potencjalnym zastosowaniu w technologiach kwantowych

4.2 Cykl publikacji

[H1] M. Mackoīt-Sinkevičienė, M. Maciaszek, C. G. Van de Walle, A. Alkauskas: “Carbon dimer defect as a source of the 4.1 eV luminescence in hexagonal boron nitride”. *Appl. Phys. Lett.* **115**, 212101 (2019).

Doi: 10.1063/1.5124153

Liczba cytowań wg Scopus: 147 (143 bez autocytowań)

IF(2019)=3,597; MNISW=100

[H2] M. Maciaszek, L. Razinkovas: “Blue Quantum Emitter in Hexagonal Boron Nitride and a Carbon Chain Tetramer: a First-Principles Study”. *ACS Appl. Nano Mater.* **7**, 18979 (2024).

Doi: 10.1021/acsanm.4c02722

Liczba cytowań: wg Scopus: 20 (19 bez autocytowań)

IF(2024)=5,5; MNISW=20

[H3] M. Maciaszek, L. Razinkovas, A. Alkauskas: “Thermodynamics of carbon point defects in hexagonal boron nitride”. *Phys. Rev. Mater.* **6**, 014005 (2022).

Doi: 10.1103/PhysRevMaterials.6.014005

Liczba cytowań: wg Scopus: 65 (61 bez autocytowań)

IF(2022)=3,4; MNISW=70

[H4] M. Maciaszek, B. Baur: “ $C_B V_B$ - nH complexes as prevalent defects in metal-organic vapor-phase epitaxy-grown hexagonal boron nitride”. *Npj 2D Mater. Appl.* **10**, 39 (2026).

Doi: 10.1038/s41699-026-00675-4

Liczba cytowań: wg Scopus: 1 (0 bez autocytowań)

IF(2024)=8,8 (brak bardziej aktualnej wartości); MNISW=100

[H5] M. Maciaszek: “Substitutional Oxygen as the Origin of the 3.5 eV Luminescence in Hexagonal Boron Nitride”. *J. Phys. Chem. C* **130**, 5701 (2026).

Doi: 10.1021/acs.jpcc.6c01262

Liczba cytowań: wg Scopus: 0

IF(2024)=3,2 (brak bardziej aktualnej wartości); MNISW=140

[H6] L. Razinkovas, M. Maciaszek, F. Reinhard, M. W. Doherty, A. Alkauskas: “Photoionization of negatively charged NV centers in diamond: Theory and *ab initio* calculations”. *Phys. Rev. B* **104**, 235301 (2021).

Doi: 10.1103/PhysRevB.104.235301

Liczba cytowań: wg Scopus: 45 (44 bez autocytowań)

IF(2021)=3,908; MNISW=140

[H7] M. Maciaszek, V. Žalandauskas, R. Silkinis, A. Alkauskas, L. Razinkovas: „The application of the SCAN density functional to color centers in diamond”. J. Chem. Phys. **159**, 084708 (2023).

Doi: 10.1063/5.0154319

Liczba cytowań: wg Scopus: 21 (18 bez autocytowań)

IF(2023)=3,1; MNISW=100

Wartości liczby cytowań podaję na podstawie bazy Scopus (stan na 23.05.2026 r.). Wartość IF podaję odpowiednią dla roku wydania artykułu. Ilość punktów MNISW podaję zgodnie z obowiązującym obecnie wykazem (czyli z 2024 r.).

W pracy [H1] autorzy wymienieni na pierwszym i drugim miejscu listy autorów (Mažena Mackoit-Sinkevičienė i Marek Maciaszek) mają równy wkład, co zaznaczono w treści pracy („M. Mackoit- Sinkevičienė and M. Maciaszek contributed equally to this work.”).

Łączna liczba cytowań prac przedstawionych jako osiągnięcie: 299 (285 bez autocytowań).

Mój wkład w publikacje tworzące osiągnięcie habilitacyjne:

[H1]: Wykonanie zdecydowanej większości obliczeń (energia tworzenia, energie przejść pomiędzy stanami ładunkowymi, struktura elektronowa, E_{ZPL} , sprzężenie elektron-fonon i czynnik Huanga-Rhys), analiza wyników obliczeń oraz udział w przygotowaniu manuskryptu pracy.

[H2]: Stworzenie pomysłu i planu badań, przeprowadzenie zdecydowanej większości obliczeń (energia tworzenia, energie przejść pomiędzy stanami ładunkowymi, struktura elektronowa, E_{ZPL} , promienisty czas życia, sprzężenie elektron-fonon i czynnik Huanga-Rhys), analiza i dyskusja wyników oraz przygotowanie manuskryptu.

[H3]: Stworzenie pierwotnego pomysłu pracy, współtworzenie jej planu, wykonanie zdecydowanej większości obliczeń (wszystkie za wyjątkiem energii superkomórek dla jednego podzbioru analizowanych defektów, tj. węgiel+defekt podstawieniowy) oraz przygotowanie pierwszej wersji manuskryptu.

[H4]: Stworzenie pomysłu i planu pracy, wykonanie większości obliczeń (właściwości optyczne, druga wersja obliczeń energii tworzenia, energie wiązania), dyskusja wyników i przygotowanie manuskryptu pracy. Drugi autor wykonał swoją część pracy w ramach pracy magisterskiej, której byłem opiekunem.

[H5]: Praca samodzielna.

[H6]: Wykonanie części obliczeń (energie rozpatrywanych stanów i energie progowe na procesy fotojonizacji), zbadanie problemu pola lokalnego i udział w redakcji manuskryptu.

[H7]: Wykonanie części obliczeń (energie tworzenia defektów, energie przejść pomiędzy stanami ładunkowymi, potencjały jonizacji i powinowactwa elektronowe), analiza i dyskusja otrzymanych wyników oraz napisanie części manuskryptu.

W pracach [H1], [H2], [H3], [H4], [H5] i [H7] pełniłem rolę autora korespondującego.

Załączam oświadczenia wszystkich współautorów prac [H1]-[H7] za wyjątkiem Audriusa Alkauskasa. Prof. Audrius Alkauskas zmarł 14.05.2023 r.

4.3 Wprowadzenie

Choć technologia bezpiecznej komunikacji oparta o kwantową dystrybucję klucza staje się dostępna na rynku, eksplozja zastosowań technologii kwantowych jest przypuszczalnie dopiero przed nami. Wydaje się, że wydobycie z nich pełni potencjału mogłoby przynieść społeczeństwu korzyści trudne do przecenienia, technologie kwantowe to bowiem nie tylko bezpieczna komunikacja czy niezwykle dokładne pomiary, ale też możliwość relatywnie łatwego symulowania układów kwantowych, skąd już niedaleka droga do nowych materiałów, leków, metod przetwarzania energii czy biotechnologicznych innowacji. Przebycie szlaku od teoretycznej koncepcji do niezawodnego urządzenia wymaga jednak pokonania wielu technologicznych przeszkód, wśród których wymienić można osiągnięcie wystarczająco długiego czasu koherencji, wydajną korekcję błędów czy też opracowanie algorytmów wyrażających rozwiązywany problem w języku świata kwantowego. Jakkolwiek fakt stwierdzenia kwantowej przewagi jedynie w odniesieniu do kilku wyidealizowanych problemów sugeruje, że nauka jest wciąż bliżej początku niż końca tej drogi, jednak entuzjazm środowiska badawczego, jak również ilość środków inwestowanych w rozwój technologii kwantowych, pozwalają mieć nadzieję na szybki postęp.

Nośnikami informacji w komunikacji kwantowej, sieciach kwantowych czy fotonicznych układach do obliczeń kwantowych są pojedyncze fotony. W prostych protokołach dystrybucji klucza można wykorzystywać osłabione impulsy laserowe, jednak skalowalne sieci kwantowe czy fotoniczne obliczenia kwantowe stawiają znacznie ostrzejsze wymagania wobec źródeł, konieczne jest więc znalezienie lub wytworzenie wydajnych i niezawodnych emiterów pojedynczych fotonów (SPE) [1, 2]. Charakterystyczną cechą SPE jest antygrupowanie fotonów (photon antibunching) polegające na niewielkim (tzn. mniejszym niż przewiduje rozkład Poissona) rozrzucie odstępów czasu między kolejnymi emisjami. Wymagania wobec wysokojakościowego SPE stawiane przez technologie kwantowe to przede wszystkim fotostabilność (czyli niezawodność: źródło nie znika i nie mruga), wysoka jasność (wyrażona liczbą fotonów na jednostkę czasu) i związana z nią szybkość emisji, wysoka czystość pojedynczego fotonu (mierzona wartością funkcji autokorelacji $g^{(2)}(0)$) oraz nierozróżnialność emitowanych fotonów (identyczność fotonów poprzez pomiar interferencji metodą Hong-Ou-Mandela) [2]. Istnieje kilka fizycznych realizacji SPE, wśród nich wymienić należy zimne atomy czy fluorescencję parametryczną, do najbardziej obiecujących należą jednak SPE bazujące na ciałach stałych. Ich potencjał wynika z wysokiej intensywności,

wysokiej czystości pojedynczego fotonu, możliwości działania w temperaturze pokojowej oraz łatwości integracji z układami fonicznymi – należy jednak zaznaczyć, że nie wszystkie wymienione zalety dotyczą wszystkich emiterów w ciałach stałych. Ponadto, w przypadku niektórych centrów barwnych, zwłaszcza centrów spinowych takich jak NV w diamencie, dodatkową zaletą jest możliwość powiązania emisji pojedynczego fotonu z lokalnym stanem spinowym defektu, co tworzy interfejs między lokalnym kubitem lub pamięcią kwantową a kanałem optycznym [1].

Pomijając testowe i bardziej nietypowe koncepcje, SPE oparte na ciałach stałych można podzielić na dwie grupy: kropki kwantowe oraz centra barwne będące defektami punktowymi [2]. Emitery w postaci kropek kwantowych opartych na arsenkach cechują się wysoką jasnością ($\sim 10^7 \text{ s}^{-1}$), krótkim czasem życia ($\sim 1 \text{ ns}$) i bardzo wysoką czystością pojedynczych fotonów (ponad 99%), jednak wymagają chłodzenia do temperatur helowych. Mniej zaawansowane technologicznie kropki bazujące na azotkach działają nawet w temperaturze pokojowej, jednak jakość emisji w ich przypadku jest wyraźnie niższa.

Emisję pojedynczych fotonów z centrów barwnych zaobserwowano w wielu materiałach, m. in. w azotkach (AlN, GaN, Si_3N_4), dichalkogenkach metali przejściowych, tlenku cynku czy krzemie, jednak najbardziej intensywną uwagę środowiska badawczego przyciągają SPE w trzech materiałach: w diamencie, w węgliku krzemu (SiC) oraz w heksagonalnym azotku boru (hBN).

Najlepiej poznanym SPE, a być może nawet najlepiej poznanym defektem w ciałach stałych jest centrum NV (azot-wakans) w diamencie, duże zainteresowanie przyciągają również centra G4V (czyli SiV, GeV, SnV i PbV). SPE w diamencie cechują się wysoką jasnością, krótkim czasem życia oraz niezwykle wąską linią spektralną (ograniczoną jedynie czasem życia, co jest nieprzekraczalnym limitem wynikającym z zasady nieoznaczoności) oraz możliwością pracy w temperaturze pokojowej. Ze względu na niezerowy spin w stanie podstawowym, centra NV odgrywają rolę w technologiach kwantowych nie tylko jako SPE, ale także jako kubity; urządzenia obliczeniowe oparte na centrach NV stają się dostępne na rynku (Quantum Brilliance).

Dwa najważniejsze SPE w SiC to wakans krzemowy V_{Si} oraz diwakans $V_{\text{Si}}V_{\text{C}}$, aktywne w zakresie podczerwieni [3]. Podstawowe charakterystyki optyczne SPE w SiC są zbliżone do centrów w diamencie, jednak ich szczególnym atutem jest dłuższy czas koherencji (nawet 20 ms). Należy zauważyć, że technologia wytwarzania SiC jest dobrze opanowana, a próbki SiC są łatwe do integracji z układami scalonymi, dlatego SPE w SiC są szczególnie obiecujące z punktu widzenia produkcji wielkoskalowej.

Ostatnim wiodącym materiałem wśród platform dla SPE jest heksagonalny azotek boru. Jego szczególne atuty to (i) bardzo wysoka jasność emiterów obserwowana nawet w temperaturze pokojowej oraz (ii) warstwowy charakter materiału, umożliwiający łatwą integrację z wnękami rezonansowymi i falowodami.

4.4 SPE i centra barwne w hBN oraz centra NV w diamencie – zarys aktualnego stanu wiedzy

hBN to materiał o strukturze warstwowej: w obrębie warstwy o strukturze plastra miodu atomy azotu i boru połączone są silnymi wiązaniami sp^2 , zaś warstwy połączone są słabymi wiązaniami van der Waalsa. Azotek boru wykazuje polimorfizm oraz politypię, zaś odmiana heksagonalna cechująca się ułożeniem warstw typu AA' jest w standardowych warunkach najbardziej stabilna. Szeroka przerwa energetyczna ($\sim 5,9$ eV) czyni hBN środowiskiem dla defektów aktywnych optycznie w szerokim zakresie spektralnym – od podczerwieni do ultrafioletu.

SPE obserwowane w hBN dzielone są na cztery grupy [4]:

- wakanse borowe (emisja ok. 1,55 eV),
- emitery czerwono-żółte (linia zerofononowa (ZPL) między 1,6 a 2,2 eV),
- emitery niebieskie, zwane centrami B (energia ZPL równa 2,85 eV),
- emiter ultrafioletowy (energia ZPL równa 4,08 eV).

Wakans borowy jest jedynym emiterym, którego struktura atomowa nie budzi wątpliwości. Widmo emisyjne wakanu borowego to szerokie pasmo, którego centrum znajduje się w okolicy 1,55 eV. Ze względu na silne sprzężenie elektron-fonon, ZPL nie jest widoczna w widmie optycznym, jednak dzięki wzmocnieniu z udziałem wnęk udało się ustalić jej energię na 1,60 eV [5]. Jest to również pierwszy defekt w hBN o charakterze centrum spinowego, którego stanem można manipulować optycznie [6]. Poza emiterymi niebieskimi (centra B), jest to jedyny emiter, który można wytwarzać w żądanych miejscach.

Emitery czerwono-żółte to przypuszczalnie najistotniejsze technologicznie SPE w hBN, są też pierwszymi, dla których potwierdzono emisję pojedynczych fotonów [7]. Mimo intensywnych badań, pytanie o ich identyfikację pozostaje otwarte [8]. Stwierdzono, że intensywność emisji w zakresie czerwono-żółtym zależy od zawartości węgla, co sugeruje ich związek z defektami węglowymi [9]. Zaproponowano liczne identyfikacje, w tym $C_N V_B$ [9], $C_B V_N$ [10], $C_2 C_N$ i $C_2 C_B$ [11–13], pojedyncze defekty podstawieniowe C_B i C_N [13] oraz kompleksy $C_B-V_B O_N$ [14], jednak do tej pory problem pozostaje nierozstrzygnięty. Istnieją przesłanki sugerujące wkład defektów niezwiązanych z węglem do emisji w tym zakresie, a jako potencjalne źródła wskazano wiszące wiązania [15] i kompleksy $V_B O_N$ [16]. Energie linii zerofononowych emiterym czerwono-żółtych wykazują spory rozrzut, co sugeruje, że więcej niż jedno źródło odpowiada ze emisje z tym zakresie; w pracy [17] na podstawie statystycznej analizy widm ponad 10 000 emiterym czerwono-żółtych zasugerowano ich podział na aż 11 podgrup różniących się źródłem.

Emiter niebieski o energii ZPL równej 2,85 eV został zaobserwowany po raz pierwszy w 2019 roku [18]. Emiter niebieski nie powstaje w procesie wzrostu, ale może być wytworzony przez naświetlanie wiązką elektronów [19]. Jego wytwarzanie jest szczególnie wydajne w próbkach o dużej zawartości węgla [20]. Emiter niebieski cechuje się bardzo jasną emisją, krótkim

czasem życia stanu wzbudzonego i doskonałą fotostabilnością. W wyniku wygrzewania w 1000 °C emitery niebieskie znikają, a w ich miejsce powstają inne, o energiach ZPL wykazujących rozrzut $\pm 0,3$ eV wokół pierwotnej ZPL, 2,85 eV [21]. Jako defekt odpowiedzialny za niebieską emisję zaproponowano azot międzywęzłowy [22].

Emisja o ZPL 4,08 eV jest znana od dawna, a pierwszy jej model (C_N) zaproponował już Katzir, Zunger i inni w 1975 roku [23]. Emisję pojedynczych fotonów z centrum o ZPL 4,08 eV zademonstrowano po raz pierwszy w 2016 [24]. Studia eksperymentalne wykazały związek między koncentracją emitery UV a zawartością węgla w próbce [25, 26], jednak w momencie rozpoczynania opisywanych tu prac badawczych, identyfikacja emitery UV nie była ustalona.

Oprócz wymienionych wyżej emiterów, w hBN występują także liczne centra barwne o silniejszym sprzężeniu z siecią. Liczne studia eksperymentalne badały widmo PL próbek hBN wytwarzanych w różnych warunkach [27–29]. W odniesieniu do przedstawionej pracy, znaczenie mają dwa z nich:

- pasma 1,90 oraz 2,24 eV o dużej szerokości (FWHM odpowiednio 0,45 i 0,35 eV) występujące w próbkach otrzymanych metodą MOVPE,
- pasmo 3,5 eV (FWHM 0,70 eV) występujący w próbkach o wysokiej zawartości tlenu.

Badania nad emiterami w diamencie są znacznie bardziej zaawansowane. Poniżej podsumuję podstawowe właściwości centrum NV, które było głównym obiektem badań w ramach poświęconej diamentowi części przedstawionego cyklu publikacji.

Centrum NV w diamencie może działać jako SPE, jednak jego szczególne znaczenie dla technologii kwantowych wynika z możliwości optycznej kontroli stanu spinowego [2, 30]. Dzięki temu centrum NV może pełnić rolę interfejsu spin–foton: lokalny spin działa jako kubit lub pamięć kwantowa, a emisja optyczna umożliwia jego odczyt, manipulację oraz generowanie splątania między odległymi centrami z wykorzystaniem fotonów jako pośredników. Jednocześnie NV nie jest idealnym SPE dla wszystkich zastosowań: emituje poza pasmem telekomunikacyjnym, istotna część emisji trafia do pasma fononowego (niski czynnik Debye’a-Wallera), a energia ZPL jest wrażliwa na lokalne naprężenia i pola. Ta ostatnia cecha wynika z dość niskiej symetrii centrum i braku środka inwersji, co skutkuje istotnym efektem Starka już w pierwszym rzędzie rachunku zaburzeń. Dlatego też w roli SPE centrum NV ma wielu silnych konkurentów, natomiast pozostaje jednym z najważniejszych centrów spinowo-optycznych w ciele stałym.

Centrum NV (kompleks azot-wakans) może występować w czterech stanach ładunkowych, od +1 do -2, wśród nich najistotniejsze z punktu widzenia zastosowań (i najlepiej przebadane) są stany 0 (neutralny) i -1 (ujemny). W stanie ujemnym stany zlokalizowane w przerwie energetycznej obsadzone są czterema elektronami. Stan podstawowy to tryplet 3A_2 , natomiast stany wzbudzone to trypletowy 3E i dwa singletowe: 1E i 1A_1 . Kluczowym elementem procesu inicjalizacji stanu spinowego jest wzbudzenie ze stanu podstawowego do wzbudzonego 3E , energia ZPL przejścia $^3E \leftrightarrow ^3A_2$ wynosi 1,945 eV. Obecnie panuje szeroki konsensus co do poprawności tego modelu, jednak jego ustalenie wymagało długich badań i weryfikacji licznych konkurencyjnych hipotez [30–32].

Jednym z istotniejszych kierunków w dziedzinie centrów NV jest badanie ich fotodynamiki, którego celem jest ustalenie szybkości przejść pomiędzy możliwymi stanami w funkcji energii i intensywności pobudzenia; jest to kluczowe dla precyzyjnego adresowania stanów elektronowych i spinowych. Okazuje się, że fotodynamika centrów NV to wysoce nietrywialny problem badawczy, a ustalenie widm czy kinetyk każdego z możliwych procesów staje się dużym projektem badawczym [33–36]. Odnosnie procesów fotojonizacji, w chwili rozpoczęcia prac opisanych w autoreferacie istniały pewne wyniki eksperymentalne i teoretyczne [37, 38], tworzące fragmentaryczny obraz możliwych procesów, brakowało jednak nie tylko jego licznych elementów, ale też całościowego modelu, ujmującego nie tylko wszystkie możliwe procesy fotojonizacji, ale też zjawiska konkurencyjne, jak emisja wymuszona i absorpcja wewnątrzdefektowa.

4.5 Cel badań i zastosowane metody

Mimo licznych zalet, możliwości stosowania centrów barwnych w roli elementów czynnych w technologiach kwantowych pozostają ograniczone, a do najistotniejszych czynników obniżających ich obecny potencjał aplikacyjny należą trudności w ich kontroli. Dotyczy to **kontroli ich powstawania, kontroli stanu ładunkowego oraz kontroli nad zachodzącymi procesami optycznymi**. Emitery wielu rodzajów powstają w sposób przypadkowy (stochastyczny) w losowych miejscach próbki, co w oczywisty sposób utrudnia ich wykorzystanie. Ponadto, ich niezawodność obniża gaśnięcie czy mruganie spowodowane zmianą stanu ładunkowego. Wreszcie, obserwowana jasność emitera zależy często w nietrywialny sposób od energii pobudzenia czy temperatury, zaś samo pobudzenie optyczne może uruchamiać wiele procesów, nie tylko absorpcję wewnątrzdefektową, ale też fotojonizację czy emisję wymuszoną.

W przypadku hBN, najistotniejszym problemem utrudniającym kontrolę emiterów jest niejasna **identyfikacja strukturalna wielu SPE**. Ustalenie struktury atomowej emiterów byłoby istotnym krokiem naprzód, zarówno z punktu widzenia kontroli ich powstawania, jak i zrozumienia ich właściwości optycznych. Po pierwsze, znajomość struktury ułatwia optymalizację wytwarzania emiterów. Dla znanego defektu możliwe jest wyznaczenie jego energii tworzenia, co pozwala określić równowagową koncentrację defektu oraz warunki (temperatura, dostępność domieszek, potencjały chemiczne w trakcie wzrostu) sprzyjające jego powstawaniu. Jeśli zaś wysoka energia tworzenia wyklucza równowagowe powstawanie emitera w pożądanej ilości, znajomość jego struktury umożliwia optymalizację metod wytwarzania nierównowagowego (rodzaj próbki oraz metoda: napromieniowanie, implantacja, wygrzewanie itp.). Po drugie, znajomość struktury atomowej umożliwia wyznaczenie struktury elektronowej, która pozwala zrozumieć właściwości optyczne i magnetyczne, a nawet przewidzieć te, które jeszcze nie zostały zaobserwowane. Pierwszym krokiem w kierunku lepszego panowania nad emiterami w hBN musi być więc ich **identyfikacja strukturalna**.

Kontrola emiterów wymaga jednak także dobrego rozumienia samego materiału, a w szczególności – krajobrazu defektowego, determinującego otoczenie chemiczne,

strukturalne czy ładunkowe, w jakim powstają i funkcjonują emiterzy. Zarówno wśród SPE o znanej strukturze, jak i wśród zaproponowanych modeli SPE o nieustalonej identyfikacji, istotną część stanowią nie pojedyncze defekty, ale ich kompleksy. Prawdopodobieństwo powstawania kompleksów zależy zaś od dostępności defektów składowych, energii wiązania kompleksu oraz możliwych mechanizmów transportu (np. dyfuzja). Obecność innych defektów może więc istotnie wpływać na mechanizmy powstawania SPE. Inne defekty mogą też wpływać na położenie poziomu Fermiego lub uczestniczyć w transferze ładunku do emitera lub z emitera. Wreszcie inne defekty, jeśli wykazują aktywność optyczną, mogą zdominować emisję, „zagłuszając” sygnał od emitera kwantowego. Konieczne jest więc nie tylko rozumienie emitera, ale też ośrodka, w jakim on działa. O ile właściwości idealnego materiału są zwykle znane, o tyle **wiedza na temat otoczenia defektowego emiterów jest wciąż niepełna**, a dotyczy to w szczególności hBN, wciąż słabiej poznanego i przypuszczalnie silniej zdefektowanego niż diament.

Kontrola nad emisją optyczną wymaga panowania nad stanem ładunkowym defektu, znajomości struktury energetycznej jego stanów oraz rozumienia fotodynamiki przejść pomiędzy nimi. Znajomość energii przejść pomiędzy stanami ładunkowymi umożliwia określenie zakresu położenia poziomu Fermiego, w którym pożądany stan ładunkowy jest stabilny. Należy pamiętać, że w materiałach szerokoprzerwowych stan ładunkowy jest często określony raczej oddziaływaniem z sąsiednimi defektami niż położeniem poziomu Fermiego [39], co znów uzasadnia konieczność poznania krajobrazu defektowego. Energie przejść jednak nie tylko określają zakres położenia poziomu Fermiego, ale także determinują energie progowe procesów fotojonizacji, a więc zmian stanu ładunkowego pod wpływem światła. Oddziaływanie ze światłem może ponadto powodować inne procesy, niezwiązane ze zmianą stanu ładunkowego, takie jak przejścia absorpcyjne między dozwolonymi stanami defektu czy emisja wymuszona. Szczególnie dobrze widać to na przykładzie centrum NV w diamencie. Jego dość złożona struktura elektronowa jest z jednej strony źródłem niezwykłego potencjału jako centrum spinowo-optycznego, z drugiej zaś prowadzi do często niepożądanego nakładania się wielu procesów w danym zakresie energii pobudzenia. Dla skutecznego adresowania stanów elektronowych i spinowych centrum NV cenna byłaby znajomość zakresów energii, w których różne procesy są aktywne, a jeszcze cenniejsza – znajomość spektralnych zależności przekrojów czynnych, umożliwiającą określenie szybkości tych procesów w funkcji energii pobudzenia. Określenie charakterystyk **fotojonizacji centrów NV oraz procesów aktywnych w podobnym zakresie spektralnym** stanowiłoby zatem krok w kierunku **pełniejszego obrazu fotodynamiki tego centrum**, a zarazem – **doskonalszej kontroli nad zachodzącymi procesami optycznymi**.

Skutecznym narzędziem rozwiązywania wskazanych problemów badawczych są obliczenia ab initio, jednak **koszt obliczeń związanych z defektami w ciałach stałych jest często wysoki**, szczególnie stosując dokładniejsze hybrydowe funkcjonały wymiennie-korelacyjne. Niedawno opracowane funkcjonały SCAN typu meta-GGA wykazują duży potencjał w modelowaniu materiałów przy niewysokim koszcie obliczeniowym, jednak ich przydatność do opisu defektów nie była do tej pory systematycznie badana.

Celem przedstawionych tutaj badań jest **zrozumienie fizycznych warunków kontroli SPE w materiałach szerokoprzerwowych**, a na ten zasadniczy cel składają się cztery cele cząstkowe:

- (i) Powstawanie: identyfikacja strukturalna SPE w hBN,
- (ii) Otoczenie: pogłębienie rozumienia krajobrazu defektowego jako środowiska powstawania i działania emiterów w hBN,
- (iii) Fotodynamika: zbadanie stabilności ładunkowej SPE, w szczególności procesów fotojonizacji centrów NV,
- (iv) Metody: rozwój metodologii obliczeniowych, w szczególności zbadanie możliwości zastosowania funkcjonałów z rodziny SCAN do modelowania centrów barwnych.

Przedstawionemu osiągnięciu habilitacyjnemu można byłoby więc nadać podtytuł: „W kierunku kontroli emiterów kwantowych”.

Cel (i) realizowano w pracach [H1], [H2] i [H3] koncentrujących się na problemach identyfikacji strukturalnej trzech znanych SPE: UV, niebieskiego oraz emiterów czerwono-żółtych.

Celu (ii) dotyczą prace [H3], [H4] i [H5], w których badano powstawanie defektów w hBN z różnymi kombinacjami domieszek, a więc z węglem [H3], węglem i tlenem [H3] oraz węglem i wodorem [H4]. Ponadto, w ramach celu (ii) zwrócono także uwagę na emisje o maksimach w 1,90 i 2,24 eV [H4] oraz 3,5 eV [H5], wskazując defekty $C_B V_B - nH$ oraz O_N jako ich prawdopodobne źródła. Istotność wskazanych defektów wynika także stąd, że ich składniki są SPE (V_B , być może C_B) lub one same są składnikami SPE ($V_B O_N$, $C_B - V_B O_N$), przez co ich występowanie może mieć istotny wpływ na mechanizmy powstawania SPE.

Cel (iii) to przede wszystkim praca [H6] analizująca fotojonizację w centrach NV. Związek z celem (iii) mają także prace [H1]-[H3], w których wyznaczono energie przejść pomiędzy stanami ładunkowymi dla zaproponowanych modeli SPE, co umożliwia określenie warunków koniecznych dla zapewnienia stabilności stanu ładunkowego emitera, i w rezultacie, niezawodności emisji.

Cel (iv) to praca [H7], w której zbadano stosowalność funkcjonałów wymiennie-korelacyjnych z rodziny SCAN do badania centrów barwnych w diamencie na przykładzie centrów NV oraz G4V.

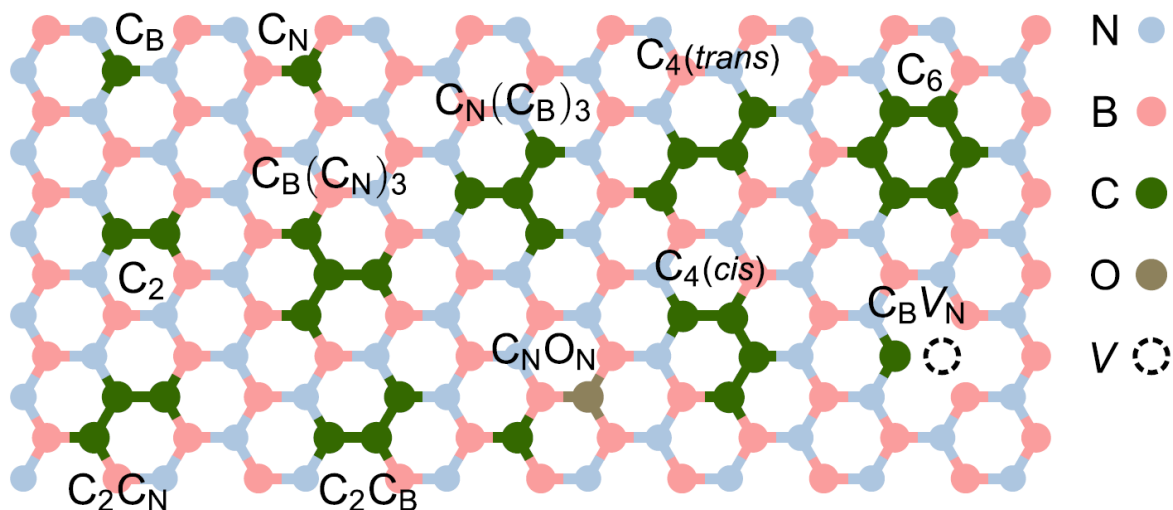
Badania przeprowadzono wykonując obliczenia ab initio. Obliczenia wykonano korzystając z metod teorii funkcjonału gęstości, stosując pakiet VASP [40]. W pracach [H1]-[H5] stosowano hybrydowy funkcjonał wymiennie-korelacyjny HSE [41], w większości przypadków ze zwiększonym parametrem mieszania α , by otrzymać przerwę energetyczną zgodną z eksperymentalną. W pracy [H6] stosowano HSE (ze standardowym α równym 0,25) do wyznaczania energii przejść, natomiast elementy macierzy optycznej (dipolowe momenty przejścia) wyznaczono z użyciem gradientowego funkcjonału PBE [42]. W pracy [H7] porównywano charakterystyki defektów w diamencie wykonując obliczenia z użyciem PBE,

HSE oraz funkcjonałów typu meta-GGA z rodziny SCAN (SCAN, rSCAN, r^2 SCAN) [43]. Defekty w hBN modelowano z użyciem superkomórek 5x6x2 (240-atomowej) w pracach [H1] i [H3] oraz 6x6x2 (288-atomowej) w [H2], [H4] i [H5]. Defekty w diamencie (prace [H6] i [H7]) modelowano w superkomórce 4x4x4 (512-atomowej). Zastosowane superkomórki były wystarczająco duże, by ograniczyć próbkowanie I strefy Brillouina do punktu Γ . W badaniach stosowano metodę PAW (projector augmented-wave) z energią odcięcia bazy fal płaskich 500 eV (hBN) lub 600 eV (diament) [44]. W celu uwzględnienia oddziaływań van der Waalsa w hBN, stosowano metodę Grimme-D3 [45]. Jednoreferencyjne stany wzbudzone modelowano stosując metodę Δ SCF polegającą na samouzgodnionej minimalizacji energii przy wymuszonej konfiguracji obsadzeń orbitali [46].

4.6 Identyfikacja emitera UV ($E_{ZPL} = 4,08$ eV) w hBN – praca [H1]

Emisja optyczna w hBN w okolicach 4 eV jest znana od dawna. W niektórych próbkach jest ona tak silna, że przerwę energetyczną niepoprawnie określano na 4 eV [47]. Dokładniejsze pomiary wykazały, że emisja w okolicach 4 eV składa się z dwóch elementów o różnym pochodzeniu: z szerokiego pasma o maksimum w 3,9 eV oraz z wąskiego pasma o ZPL w 4,08 eV z widocznymi replikami fononowym [25, 27, 48]. Czynniki Huanga-Rhys odpowiadający emisji z ZPL w 4,08 eV wynosi 1-2 [49], a czas życia stanu wzbudzonego wynosi 1,1-1,2 ns [25, 27]. W pracach eksperymentalnych zaobserwowano korelację między intensywnością emisji 4,08 eV a zawartością węgla w próbce [25, 26]. W roku 2016 zaobserwowano po raz pierwszy emisję pojedynczych fotonów (SPE) z emitera 4,08 eV [24]. W pracy [50] zaproponowano klastry węgla (kompleksy z wiązaniem C-C) jako możliwe źródło luminescencji w okolicach 4 eV.

Historia pytania o pochodzenie emisji 4,08 eV przekracza pięć dekad. W 1975 roku zaproponowano, że odpowiada za nią wychwyt elektronu przez neutralny węgiel w pozycji azotu (C_N) [23], późniejsze dokładniejsze obliczenia wykluczyły tę hipotezę ze względu na niezgodność obliczonej i zmierzonej ZPL [51]. Ponadto, wychwyt nośnika z pasma to proces o stałej czasowej rzędu mili- lub mikrosekund, nie mógłby zatem skutkować czasem życia rzędu pojedynczych nanosekund.



Rys. 1. Struktury atomowe defektów w hBN analizowanych w pracach [H1]-[H3]. Źródło: praca [H3]

W pracy [H1] zaproponowaliśmy dimer węglowy $C_B C_N$ jako źródło emisji o ZPL w 4,08 eV. Metodami ab initio pokazaliśmy, że obliczone charakterystyki dimera węglowego (energia ZPL, czas życia, sprzężenie elektron-fonon) zgadzają się z faktami eksperymentalnymi dotyczącymi emitera 4,08 eV.

Dimer węglowy (C_2 na rysunku 1) cechuje się niewysoką energią tworzenia, jej wartość w neutralnym stanie ładunkowym wynosi 2,2 eV. Dimer węglowy może występować w trzech stanach ładunkowych, od -1 do +1. Energie przejść pomiędzy stanami ładunkowymi (+/0) oraz (0/-) znajdują się 1,05 eV powyżej szczytu pasma walencyjnego oraz 0,58 eV poniżej dna pasma przewodnictwa, zatem neutralny stan ładunkowy jest stabilny w typowym zakresie położenia poziomu Fermiego (hBN jest izolatorem). Należy zauważyć, że energia tworzenia nie zależy od potencjałów chemicznych boru lub azotu, zatem nie zmienia się przy przejściu od warunków bogatych (N-rich) do ubogich (N-poor) w azot; energia tworzenia dimeru jest bowiem zależna od sumy $\mu_B + \mu_N$, która jest wielkością stałą i równą energii kryształu hBN na parę atomową B i N. W pracy [H3] pokazano, że dla umiarkowanych wartości potencjałów chemicznych (a więc daleko od warunków skrajnych, jak N-rich i N-poor), dimer węglowy w warunkach równowagi termodynamicznej jest najpowszechniej występującym defektem zawierającym węgiel w hBN.

W stanie podstawowym neutralnego stanu ładunkowego dimer cechuje się geometrią o symetrii C_{2v} , zaś równowagowa konfiguracja spinowa to singlet ($S = 0$) tworzący stan elektronowy 1A_1 . W przerwie energetycznej znajdują się dwa zlokalizowane stany typu b_2 ; niższy z nich, zlokalizowany na C_N i przypominający orbital p_z , oznaczam przez b_2 , zaś wyższy, zlokalizowany na C_B , oznaczam przez b_2^* . W stanie neutralnym stany w przerwie obsadzone są dwoma elektronami, co tworzy konfigurację obsadzeń, jaką można zapisać ketem $|b_2 \bar{b}_2\rangle$ (elektrony o spinie w dół zaznaczam daszkiem).

Stan wzbudzony singletowy (także 1A_1 ; dla odróżnienia od podstawowego oznaczam go przez $^1A_1^*$) ma charakter wieloreferencyjny, a jego funkcję falową można zapisać jako $\frac{1}{\sqrt{2}}(|b_2\bar{b}_2^* \rangle - |\bar{b}_2b_2^* \rangle)$. Istnieje również stan wzbudzony tripletowy 3A_1 . Stany $m_s = \pm 1$ trypletu mają charakter jednoreferencyjny, przykładowo $|^3A_1, m_s = 1 \rangle = |b_2b_2^* \rangle$. Wykorzystując ten fakt pokazaliśmy (suplement do [H1]), że energię wzbudzonego stanu singletowego $E(^1A_1^*)$ można przedstawić jako kombinację liniową energii dwóch stanów jednoreferencyjnych: mieszanego spinowego o konfiguracji $|b_2\bar{b}_2^* \rangle$ oraz trypletowego:

$$E(^1A_1^*) = 2E(|b_2\bar{b}_2^* \rangle) - E(|b_2b_2^* \rangle) \quad (1)$$

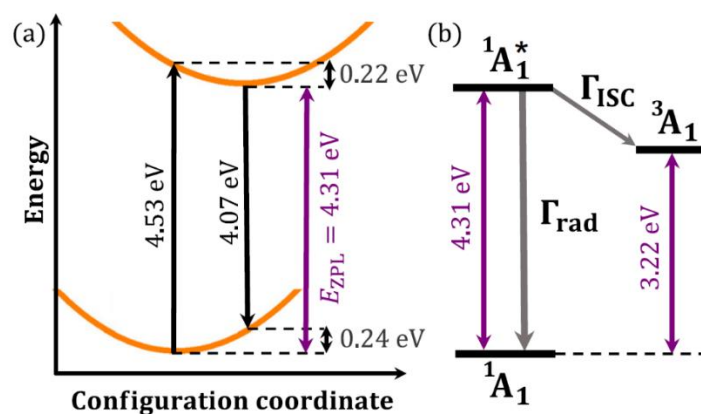
Oba składniki konieczne do wyznaczenia energii wzbudzonego singletu to energie stanów jednoreferencyjnych, zatem są one możliwe to wyznaczenia z użyciem standardowego DFT i metody Δ SCF.

W przybliżeniu dipolowym przejścia optyczne zachodzą bez zmiany multipletowości, zatem w przypadku dimeru emisja zachodzi pomiędzy wzbudzonym a podstawowym singletem. Obliczona energia ZPL wynosi 4,31 eV. Stan trypletowy leży 1,09 eV poniżej stanu singletowego wzbudzonego, zatem teoretycznie możliwe jest przejście niepromieniste typu intersystem crossing (ISC) z $^1A_1^*$ do 3A_1 (rys. 2b). ISC może zachodzić przez oddziaływanie spinowo-orbitalne lub oddziaływanie nadsubtelne. Pokazaliśmy, że ISC z $^1A_1^*$ do 3A_1 przez oddziaływanie spinowo-orbitalne w pierwszym rzędzie rachunku zaburzeń jest wykluczone. Szybkość oddziaływań nadsubtelnych jest bardzo mała ze względu na silną lokalizację orbitali na atomach węgla, w większości pozbawionych momentu jądrowego (^{12}C). Przekrywanie orbitali defektu z jądrami B i N jest bardzo małe, co pozwala oszacować szybkość ISC przez oddziaływanie nadsubtelne na mniej niż 1 Hz. Biorąc pod uwagę dużą szybkość przejścia promienistego (eksperymentalny czas życia rzędu nanosekund oznacza szybkość przejścia rzędu GHz), można uznać, że ISC ma pomijalnie mały wpływ na szybkość przejść, a zdecydowana większość relaksacji zachodzi promieniście, co oznacza wydajność kwantową bliską jedności.

Promienisty czas życia τ_{rad} można wyznaczyć ze wzoru

$$\frac{1}{\tau_{rad}} = \left(\frac{E_{eff}}{E_0} \right)^2 \frac{n_D E_{ZPL}^3 \mu^2}{3\pi \epsilon_0 c^3 \hbar^4} \quad (2)$$

gdzie n_D jest współczynnikiem załamania, a μ jest dipolowym momenem przejścia. W pracy [H1] dipolowy moment przejścia wyznaczyliśmy jako wartość elementu macierzowego $\langle b_2 | \vec{r} | b_2^* \rangle$ otrzymując wartość 1,06 eÅ. Przyjmując eksperymentalną wartość współczynnika załamania dla energii 4 eV równą 2,6 [52], otrzymaliśmy promienisty czas życia równy 1,2 ns. $\frac{E_{eff}}{E_0}$ jest stosunkiem natężeń lokalnego pola elektrycznego działającego na defekt i pola elektrycznego w materiale (daleko od defektu); w pracach [H1] i [H2] przyjęliśmy wartość 1, co jest często praktyką [37, 53–55], natomiast szerszą dyskusję wpływu pól lokalnych na promienisty czas życia zawarliśmy w pracy [H6].



Rys. 2. A: Diagram konfiguracyjno-koordynacyjny dla przejścia wewnątrzdefektowego ($^1A_1^* \rightarrow ^1A_1$) dimeru węglowego. B: Diagram energetyczny stanów elektronowych dimeru.
Źródło: praca [H1]

Przyjeliśmy, że geometria stanu mieszanego jest dobrym przybliżeniem geometrii wieloreferencyjnego stanu wzbudzonego singletowego (która jest niedostępna stosując standardowe DFT). Przyjmując te założenie, otrzymaliśmy energie relaksacji E_{rel} (przesunięcia Francka-Conдона) 0,22 eV w stanie wzbudzonym i 0,24 eV w stanie podstawowym. Stosując metodę jednowymiarowego diagramu konfiguracyjno-koordynacyjnego (rys. 2a) obliczyliśmy średnią energię fononu $\hbar\omega_{av}$ równą 120 meV, co daje czynnik Huanga-Rhys równy $S = \frac{E_{rel}}{\hbar\omega_{av}} = 2,0$ i czynnik Debye'a-Wallera DWF , określający udział fotonów wyemitowanych w ZPL do wyemitowanych w całym widmie, $DWF = \exp(-S) = 0,14$.

Wyznaczone ab initio wartości $E_{ZPL} = 4,31$ eV, $\tau_{rad} = 1,2$ ns i $S = 2,0$ są w dobrej zgodności z wartościami eksperymentalnymi ($E_{ZPL} = 4,08$ eV, $\tau_{rad} = 1,2$ ns i $S = 1 - 2$). Ponadto, zaproponowany model tłumaczy zależność intensywności linii 4,08 eV od zawartości węgla.

W kolejnych latach powstały alternatywne modele proponujące inne źródła emisji 4,08 eV, jak defekt Stone'a-Walesa [54], para $C_N O_N$ [49] oraz heksamer węglowy C_6 [56]. Debatę nad pochodzeniem emisji 4,08 eV rozstrzygnęły dwie późniejsze prace eksperymentalne. W pierwszej z nich [57] zbadano zależność widma PL od składu izotopowego oraz odmiany politypicznej, a także zależność energii ZPL od ciśnienia hydrostatycznego dla różnych politypów azotku boru, porównując eksperyment z obliczeniami przeprowadzonymi dla różnych modeli emitera UV (dimer, heksamer, defekt Stone'a-Walesa). Najlepszą zgodność między eksperymentami a obliczeniami otrzymano dla dimeru węglowego, co potwierdza naszą identyfikację. W innej pracy [58] zbadano energie ZPL oraz widma PL emitera UV w trzech politypach BN: hBN (heksagonalnym), rBN (romboedrycznym) i bBN (bernalowskim), otrzymując dobrą zgodność między eksperymentem a obliczeniami ab initio przy założeniu $C_B C_N$ jako źródła emisji.

Powstały również interesujące prace teoretyczne, w których badano E_{ZPL} i energie przejść pionowych z użyciem bardziej zaawansowanych formalizmów, jak metody klastrowe oparte na TDDFT i metodach chemii kwantowej oraz podejście wielociałowe GW/BSE [59, 60]; prace

te potwierdziły lokalny charakter wzbudzenia dimeru C_6C_6N i dostarczyły dodatkowych argumentów za jego związkiem z emisją około 4 eV.

Mój wkład w pracę [H1] polegał na wykonaniu i przeanalizowaniu zdecydowanej większości obliczeń (energia tworzenia, energie przejść pomiędzy stanami ładunkowymi, struktura elektronowa, E_{ZPL} , sprzężenie elektron-fonon i czynnik Huanga-Rhys) oraz na udziale w przygotowaniu manuskryptu pracy. Mój udział z wymienioną przede mną na liście autorów Maženą Mackoit-Sinkevičienė jest równy, co zaznaczono w pracy („M. Mackoit-Sinkevičienė and M. Maciaszek contributed equally to this work”).

Praca [H1] została wyróżniona przed Edytora („Featured”), a reprezentujący ją rysunek znalazł się na okładce wydania APL.

4.7 Identyfikacja niebieskiego emitera w hBN ($E_{ZPL} = 2,85$ eV) - praca [H2]

Historia badań nad niebieskim emitery jest znacznie krótsza niż nad emiterem UV. Emiter niebieski został po raz pierwszy zaobserwowany w 2019 [18]. Energię jego ZPL określono na 2,85 eV, a czynnik Debye’a-Wallera na 26% [18]. Czas życia stanu wzbudzonego wynosi 1,8-2,1 ns [19, 20]. W pracy [19] pokazano, że niebieskie emitery można wytwarzać w żądanych pozycjach za pomocą wiązki elektronów, co czyni je szczególnie obiecującymi z punktu widzenia zastosowań w układach fotonicznych ze względu na łatwość integracji. Badając fotostabilność zapostulowano, że struktura elektronowa niebieskiego emitera składa się z obsadzonego poziomu w dolnej połowie przerwy energetycznej i nieobsadzonego poziomu w górnej połowie przerwy [61]. W kolejnej pracy zbadano wpływ pola elektrycznego na energię ZPL stwierdzając, że pole prostopadłe do warstwy wywiera bardzo słaby wpływ, natomiast zależność E_{ZPL} od natężenia pola elektrycznego równoległego do warstwy jest silniejsza i ma charakter czysto kwadratowy (pomijalnie mała składowa liniowa) [62].

W pracy [20] stwierdzono, że wytwarzanie niebieskich emiterów jest skuteczne jedynie w próbkach zawierających wysoką koncentrację emiterów UV (4,08 eV), zaś w kolejnej [63] zauważono, że wytwarzanie niebieskich emiterów powoduje znikanie emiterów UV. Badając wygrzewanie [21] stwierdzono, że emitery niebieskie są stabilne przy wygrzewaniu w 800 °C, jednak wygrzewanie próbki przez godzinę w 1000 °C powoduje ich znikanie przy jednoczesnym powstawaniu innych emiterów o ZPL w zakresie energetycznym 2,58-2,95 eV.

W pracy [22] zaproponowano ujemnie naładowany azot międzywęzłowy jako źródło niebieskiej emisji. Chociaż otrzymano dobrą zgodność energii ZPL oraz zależności E_{ZPL} od pola elektrycznego, jednak obliczony promienisty czas życia wynosi aż 54 ns. Ponadto, model azotu międzywęzłowego nie jest w stanie łatwo wyjaśnić związku między występowaniem emiterów niebieskich i emiterów UV.

W pracy [H2] zaproponowaliśmy identyfikację niebieskiego emitera jako łańcuchowego tetrameru węglowego $(C_6C_6N)_2$ w konformacji trans (C_4 (trans) na rys. 1). Pokazaliśmy, że obliczone charakterystyki tetrameru (E_{ZPL} , DWF , τ_{rad}) są zgodne z eksperymentalnymi.

Ponadto, model tetrameru jest zgodny z faktami eksperymentalnymi dotyczącymi powstawania oraz wygrzewania niebieskich emiterów.

Energia tworzenia tetrameru trans wynosi 3,30 eV. To dość dużo, można jednak zauważyć, że reakcja utworzenia tetrameru z dwóch dimerów jest egzoenergetyczna, a energia reakcji wynosi -0,99 eV. Podobnie jak w przypadku dimeru, energia tworzenia nie zależy od potencjału chemicznego boru czy azotu, ale od ich sumy będącej wielkością stałą, dlatego energia tworzenia tetrameru jest stała w całym zakresie zmienności warunków wzrostu od bogatych (N-rich) do ubogich w azot (N-poor). Tetramer może występować w trzech stanach ładunkowych, od -1 do +1; energie przejść (+/0) i (0/-) znajdują się 1,24 eV oraz 5,16 eV powyżej szczytu pasma walencyjnego, zatem zależność energii tworzenia od poziomu Fermiego jest podobna do tej obliczonej dla dimeru węglowego [H1]. Na podstawie wyznaczonych energii przejść można przypuszczać, że w typowych warunkach tetramer występuje w neutralnym stanie ładunkowym. Stwierdzono też, że stany 2+ oraz 2- nie są stabilne.

Model tetrameru jest spójnym wyjaśnieniem obserwacji eksperymentalnych z prac [20] i [63]. Tetramer może być zbudowany z dwóch dimerów, prawdopodobnie identycznych z emiterami UV. To wyjaśnia, dlaczego wytwarzanie emiterów niebieskich jest wydajne jedynie w próbkach wykazujących intensywną emisję o energii ZPL 4,08 eV, a także spadek intensywności emisji 4,08 eV przy wzroście intensywności 2,85 eV. Znikanie emiterów niebieskich i jednoczesne pojawienie się innych emiterów o różnych ZPL w wyniku wygrzewania w 1000 °C [21] można wyjaśnić jako rozpad tetramerów na mniejsze kompleksy węgla, np. $(C_2C_N)^- + C_B^+$, będące parami donor-akceptor, których E_{ZPL} zależą od wzajemnej odległości oraz orientacji geometrycznej. Na podstawie temperatury, w której proces ten zaczyna być intensywny, energię aktywacji można oszacować na 3,0-3,5 eV. Można więc przypuszczać, że ruch atomów węgla w sieci krystalicznej zachodzi z pośrednictwem wakansów borowych, dla których energia migracji wynosi 3,09 eV i które często występują w wysokiej koncentracji w próbkach hBN.

Tetramer trans cechuje się symetrią grupy punktowej C_s . W jego strukturze elektronowej obecne są dwa poziomy zlokalizowane w przerwie, niższy $a''(1)$ oraz wyższy $a''(2)$. Stan podstawowy neutralnego tetrameru to $^1A'$, w którym obsadzenie orbitali można zapisać jako $|a''(1)\overline{a''(1)}\rangle$. Struktura elektronowa jest więc zgodna z zapostulowaną na podstawie pomiarów optycznych strukturą niebieskiego emitera [61]; jest ona również jakościowo podobna do struktury dimeru. Podobnie jak w przypadku dimeru, należy rozpatrzeć dwa stan wzbudzone: singletowy i trypletowy, zaś energię stanu singletowego wzbudzonego można oszacować na podstawie energii stanów mieszanego i trypletowego (równanie 1).

Obliczona energia ZPL wynosi 3,13 eV. Należy zauważyć, że metoda opisana równaniem 1 byłaby dokładna, gdyby energie stanów mieszanego i trypletowego można było wyznaczyć dla rzeczywistej geometrii wzbudzonego stanu singletowego. Znalezienie tej geometrii jest niemożliwe przy użyciu standardowego DFT z ΔSCF , dlatego przybliża się ją zwykle geometrią stanu mieszanego (ponieważ jego energia wnosi więcej do energii wzbudzonego singletu) [H1][53, 54]. W pracy [H2] pokazaliśmy, że zmiana geometrii przybliżającej geometrię

wzbudzonego singletu z odpowiadającej stanowi mieszanemu na odpowiadającą trypletowi zmienia E_{ZPL} jedynie o 0,04 eV. Pokazaliśmy ponadto, że obliczenia z użyciem funkcjonału r^2SCAN dają $E_{ZPL} = 2,74$ eV, w bardzo dobrej zgodności z wartością eksperymentalną (wcześniej podaną wartość 3,13 eV otrzymano z użyciem HSE).

Podobnie jak w przypadku dimeru, relaksacja ze wzbudzonego stanu singletowego może zachodzić promieniście (do podstawowego singletu) lub niepromieniście (przez ISC do stanu trypletowego). Stan trypletowy znajduje się 0,53 eV poniżej wzbudzonego stanu singletowego. Chociaż w tym przypadku teoria grup nie wyklucza sprzężenia spinowo-orbitalnego, jednak ze względu na bardzo małe sprzężenie fononowe pomiędzy stanem początkowym i końcowym (duże rozszczepienie singlet-tryplet i jednocześnie bardzo podobna geometria) jego szybkość powinna być pomijalnie mała, a wydajność kwantowa - bliska jedności.

Promienisty czas życia obliczono korzystając z równania 2, jednak tym razem dipolowy moment przejścia obliczono dokładniej, uwzględniając wieloreferencyjny charakter stanu wzbudzonego i korzystając z reguł Slatera-Condon:

$$\begin{aligned} \mu &= \left\langle a''(1)\overline{a''(1)} \left| \sum_i \vec{r}_i \left| \frac{\sqrt{2}}{2} [a''(1)\overline{a''(2)} - \overline{a''(1)}a''(2)] \right| \right. \right\rangle \\ &= \frac{\sqrt{2}}{2} [\langle a''(1)|\vec{r}|a''(2)\rangle + \langle \overline{a''(1)}|\vec{r}|\overline{a''(2)}\rangle] \end{aligned} \quad (3)$$

Obliczony dipolowy moment przejścia wynosi 1,79 eÅ, zaś promienisty czas życia – 1,62 ns.

Sprężenie elektron-fonon przy emisji oszacowano stosując ponownie metodę jednowymiarowego diagramu konfiguracyjno-koordynacyjnego. Otrzymano energię relaksacji 0,21 eV, średnią energię fononu 133 meV oraz czynnik Huanga-Rhys 1,59. Proste oszacowanie czynnika Debye'a-Wallera ($DWF = \exp(-S)$) daje wynik 0,20, natomiast z dokładniejszego rachunku, niepomijającego wyrazów $\left(\frac{\hbar\omega_{av}}{E_{ZPL}}\right)^n$ (wyprowadzenie w suplemencie do [H2]), wynika wartość $DWF = 0,25$.

Tetramer jest defektem planarnym (symetria C_s), dlatego prostopadłe pole elektryczne nie powinno wpływać na E_{ZPL} , w zgodzie z wynikiem eksperymentalnym [62]. Obserwowany w eksperymencie brak liniowej zależności E_{ZPL} od natężenia pola elektrycznego dla kierunku równoległego jest typowy dla defektów wykazujących środek inwersji (tetramer go nie ma). Zgrubny rachunek polegający na porównaniu momentów dipolowych stanów $a''(1)$ oraz $a''(2)$ wskazuje, że także w przypadku tetrameru człon liniowy zależności E_{ZPL} od natężenia równoległego pola elektrycznego jest pomijalnie mały, w zgodzie z wynikiem eksperymentalnym.

Podsumowując, za identyfikacją niebieskiego emitera jako tetrameru węglowego przemawia zgodność obliczonej i eksperymentalnej E_{ZPL} (3,13 eV vs. 2,85 eV), promienistego czasu życia (1,62 ns vs. 1,8-2,1 ns) oraz czynnika Debye'a-Wallera (0,25 vs. 0,26). Model tetrameru wyjaśnia ponadto znane fakty eksperymentalne dotyczące powstawania (korelacja z obecnością emiterów UV) oraz wygrzewania niebieskich emiterów.

W pracy [H2] przeanalizowano również tetramer w konformacji cis, uzyskując wyniki w gorszej zgodności z eksperymentalnymi ($E_{ZPL} = 3,41$ eV, $\tau_{rad} = 2,74$ ns, $DWF = 0,15$).

Praca eksperymentalna [64] uczyniła istotny krok w kierunku rozstrzygnięcia sporu o źródło niebieskiej emisji, porównując eksperymentalne widmo PL z obliczonymi widmami dla trzech konkurujących modeli (azot międzywęzłowy, tetramer trans, tetramer cis) oraz porównując zmierzona i obliczona różnicę między E_{ZPL} w dwóch politypach BN: hBN i rBN. Najlepszą zgodność między eksperymentem a obliczeniami otrzymano dla tetrameru trans. W eksperymentalnym widmie PL widoczne są charakterystyczne piki fononowe 160 i 190 meV, które poprawnie odtworzono jedynie w modelach tetramerów (trans i cis), przy czym lepszą zgodność politypicznego przesunięcia E_{ZPL} otrzymano dla konformacji trans (wartość obliczona 34 meV, wartość zmierzona 42,5 meV). Praca [64] kończy się konkluzją, że tetramer trans zaproponowany w [H2] jest najbardziej prawdopodobnym źródłem emisji 2,85 eV w hBN (centrum B). Należy zauważyć, że skojarzenie wysokoenergetycznego modu zlokalizowanego 190 meV z wiązaniem C-C pojawiło się po raz pierwszy w pracy [50].

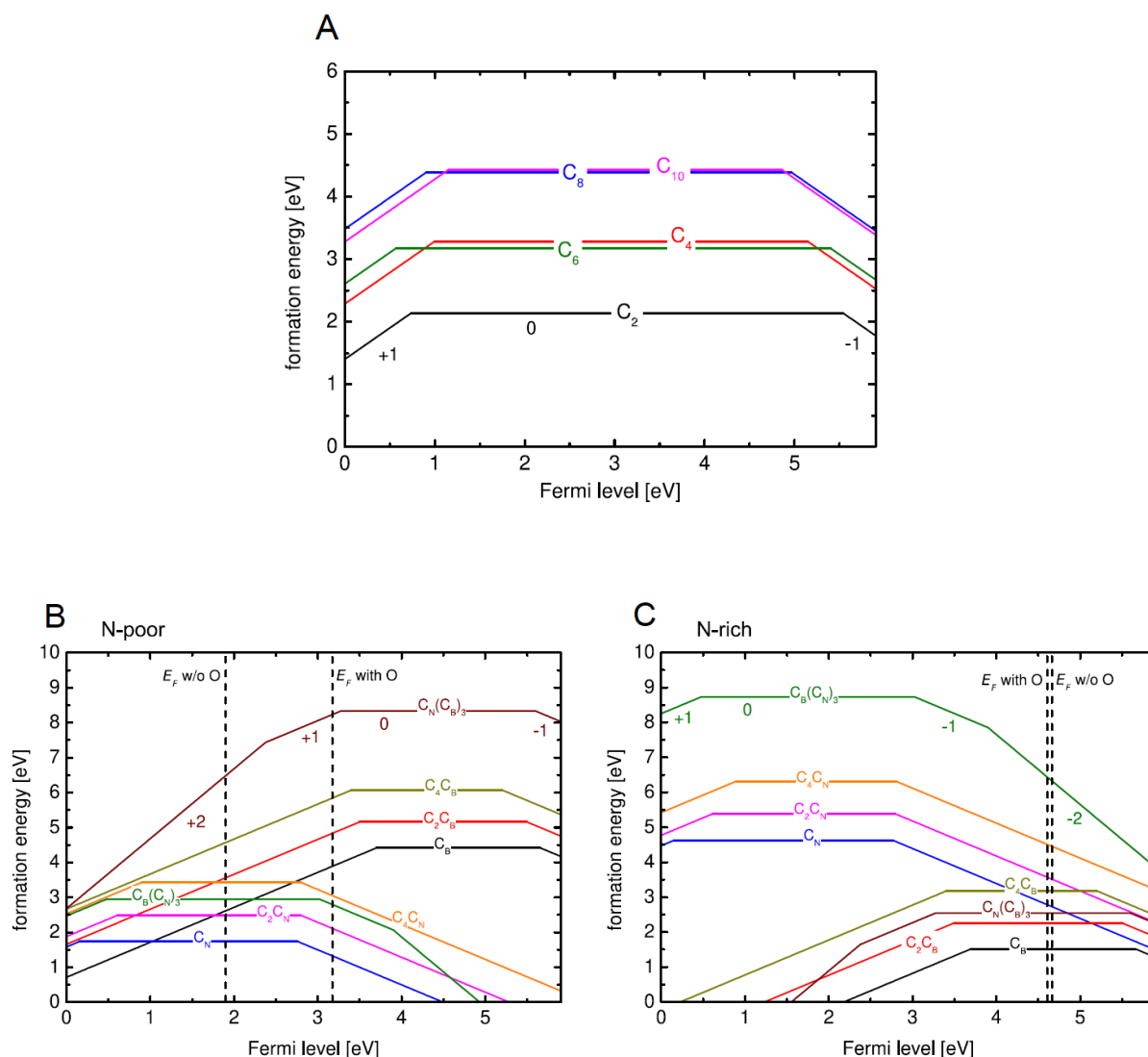
Mój wkład w pracę [H2] polegał na stworzeniu pomysłu i planu badań, przeprowadzeniu zdecydowanej większości obliczeń (energia tworzenia, energie przejść pomiędzy stanami ładunkowymi, struktura elektronowa, E_{ZPL} , promienisty czas życia, sprzężenie elektron-fonon i czynnik Huanga-Rhys), analizie i dyskusji wyników oraz przygotowaniu manuskryptu.

4.8 Defekty punktowe w hBN z węglem oraz w hBN z węglem i tlenem oraz ich związek z emiterami czerwono-żółtymi – praca [H3]

Węgiel, obok tlenu i wodoru, należy do najczęściej spotykanych zanieczyszczeń w hBN [65–67]. Chociaż wybrane defekty związane z węglem (jak C_B , C_N czy C_BV_N) zostały zbadane teoretycznie [10, 51, 68], brakowało do tej pory całościowego ujęcia problemu powstawania defektów związanych z węglem. Zrozumienie termodynamiki węglowych defektów punktowych w hBN jest szczególnie istotne ze względu na liczne przesłanki eksperymentalne sugerujące związek między obecnością SPE a zawartością węgla [9, 20, 25, 26].

Można przypuszczać, że istotność węgla jako zanieczyszczenia w hBN wynika z podobieństwa chemicznego między azotem i borem a węglem, który znajduje się dokładnie między B i N w układzie okresowym. J. B. Gunn powiedział, że GaAs to po prostu kryształ germanu, w którym z co drugiego jądra przesunięto proton o jedno miejsce sieciowe [69] – i to samo można powiedzieć o parze węgiel-azotek boru. W rezultacie azotek boru wykazuje liczne podobieństwa z węglem: w obu przypadkach występuje polimorfizm, a odmiany polimorficzne C i BN wykazują bliskie podobieństwo struktur krystalicznych, gęstości i stałych sieciowych (diament i cBN, grafit i hBN, lonsdaleit i wBN). Analogia między węglem a azotkiem boru ma jednak ograniczony zasięg, ponieważ wiązania B-N mają wyraźnie inny charakter niż C-C. Wiazania B-N są polarne (różnica elektroujemności w skali Paulinga wynosi 1,0), zaś C-C – czysto kowalencyjne, dlatego rozpuszczalność C w BN jest niewielka, a separacja faz w mieszaninach $C_x(BN)_{1-x}$ zachodzi łatwo [70–72].

W pracy eksperymentalnej [9] zaobserwowano korelację między obecnością węgla a intensywnością emisji w zakresie czerwono-żółtym, badając próbki otrzymane różnymi metodami (MOVPE, MBE na szafirze, MBE na SiC, konwersja HOPG). W szczególnie ciekawym eksperymencie badając serię próbek otrzymanych metodą MOVPE określono zależność między intensywnością emisji a szybkością przepływu prekursora zawierającego węgiel – trietyloboru (TEB) – w czasie wzrostu; zależność jest rosnąca. Stwierdzono też, że w próbkach MBE otrzymanych na szafirze, całkowicie wolnych od węglowych zanieczyszczeń, emitery czerwono-żółte nie występują.



Rys. 3. Zależności energii tworzenia od poziomu Fermiego dla kompleksów węgla w hBN zawierających (A) parzystą liczbę atomów węgla, (B) nieparzystą liczbę atomów węgla w warunkach N-poor i (C) nieparzystą liczbę atomów węgla w warunkach N-rich. Źródło: praca [H3]

W pracy [H3] zbadaliśmy energie tworzenia oraz równowagowe koncentracje najważniejszych grup defektów związanych z węglem: kompleksów węgla (od 1 do 10 atomów), par węgiel-wakans, węgiel-podstawienie oraz węgiel-tlen. Następnie, analizując eksperyment opisany w [9], określiliśmy zbiór defektów, które mogą być odpowiedzialne za obserwowane czerwono-żółte emisje.

Zależności energii tworzenia od poziomu Fermiego dla kompleksów węgla o parzystej liczbie atomów (rys. 3a) przypominają zależności otrzymane dla dimeru i tetrameru – stan neutralny jest stabilny dla większości położenia poziomu Fermiego, stany $1+$ i $1-$ są stabilne dla położenia blisko krawędzi pasm, zaś stany $2+$ i $2-$ są niestabilne (choć teoretycznie możliwe). Energia tworzenia stanu neutralnego zależy przede wszystkim od ilości wiązań C-B i C-N w układzie, dlatego kompleksy C_4 i C_6 (6 wiązań) oraz C_8 i C_{10} (8 wiązań) mają niemal równe energie tworzenia. W przypadku kompleksów zawierających nieparzystą liczbę atomów węgla (rys. 3b i 3c), kompleksy z przewagą C_B mają charakter donorowy, a z przewagą C_N – akceptorowy, zaś energie przejść ulokowane są blisko połowy przerwy energetycznej. Stwierdzono, że energie tworzenia kompleksów węgiel-wakans ($C_B V_N$, $C_N V_B$, $C_B V_B$ i $C_N V_N$) oraz węgiel-podstawienie ($C_B N_B$, $C_B B_N$, $C_N N_B$, $C_N B_N$) są wysokie, zatem w warunkach równowagi termodynamicznej ich koncentracje są bardzo niskie, jedynym wyjątkiem jest kompleks $C_B V_B$ w warunkach N-rich. Wśród kompleksów węgiel-tlen szczególnie interesująca jest para $C_N O_N$, która w warunkach N-poor osiąga bardzo niską energię tworzenia (1,2 eV), a jej wartość można wyjaśnić elektrostatycznym przyciąganiem między donorem O_N^+ a akceptorem C_N^- .

Zbadano równowagowe koncentracje defektów i znaleziono równowagowe położenia poziomu Fermiego w różnych warunkach wzrostu. Stwierdzono, że w warunkach obecności węgla i nieobecności tlenu defekty o najwyższej koncentracji to C_B (w warunkach N-rich), C_N (N-poor) oraz $C_B C_N$ (w warunkach pośrednich, a więc potencjały chemiczne w środku możliwego zakresu), natomiast obecność tlenu zmienia sytuację jedynie w warunkach N-poor, kiedy w wysokich koncentracjach powstają kompleksy $C_N O_N$ oraz izolowane defekty C_N^- i O_N^+ .

Szczegółowa analiza wyników [9] doprowadziła nas do wniosku, że defekty odpowiedzialne za emisje czerwono-żółte to defekty, których równowagowa koncentracja może przekraczać 10^{14} cm^{-3} . W pracy [9] stwierdzono, że po zwiększeniu szybkości przepływu TEB (z 10 do 20 $\mu\text{mol/min}$) emitery stały się zbyt liczne, by dało się je rozróżnić. Oznacza to, że pod plamką dyfrakcyjną użytego lasera znajduje się więcej niż jeden emiter. Szacując objętość próbki pod plamką dyfrakcyjną (iloczyn powierzchni dysku Airy'ego i grubości próbki) stwierdziliśmy, że z obserwacji [9] wynika, że emiterami są defekty, które są zdolne osiągać koncentrację równowagową większą niż 10^{14} cm^{-3} . Stosując tak ustalone kryterium, określiliśmy zbiór możliwych kandydatów. Należą do niego: C_B , C_N , C_2 (czyli dimer $C_B C_N$), $C_2 C_N$, $C_2 C_B$, C_4 (tetramery łańcuchowe cis i trans) oraz tetramery gwiazdziste $C_B(C_N)_3$ i $C_N(C_B)_3$ (patrz rys. 1), a w sytuacji obecności tlenu, także $C_N O_N$.

Następnie omówiliśmy właściwości optyczne wskazanych defektów. Defekty C_2 i $C_N O_N$ są aktywne w zakresie UV i nie mogą odpowiadać ze emisje czerwono-żółte. Energie ZPL tetramerów łańcuchowych C_4 w konformacjach trans i cis oszacowaliśmy na 3,1 i 3,5 eV (odpowiednio); pamięć o tym wyniku pozwoliła mi dwa lata później powiązać C_4 z niebieskim

emiterem [H2]. Pozostałe wskazane defekty, a więc monomery, trimery oraz gwiazdziste tetrametry, mogą być aktywne w zakresie czerwono-żółtym.

Monomery (C_B i C_N) i trimery (C_2C_N i C_2C_B) zostały już wcześniej zaproponowane jako źródła emisji w zakresie czerwonym [11, 13], a ich energie ZPL zostały już podane w literaturze. Eksperymentalnie ustalone fakty na temat polaryzacji emisji osłabiają jednak hipotezę o związku monomerów z emisjami – monomery cechują się symetrią D_{3h} , zatem orientacja płaszczyzny polaryzacji jest przypadkowa (niezgodnie z obserwacjami). Ustalenie płaszczyzny polaryzacji może być jednak wywołane lokalnym naprężeniem albo polem elektrycznym, np. od niedalekiego defektu. Ponadto, w przypadku monomerów emisja następuje przez wychwyt nośnika ze stanu związanego (typu ekscytonowego), zatem czas życia powinien być wyraźnie dłuższy niż obserwowany eksperymentalnie (rzędu ns).

Gwiazdziste tetrametry, $C_B(C_N)_3$ i $C_N(C_B)_3$, zostały przez nas zaproponowane po raz pierwszy, a ich E_{ZPL} oszacowaliśmy na 2,0 oraz 2,2 eV. Należy jednak zauważyć, że one również cechują się symetrią D_{3h} . Zauważyliśmy, że gwiazdziste tetrametry w stanie ładunkowym odpowiadającym równowagowemu położeniu poziomu Fermiego, czyli neutralnym, cechują się trypletową konfiguracją elektronową, co czyni je kandydatami na centra spinowe. Późniejsze dokładne badania ich struktury elektronowej [73] potwierdziły nasze wstępne ustalenia, postawiono również hipotezę o związku gwiazdzistych tetramerów z często obserwowanym, ale dotąd niezidentyfikowanym centrum spinowym wykazującym aktywność optyczną w okolicy 2,1 eV.

Z punktu widzenia otrzymanych przez nas oraz istniejących w literaturze [11–13] wyników wydaje się, że najbardziej przekonującym wyjaśnieniem emisji czerwono-żółtych są trimery węglowe – wskazuje na to ich wysoka koncentracja, wartość E_{ZPL} oraz symetria C_{2v} , zgodna z eksperymentalnie stwierdzoną stabilnością płaszczyzny polaryzacji.

Podsumowując, zbadaliśmy energie tworzenia najważniejszych grup defektów związanych z węglem w hBN i wskazaliśmy, że najwyższymi koncentracjami cechują się węglowe monomery, dimery, trimery, tetramery (łańcuchowe i gwiazdziste) oraz pary $C_N O_N$. Sugerowane w niektórych pracach kompleksy węgiel-wakans [9, 10] mają wysokie energie tworzenia i warunkach równowagowych nie występują w istotnych ilościach. Analizując właściwości optyczne wymienionych defektów, wskazaliśmy jako najbardziej prawdopodobne źródła emisji trimery węglowe C_2C_N i C_2C_B , a w dalszej kolejności – monomery C_B i C_N oraz gwiazdziste tetramery $C_B(C_N)_3$ i $C_N(C_B)_3$.

Wyniki [H3] stanowią łącznik między celem cząstkowym (i), czyli identyfikacją emiterów, a celem cząstkowym (ii), czyli opisem środowiska defektowego hBN. Oprócz kwestii identyfikacji SPE, w [H3] zajęliśmy się problemem powstawania defektów węglowych sensu largo, otrzymując całościowy obraz konfiguracji atomowych, jakie może tworzyć węgiel w hBN. Znajomość istniejących konfiguracji daje istotne przesłanki dla rozważań na temat wytwarzania SPE (np. przez wygrzewanie czy naświetlanie, umożliwiające przeskoki atomów) czy krajobrazu ładunkowego (możliwe zjawiska transferu czy obecność pól lokalnych). Ponadto, praca [H3] proponuje nowe podejście identyfikacyjne, w którym kandydat na SPE powinien być oceniany nie tylko przez zgodność z obserwowanym widmem, lecz także przez

stabilność termodynamiczną i możliwość powstawania w realistycznych warunkach chemicznych.

Mój udział w przygotowaniu pracy [H3] polegał na stworzeniu jej pierwotnego pomysłu, współtworzeniu jej planu, wykonaniu zdecydowanej większości obliczeń (wszystkie za wyjątkiem energii superkomórek dla jednego podzbioru analizowanych defektów, tj. węgiel+defekt podstawieniowy) oraz przygotowaniu pierwszej wersji manuskryptu.

4.9 Defekty punktowe w hBN z węglem i wodorem oraz identyfikacja pasm PL 1,90 i 2,24 eV – praca [H4]

Wodór często oddziałuje z defektami w półprzewodnikach i izolatorach, przykładowo przez pasywację wiszących wiązań w wakansach [74, 75] czy też tworzenie kompleksów z podstawieniami, czego najbardziej znanym przykładem jest interakcja wodoru z magnezem, wpływająca na skuteczność domieszkowania GaN na typ p [76]. Obliczenia ab initio przewidują niskie energie tworzenia wakansu borowego pasywowanego atomami wodoru w hBN (V_B-nH , $1 \leq n \leq 3$), wyraźnie widoczna jest zależność malejąca energii tworzenia od n [51]. Podobnego efektu nie zaobserwowano w przypadku wakansu azotowego. Przed powstaniem pracy [H4] problem wpływu wodoru na defekty zawierające węgiel w hBN nie był badany. To zagadnienie jest szczególnie istotne dla zrozumienia fizyki defektów w próbkach otrzymanych metodą MOVPE (metalorganic vapour-phase epitaxy), której charakterystyczną cechą jest współwystępowanie węgla i wodoru w procesie wzrostu.

W pracy [H4] pokazujemy, że kompleksy $C_B V_B-nH$ w niektórych warunkach wzrostu osiągają bardzo niskie energie tworzenia. Choć energie tworzenia określają bezpośrednio koncentracje jedynie w warunkach równowagowych, to w czasie wzrostu MOVPE, zwykle nierównowagowego, powstawanie kompleksów $C_B V_B-nH$ jest także prawdopodobne, ze względu na współwystępowanie wakansów borowych, węgla i wodoru oraz znaną przez nas wysoką energię wiązania kompleksów. Analizując oddziaływanie kompleksów $C_B V_B$ i $C_B V_B-H$ z nośnikami, wskazujemy wychwyt dziury przez $(C_B V_B)^-$ oraz $(C_B V_B-H)^-$ jako przypuszczalne źródło szerokich pasm luminescencyjnych w 1,90 oraz 2,24 eV.

Już w pracy [H3] wskazaliśmy $C_B V_B$ jako jedyny spośród kompleksów węgiel-wakan, który może w pewnych warunkach (N-rich) osiągać niskie energie tworzenia. Dodanie wodoru do V_B obniża jego energię tworzenia [51], dlatego niebadane wcześniej kompleksy $C_B V_B-nH$ wydają się być potencjalnie istotne. Obliczenia rozpoczęliśmy od znalezienia równowagowych konfiguracji geometrycznych, rozważając różne wzajemne orientacje atomu C i atomów H w wakansie. Najniższa energia odpowiada najmniejszej odległości między węglem a wiszącym wiązaniem wakansu (bez wodoru). Wyznaczając energie tworzenia otrzymaliśmy 5,59 eV, 2,96 eV i 0,77 eV dla stanów neutralnych $C_B V_B$, $C_B V_B-H$ i $C_B V_B-2H$ w warunkach N-rich. Niskie energie tworzenia wynikają z przyciągania elektrostatycznego między $(V_B-nH)^-$ a C_B^+ . W badanych kompleksach oddziaływanie elektrostatyczne dominuje, ponieważ defekty składowe nie są najbliższymi sąsiadami. Energie wiązania kompleksów wynoszą odpowiednio

1,72 eV, 2,04 eV i 2,06 eV. W przypadku $C_B V_B$ -3H efekt elektrostatyczny nie występuje, ponieważ V_B -3H jest neutralne w całym zakresie położenia poziomu Fermiego; energia tworzenia kompleksu w tym przypadku jest bliska sumie energii tworzenia składników. Znalezione także energie przejść pomiędzy stabilnymi stanami ładunkowymi, a także obliczono energie tworzenia defektów składowych (V_B , V_B-nH , H_i), otrzymując wyniki zgodne z istniejącymi w literaturze, a w niektórych przypadkach wyjaśniając istniejące rozbieżności [51, 68, 77]. Zbadano położenie poziomu Fermiego w hBN z węglem i wodorem w różnych warunkach wzrostu (od N-rich do N-poor) otrzymując 3,63 eV powyżej szczytu pasma walencyjnego w warunkach N-rich; rolę dominujących źródeł ładunku dodatniego i ujemne odgrywają wtedy C_B^+ i $(V_B - 2H)^-$. W warunkach N-poor defekty V_B-nH i $C_B V_B-nH$ mają wysokie energie tworzenia, poziom Fermiego lokuje się 1,94 eV powyżej szczytu pasma walencyjnego, a dominujące donory i akceptory to C_B^+ i C_N^- , podobnie jak w hBN wyłącznie z węglem (bez wodoru), co pokazano we wcześniejszej pracy [H3].

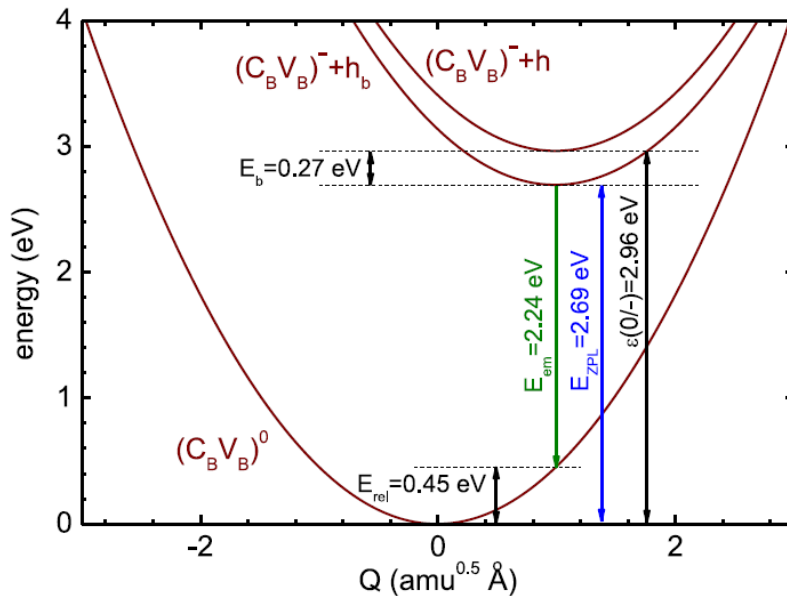
Zauważyliśmy, że warunki panujące w czasie wzrostu MOVPE, choć dalekie od równowagi termodynamicznej, sprzyjają powstawaniu kompleksów $C_B V_B-nH$. Po pierwsze, w próbkach MOVPE występuje wysoka (znacznie przekraczająca równowagową) koncentracja wakansów borowych, co stwierdziły pomiary metodą spektroskopii anihilacji pozytonów [28]. Po drugie, wzrost zachodzi w temperaturach przekraczających 1000 K, kiedy dyfuzja wakansów borowych jest szybka [51, 78]; wakansy umożliwiają także dyfuzję defektom C_B . Po trzecie, prekursorzy wykorzystywane w większości procesów MOVPE, czyli TEB i NH_3 , zawierają węgiel i wodór. W warunkach nierównowagowych powstawanie defektów jest określone raczej czynnikami kinetycznymi niż równowagową termodynamiką, zatem istotniejsze znaczenie ma energia wiązania, określająca energię reakcji (lokalną), niż energia tworzenia, określająca zmianę energii układu materiał+rezerwuary (globalną). Kolejnym argumentem jest więc wysoka energia wiązania, sprzyjająca łączeniu C_B^+ z V_B^- i $(V_B - nH)^-$.

Pasma luminescencyjne o energii bliskiej 2 eV są często obserwowane w próbkach hBN otrzymanych metodą MOVPE [9, 28], natomiast nie są obecne w próbkach niezawierających węgla [9, 79]. Staranne badania wielu próbek otrzymanych przy różnych stosunkach strumieni prekursorów NH_3 /TEB ustaliły, że intensywność pasm, których maksima określono na 1,90 i 2,24 eV, jest najwyższa w próbkach wytworzonych przy najwyższych stosunkach strumieni, 100 i 133, co oznacza warunki N-rich [28]. Paradoksalnie, wysoką intensywność otrzymano także dla próbki z najniższym stosunkiem (2,5), co jest prawdopodobnie związane z jej nierówną poszarpaną morfologią, sygnalizującą wysoką koncentrację defektów, w tym wakansów. Co ważne, właśnie dla tych trzech stosunków strumieni (2,5; 100 i 133) spektroskopia anihilacji pozytonów wykazała najwyższe koncentracje wakansów kationowych. FWHM pików otrzymanych po dekonwolucji widm PL wynosi od 0,39 do 0,50 eV (dla różnych próbek) dla pasma 1,90 eV oraz od 0,32 do 0,39 eV dla pasma 2,24 eV.

Zaproponowaliśmy, że przyczyną emisji jest wychwyt dziury przez ujemnie naładowane kompleksy $C_B V_B$ i $C_B V_B-H$. Energie przejść (0/-) tych kompleksów wynoszą odpowiednio 2,96 i 2,90 eV powyżej szczytu pasma walencyjnego, dlatego, biorąc pod uwagę położenie poziomu Fermiego, w stanie równowagi ich stan ładunkowy jest ujemny. W obecności elektronów i dziur kompleksy chwytają dziurę i przechodzą do stanu neutralnego, a następnie – chwytają

elektron i powracają do stanu ujemnego. Wprowadźmy założenie obecności elektronów i dziur przy użytym w pracy [28] pobudzeniu podprzerwowym 473 nm (2,62 eV) nie jest oczywiste, można je jednak wiarygodnie uzasadnić: w próbkach MOVPE występuje wiele defektów, a dla wielu z nich możliwy jest proces fotojonizacji. Przykładowo, wakans borowy przechodzi do stanu wzbudzonego ($E_{ZPL} = 1,60$ eV [5]), następnie ulega fotojonizacji i w kolejnym kroku optycznie emituje dziurę. W wyniku takiego trójetapowego cyklu powstaje para elektron-dziura, a wakans powraca do pierwotnego stanu. Najwyższej energii wymaga drugi krok (fotojonizacja), a obliczona przez nas energia progowa tego procesu wynosi 2,45 eV, czyli mniej niż energia pobudzającego fotonu w eksperymencie [28]. Podobne mechanizmy powstawania nośników w hBN zostały już wcześniej zaproponowane [80, 81].

Energia ZPL wychwytu dziury to energia przejścia $(0/-)$ pomniejszona o energię elektrostatycznego wiązania dziury przez ujemnie naładowany defekt. Obliczenie energii wiązania jest trudne, ponieważ układ związany defekt-nośnik jest z jednej strony za duży, by dało się go zbadać stosując superkomórki przy rozsądnym koszcie obliczeniowym (takie obliczenie skutkowałoby istotnym przeszacowaniem gęstości ładunku wprowadzanego przez nośnik), ale z drugiej strony - za mały, by skorzystać z przybliżenia masy efektywnej, pomijającego efekty centralne. Pojawiające się w literaturze próby obliczania energii wiązania układów defekt-nośnik są obiecujące [82], ale wciąż brak uniwersalnej metodologii, zwłaszcza możliwej do zastosowania w przypadku materiału silnie anizotropowego, jak hBN. Ostatecznie oszacowaliśmy energię wiązania stosując przybliżenie masy efektywnej i otrzymując wartość 0,27 eV, co skutkuje energiami ZPL 2,69 i 2,63 eV dla odpowiednio $C_B V_B$ i $C_B V_B-H$. Stosując metodę jednowymiarowego diagramu konfiguracyjno-koordynacyjnego (rys. 4) wyznaczyliśmy czynniki Huanga-Rhys S (7,40 i 6,64) oraz energie relaksacji E_{rel} (0,45 i 0,60 eV).



Rys. 4. Diagram konfiguracyjno-koordynacyjny opisujący wychwyt dziury przez $(C_B V_B)^-$.

Źródło: praca [H4].

W przypadku przejść z silnym sprzężeniem elektron-fonon (duży czynnik Huanga-Rhys), ZPL jest niewidoczna, a maksimum pasma odpowiada w przybliżeniu energii przejścia pionowego, równej $E_{ZPL} - E_{rel}$. Energie maksimum wynoszą zatem 2,24 i 2,03 eV dla $C_B V_B$ i $C_B V_B-H$. W ramach jednowymiarowego modelu Huanga-Rhys, widmo jest opisane funkcją

$$I(E) \propto \sum_n e^{-S} \frac{S^n}{n!} g_\sigma(E_{ZPL} - n\hbar\omega_{av} - E) \quad (4)$$

Czynnik temperaturowe pominięto, ponieważ $\hbar\omega_{av} \gg k_B T$. Szerokości połówkowe otrzymanych widm (FWHM) wynoszą 0,40 eV dla $C_B V_B$ i 0,55 eV dla $C_B V_B-H$, w dobrej zgodności z wynikami eksperymentalnymi. Podobnie jak w eksperymencie, większą szerokość otrzymano dla piku o niższej energii. Duże wartości czynnika Huanga-Rhys ($S \gg 1$) uzasadniają użycie modelu jednowymiarowego – dla przejść z silnym sprzężeniem elektron-fonon model jednowymiarowy daje wyniki zgodne z bardziej kosztownym obliczeniowo podejściem wielomodowym [83].

Na koniec podano propozycję interpretacji wyników eksperymentalnych dotyczących wpływu wygrzewania na widma PL [28]. Przeprowadzono wygrzewanie próbek przez 5 minut w temperaturze 700 °C w atmosferze azotu i zauważono, że piki 1,90 i 2,24 eV najsilniej rosły w próbkach otrzymanych przy wysokim stosunku strumieni NH_3/TEB , słabiej – przy niskim stosunku, zaś w próbkach otrzymanych metodą MOVPE z modulowanym przepływem (flow-modulated epitaxy, FME) nie zaobserwowano prawie żadnej zmiany. Szacując szybkość dyfuzji wakansów borowych i ilość efektywnych przeskoków w czasie wygrzewania, zaproponowaliśmy następującą interpretację: (i) w próbkach otrzymanych przy wysokim strumieniu NH_3/TEB występują liczne kompleksy $C_B V_B-nH$, ale też dużo niesparowanych C_B i V_B ; w wyniku wygrzewania dyfuzja staje się intensywna i pojedyncze defekty łączą się w kompleksy; obecność wodoru wynika z wygrzewania licznych V_B-3H , dla których uwolnienie wodoru i przejście do V_B-2H jest stosunkowo łatwe [51]; (ii) w próbkach otrzymanych przy niskim strumieniu powstaje mało C_B (warunki N-poor) i większość C_B jest sparowana ze znacznie liczniejszymi V_B (te próbki cechują się poszarpaną morfologią) już w czasie wzrostu materiału; dyfuzja w czasie wygrzewania powoduje jedynie niewielki wzrost ilości kompleksów $C_B V_B-nH$; (iii) w próbkach FME, cechujących się doskonałą morfologią i niską koncentracją wakansów kationowych (jak wykazała spektroskopia anihilacji pozytonów), brakuje ruchliwych wakansów, dlatego nie następuje powstawanie kompleksów $C_B V_B$ ani $C_B V_B-H$.

Jestem autorem pomysłu i planu pracy [H4], wykonałem większość obliczeń (właściwości optyczne, druga wersja obliczeń energii tworzenia, energie wiązania), przeprowadziłem dyskusję wyników i przygotowałem manuskrypt pracy. Drugi autor wykonał swoją część pracy w ramach pracy magisterskiej, której byłem opiekunem.

4.10 Pasma 3,5 eV w hBN zawierającym tlen – praca [H5]

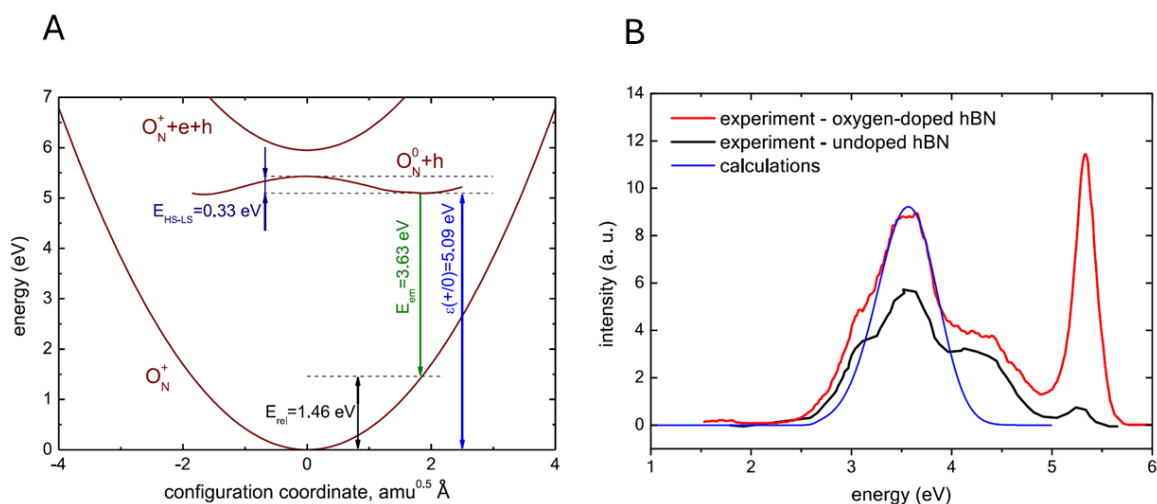
Pasma o maksimum w okolicy 3,5 eV jest obserwowane w próbkach hBN z tlenem. Tlen może być wprowadzany na różne sposoby: w pracy [79] tlen dostarczono in situ podczas wzrostu metodą epitaksji z fazy pary wodorków (HVPE), w pracy [84] tlen wprowadzono do gotowych próbek poprzez obróbkę plazmą. W pracy [85] zauważono pojawienie się pasma 3,5 eV po wygrzewaniu w wysokiej temperaturze (1500 °C) próbki hBN na podłożu szafirowym (Al_2O_3); wiadomo, że w takich warunkach koncentracja tlenu w próbce rośnie [65]. We wszystkich trzech eksperymentach zaobserwowano pojawienie się lub wzrost intensywności pasma 3,5 eV. Jako źródło emisji zaproponowano przejście między C_N i O_N [85] lub V_BO_2 (wewnątrzdefektowo) [84], jednak modele te oparte są wyłącznie na pozycjach energii przejść między stanami ładunkowymi (bez uwzględnienia oddziaływania z siecią) [85] lub na energii poziomów jednoelektronowych (Kohna-Shama) [84].

Jak sugerują wyniki badań ab initio, O_N , obok $\text{V}_\text{BO}_\text{N}$ i $\text{C}_\text{NO}_\text{N}$, należy do najpowszechniej występujących w hBN defektów związanych z tlenem [51] [H3]. O_N może przyjmować dwa stany ładunkowe, +1 i 0, a energia przejścia (+/0) wyznaczona w [51] znajduje się 5,33 eV powyżej szczytu pasma walencyjnego.

W pracy [H5] przedstawiam interpretację pasma 3,5 eV przypisując je promienistemu wychwytywi dziury przez neutralne O_N . Defekt O_N^+ przyjmuje wysokosymetryczną geometrię, natomiast po wychwycie elektronu przechodzi do niskosymetrycznej konfiguracji, w której tlen i sąsiadujące atomy boru zajmują pozycje poza warstwą. W rezultacie wychwyt dziury, związany z powrotem do konfiguracji wysokosymetrycznej, zachodzi z silną relaksacją sieci (duże E_rel), co skutkuje znaczącym obniżeniem energii emisji względem ZPL. Obliczone widmo ma maksimum w 3,66 eV, a jego kształt jest w dobrej zgodności z widmem eksperymentalnym.

Stan +1 przyjmuje konfigurację wysokosymetryczną (D_{3h}), w której wszystkie atomy zajmują pozycję w warstwie (geometria planarna). Otrzymana przeze mnie energia tworzenia stanu +1 jest w zgodzie z wcześniejszymi wynikami [51]. Dla stanu neutralnego znalazłem jako równowagową niskosymetryczną (C_s) konfigurację, w której atom tlenu i trzy sąsiadujące atomy boru wysuwają się poza warstwę (tlen o 0,136 Å, dwa atomy boru o 0,070 Å, trzeci atom boru o 0,368 Å, ale po przeciwnej stronie warstwy). Wyznaczenie powierzchni energii potencjalnej metodą nudged elastic band dla O_N^0 wykazało brak (lub bardzo niską) bariery energetycznej na przejście z konfiguracji wysoko- do niskosymetrycznej, a różnica energii pomiędzy nimi wynosi 0,33 eV. Oznacza to relaksację strukturalną typu pseudo-Jahna-Tellera. Uwzględniając poprawne równowagowe geometrie stanów +1 i 0, energia przejścia (+/0) wynosi 5,09 eV powyżej szczytu pasma walencyjnego. Wymuszając konfigurację wysokosymetryczną stanu neutralnego otrzymuje się energię (+/0) równą 5,42 eV, a więc w zgodzie z wynikiem [51], co sugeruje pominięcie w pracy [51] relaksacji strukturalnej obniżającej symetrię (zapewne w efekcie wykonywania obliczeń wyłącznie dla konfiguracji wysokosymetrycznej, dla której O_N^0 znajduje się w punkcie siodłowym).

W pracy [79] wykorzystano oświetlenie nadprzerwowe, wytwarzające elektrony i dziury w sposób bezpośredni. W wyniku oświetlenia defekt O_N^+ chwyta elektron i przechodzi do konfiguracji niskosymetrycznej. Następujący w kolejnym kroku wychwyt dziury i powrót do konfiguracji wysokosymetrycznej wiąże się z silną relaksacją sieci i dużą zmianą współrzędnej konfiguracyjnej, dlatego E_{rel} wynosi aż 1,46 eV (rys. 5a), zaś energia przejścia pionowego wynosi 3,63 eV. Czynniki Huanga-Rhys wynoszą 24,4, co pozwala na użycie modelu jednowymiarowego diagramu konfiguracyjno-koordynacyjnego. Obliczone widmo (równanie 4) wykazuje maksimum dla 3,66 eV i cechuje się szerokością połówkową 0,69 eV, w doskonałej zgodności z eksperymentalnym widmem (FWHM około 0,70 eV). Porównanie widma obliczonego i eksperymentalnego przedstawia rysunek 5b.



Rys. 5. A: Diagram konfiguracyjno-koordynacyjny dla wychwytu dziury przez neutralny defekt O_N . B: Eksperymentalne widma PL dla hBN przed (linia czarna) i po (linia czerwona) wprowadzeniu tlenu oraz obliczone widmo (linia niebieska). Widmo obliczone zostało przesunięte o 0,10 eV w kierunku niższych energii, by umożliwić porównanie kształtów.

Źródło: praca [H5]

Pojawienie się innych pasm po dodaniu tlenu można wstępnie przypisać (i) zwiększeniu intensywności emisji ekscytonowej (pik 5,3 eV w [79], rys. 5b), silnie skorelowanej z jakością próbki, która ulega poprawie po dodaniu tlenu, wypełniającemu wakansy azotowe, oraz (ii) powstaniu kompleksów $V_{B}O_N$, które mogą tłumaczyć pojawiające się dodatkowe emisje w okolicy 2,3 i 2,5 eV w próbkach traktowanych plazmą [84].

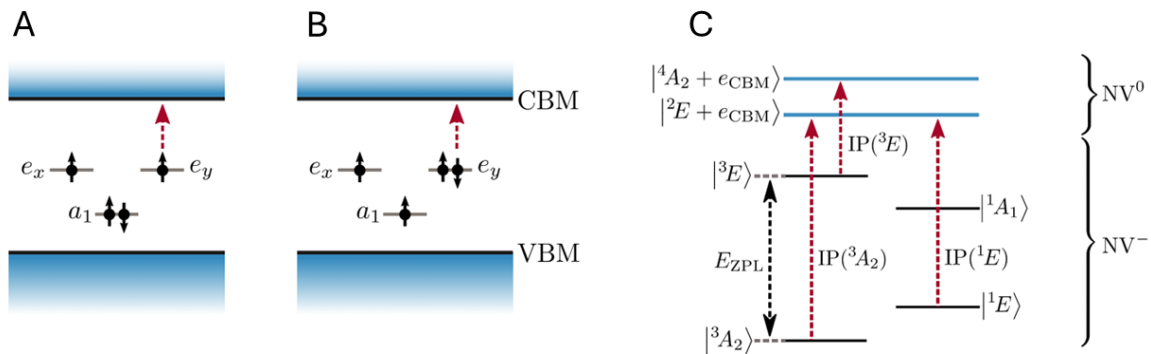
Prace [H4] i [H5] realizują cel cząstkowy (ii), pogłębiając rozumienie środowiska defektowego, w jakim działają SPE. Defekty O_N (praca [H5]) i $C_B V_{B-n}H$ (praca [H4]) są elementami kompleksów bądź zawierają składniki będące częściami kompleksów, którym przypisuje się charakter SPE, a więc V_B , C_B , $V_{B}O_N$ czy $C_B-V_{B}O_N$ [4, 13, 14, 16]. Kontrola emiterów wymaga nie tylko rozumienia samych SPE, ale też rozpoznania defektów towarzyszących, które mogą tworzyć tło luminescencyjne, wiązać domieszki lub wpływać na lokalne warunki ładunkowe.

Pracę [H5] wykonałem samodzielnie.

4.11 Fotojonizacja centrów NV – praca [H6]

Manipulacja stanami spinowymi centrum NV wymaga przechodzenia między stanem podstawowym a stanami wzbudzonymi ujemnego stanu ładunkowego. Fotojonizacja centrów NV jest więc zwykle zjawiskiem niepożądanym – wzbudzenie elektronu do pasma przewodnictwa skutkuje przejściem defektu ze stanu ujemnego do stanu neutralnego. Istnieją jednak eksperymenty, w których fotojonizacja jest intencjonalna. Przykładem może być odczyt stanu spinowego przez konwersję spin-ładunek polegający na przekształceniu stanu spinowego w rozkład stanów ładunkowych, a następnie odczycie tego stanu przez za pomocą fluorescencji, która rozróżnia stany ładunkowe; konwersja zachodzi dzięki spinowo zależnym procesom fotojonizacji i rekombinacji [86].

Stan podstawowy centrum NV w ujemnym stanie ładunkowym to tryplet 3A_2 , w którym obsadzenie stanów w przerwie dla $m_s = 1$ można zapisać jako $|a_1\bar{a}_1e_xe_y\rangle$ (rys. 6a). Do stanów wzbudzonych należą tryplety $^3E_{x/y}$ (dla $m_s = 1$ jest to $|a_1e_xe_y\bar{e}_{y/x}\rangle$, rys. 6b) oraz stany singletowe, 1A_1 oraz $^1E_{x/y}$, o charakterze wieloreferencyjnym (przykładowo, $|^1E_x\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|a_1\bar{a}_1e_x\bar{e}_x\rangle - |a_1\bar{a}_1e_y\bar{e}_y\rangle)$). Fotojonizacja może następować z każdego z nich (rys. 6c), jednak stan 1A_1 jest pozbawiony istotnego znaczenia praktycznego ze względu na bardzo krótki czas życia (0,1 ns [87]) i dlatego pominęliśmy go w dalszych rozważaniach. Pobudzenie optyczne może skutkować jednak nie tylko fotojonizacją, ale także przejściami pomiędzy stanami centrum NV⁻ – zarówno jako absorpcja wewnątrzdefektowa, jak i emisja wymuszona. Wewnątrzdefektowe przejścia optyczne zachodzą pomiędzy stanami o tej samej multipletowości, zaś energie ZPL wynoszą 1,945 eV dla przejścia $^3A_2 \leftrightarrow ^3E$ i 1,19 eV dla przejścia $^1A_1 \leftrightarrow ^1E$.



Rys. 6. A: Obsadzenie poziomów jednoelektronowych w stanie 3A_2 ($m_s = 1$). Strzałka oznacza wzbudzenie elektronu z e_y do pasma przewodnictwa równoznaczne z fotojonizacją.

B: Obsadzenie poziomów jednoelektronowych w stanie 3E ($m_s = 1$), strzałka oznacza fotojonizację. C: Diagram energetyczny stanów NV w stanie ujemnym wraz z zaznaczonymi procesami fotojonizacji oraz końcowymi stanami neutralnego NV. Źródło: praca [H6].

W pracy [H6] zbadaliśmy procesy fotojonizacji centrów NV, wyznaczając energie progowe oraz przekroje czynne na fotojonizację, rozpatrując wszystkie możliwe stany początkowe (rys.

6c). Przedstawiliśmy również wyniki dotyczące innych procesów optycznych istotnych w rozpatrywanym zakresie spektralnym, to jest absorpcji i emisji wymuszonej. Praca [H6] miała w naszym zamyśle pełnić rolę swego rodzaju przewodnika dla eksperymentatorów, określającego intensywność różnych procesów optycznych w najistotniejszym praktycznie zakresie spektralnym.

Fotojonizacja ze stanu podstawowego 3A_2 może być (w przybliżeniu jednoelektronowym) rozumiana jako wzbudzenie elektronu ze zlokalizowanego orbitala $e_{x/y}$ do pasma przewodnictwa, w wyniku czego centrum NV przechodzi do stanu dubletowego 2E neutralnego stanu ładunkowego. Otrzymaliśmy energię progową 2,67 eV, w dobrej zgodności z wartościami eksperymentalnymi 2,6 eV, wyznaczoną przez analizę dynamiki konwersji stanów ładunkowych [88], oraz 2,7 eV, otrzymaną przez dopasowanie zależności teoretycznej do zmierzonego fragmentu widma przekroju czynnego na fotojonizację [89].

Fotojonizacja ze stanu 3E zachodzi podobnie – elektron ze stanu $\overline{e_{x/y}}$ przechodzi do pasma przewodnictwa, natomiast pozostałe stany zachowują pierwotną konfigurację obsadzeń, w wyniku czego finalny stan to kwartet 4A_2 neutralnego stanu ładunkowego. Energię progową można wyznaczyć modyfikując energię progową otrzymaną dla 3A_2 o różnice energetyczne między stanami końcowymi oraz początkowymi dla obu procesów. Różnica dla stanów początkowych jest równa po prostu E_{ZPL} (wartość obliczona: 2,00 eV), natomiast wyznaczając różnicę dla stanów końcowych (4A_2 i 2E) otrzymaliśmy 0,48 eV. Wszystkie stany mają charakter jednoreferencyjny, dlatego obliczenia mogły być wykonane metodą ΔSCF . Wyznaczona przez nas energia progowa fotojonizacji ze stanu 3E wynosi 1,15 eV.

Chociaż stan singletowy 1E jest wieloreferencyjny, jednak w obu składowych wyznacznikach Slatera występuje obsadzenie typu $a_1^2 e^2$, zatem w wyniku fotojonizacji osiąga się obsadzenie typu $a_1^2 e$, czyli stan dubletowy 2E . Stosując podobną procedurę, jak w przypadku 3E , energię progową oszacowaliśmy na 2,2 eV.

Przekrój czynny na fotojonizację defektu (z uwzględnieniem relaksacji sieci związanej ze zmianą stanu ładunkowego) opisuje się równaniem

$$\sigma_{ph}(\varepsilon) = \left(\frac{E_{eff}}{E_0} \right)^2 \varepsilon \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{1}{\varepsilon'} \frac{4\pi^2 \alpha}{3n_D} \varepsilon \sum_j \mu_{ij}^2 \delta(\varepsilon - E_{ij}) A(\varepsilon - \varepsilon') d\varepsilon' \quad (5)$$

gdzie α jest stałą struktury subtelnej, i oznacza numer stanu początkowego (czyli defektowego) zaś A jest spektralną funkcją sprzężenia elektron-fonon (wykorzystano dane z [90]); pozostałe symbole zostały wyjaśnione wcześniej. Wyznaczając dipolowe momenty przejścia μ_{ij} założono, że wszystkie orbitale poza tymi, których obsadzenie zmienia się, są takie same w stanach początkowym i końcowym. Dzięki temu założeniu oraz zastosowaniu reguł Slatera-Condon dipolowe momenty przejścia, w ogólności trudne obliczeniowo, można przybliżyć elementami macierzowymi zawierającymi łatwo dostępne ab initio orbitale jednoelektronowe (Kohna-Shama). Przykładowo, dla fotojonizacji z 3A_2 :

$$\vec{\mu} = \left\langle ^3A_2; m_s = 1 \left| \sum_i \vec{r}_i \right| \left(^2E_{x,y}; m_s = \frac{1}{2} \right) \times \phi_c \right\rangle \cong \langle e_{x/y} | \vec{r} | \phi_c \rangle \quad (6)$$

gdzie ϕ_c jest stanem pasma przewodnictwa. W przypadku wieloreferencyjnego singletu 1E taki rachunek nie byłby możliwy, dlatego wartości $\vec{\mu}$ dla fotojonizacji z 1E przybliżyliśmy wartościami otrzymanymi dla 3A_2 . Zależności spektralne dla singletu należy więc uznać za mniej dokładne.

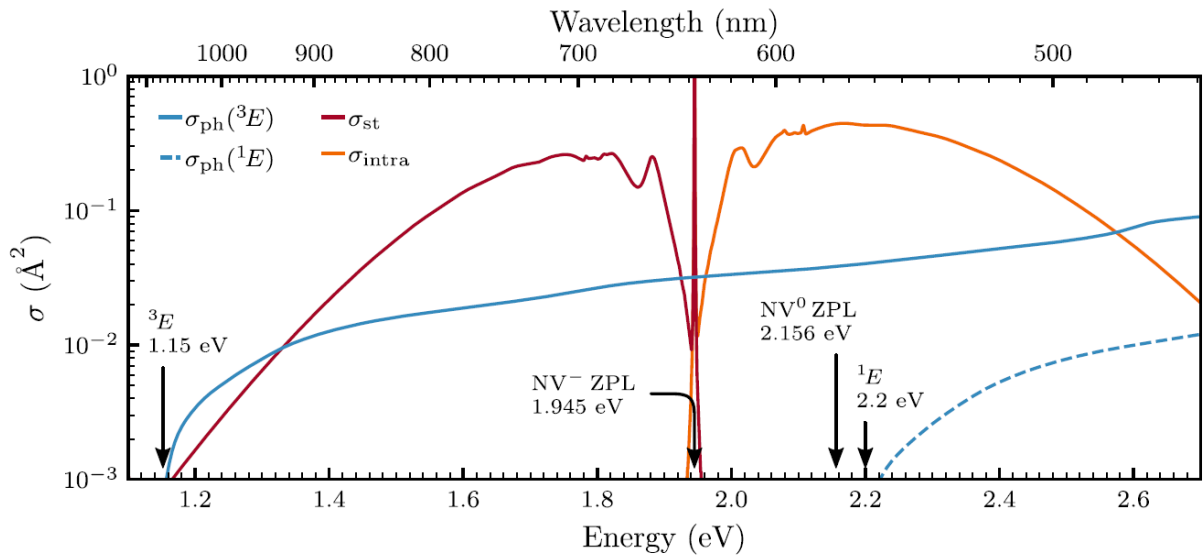
Wartość $\frac{E_{eff}}{E_0}$ można oszacować korzystając z klasycznych modeli Lorentza-Lorenza lub Onsagera; korzystając z uważanego za dokładniejszy [91] modelu Onsagera otrzymaliśmy wartość 1,38. Postanowiliśmy również oszacować $\frac{E_{eff}}{E_0}$ ab initio, porównując eksperymentalny czas życia stanu wzbudzonego z wartością obliczoną przy użyciu równania 2 dla przejścia $^3E \rightarrow ^3A_2$ centrum NV. Wartość obliczona przez nas wynosi 12,2 ns, natomiast wartość eksperymentalna – 12,0 ns [30], co oznacza, że $\frac{E_{eff}}{E_0} = 1,01$. Biorąc pod uwagę zarówno otrzymane oszacowania, jak i mnogość przybliżeń przyjmowanych w obliczeniach ab initio o trudnych do oszacowania niepewnościach, postanowiliśmy pominąć czynnik $\frac{E_{eff}}{E_0}$ w dalszych obliczeniach (tzn. przyjmując wartość równą jeden).

Nasze obliczenia mają charakter pionierski, dlatego ich wykonanie wymagało rozwiązania wielu nowych problemów metodologicznych. Wśród nich można wymienić (i) wybór stanu ładunkowego, dla którego będą wyznaczane elementy macierzy optycznej (równanie 6), (ii) bardzo wolną zbieżność wartości σ_{ph} w funkcji gęstości sieci punktów w I strefie Brillouina czy (iii) pojawianie się „mini-przerw” w pasmie przewodnictwa spowodowane sztuczną obecnością periodycznej sieci defektów, co jest skutkiem zastosowania periodycznych warunków brzegowych do badanej superkomórki z defektem.

Problem (i) wynika z faktu, że $e_{x/y}$ (równanie 6) jest stanem centrum NV w stanie ujemnym, natomiast, po fotojonizacji, centrum staje się neutralne, zatem ϕ_c powinno być określone dla superkomórki z neutralnym NV. Obliczenie $\vec{\mu}$ można zatem wykonać albo dla stanu ujemnego, albo dla neutralnego. Można przypuszczać, że stany zlokalizowane słabiej zmieniają swój charakter z obsadzeniem niż zdelokalizowane, dlatego wykonanie obliczeń dla stanu ładunkowego neutralnego będzie dokładniejsze. Obliczając całkę przekrywania dla orbitalu defektowego w stanie obsadzonym i nieobsadzonym stwierdziliśmy, że przekrywanie przekracza 99%. Postanowiliśmy więc obliczenia $\vec{\mu}$ wykonać dla neutralnego stanu ładunkowego.

Wartości przekroju czynnego należy osobno wyznaczyć dla każdego punktu $\vec{k}$, a następnie uśrednić, przy czym dokładność rośnie z ilością rozważanych punktów. Okazało się, że wartości σ_{ph} stają się zbieżne dla znacznie gęstszej sieci punktów $\vec{k}$ niż gęstość ładunku. By rozwiązać problem (ii), ostatecznie wykonaliśmy samouzgodnione obliczenia stosując sieć 6x6x6 punktów $\vec{k}$, otrzymując gęstość ładunku, a następnie dla tak otrzymanej gęstości wykonaliśmy pojedyncze obliczenie (bez samouzgodnienia) stosując sieć punktów 14x14x14. Biorąc pod uwagę ogromny koszt, obliczenia σ_{ph} zostały wykonane przy użyciu funkcjonału PBE.

Problem (iii) jest efektem zastosowania periodycznych warunków brzegowych do superkomórki z pojedynczym defektem, skutkującym otrzymaniem struktury pasmowej odpowiadającej kryształowi diamentu nie z jednym centrum NV, ale z ich siecią. W rezultacie powstają miniprzerwy w pasmie przewodnictwa – na ich brzegach występują stany graniczne, jeden o minimalnym, a drugi o maksymalnym kwadracie modułu w pozycjach centrów NV (podobnie jak w modelu prawie swobodnych elektronów na granicy I strefy Brillouina potencjał zaburzający wytwarza dwa stany o minimalnej i maksymalnej gęstości w węzłach sieci), co prowadzi do skoku wartości momentu dipolowego przejścia. W celu rozwiązania tego problemu wykorzystaliśmy technikę „rozwijania” (unfolding) pasma przedstawioną w [92]. Pasma przewodnictwa superkomórki z defektem zostało „rozwinęte” do szerokości I strefy Brillouina komórki prymitywnej. W rezultacie jeden punkt k superkomórki po rozwinięciu odpowiada wielu wartościom k . Dla każdego k superkomórki znajdowaliśmy więc punkt k rozwiniętej struktury o największej wadze spektralnej, następnie znajdowaliśmy najbliższy energetycznie stan kryształu idealnego (bez defektu) – i na podstawie jego energii znajdowaliśmy różnicę E_{ij} (równanie 5). W celu wyeliminowania nieciągłości $\vec{\mu}$, dla każdego stanu pasma przewodnictwa jako wartość dipolowego momentu przejścia dla danego k przyjęliśmy średnią po wartościach odpowiadających przedziałowi $k \pm \Delta r_k$ w tym samym pasmie n , przy czym za Δr_k przyjęliśmy $0,57 \text{ nm}^{-1}$.



Rys. 7. Obliczone przekroje czynne na procesy fotojonizacji z 3E i 1E (energia progowa fotojonizacji z 3A_2 jest poza przedstawionym zakresem spektralnym), emisję wymuszoną i absorpcję wewnątrzdefektową w funkcji energii fotonu. Źródło: praca [H6].

Rysunek 7 przedstawia otrzymane zależności spektralne przekrojów czynnych na fotojonizację ze stanów 3E i 1E (energia progowa fotojonizacji z 3A_2 jest poza zilustrowanym zakresem), uwzględniając także dwa konkurencyjne procesy: absorpcję $^3A_2 \rightarrow ^3E$ oraz emisję wymuszoną $^3E \rightarrow ^3A_2$. Procesy konkurencyjne zostały zbadane w podobny sposób do fotojonizacji, przy czym ich przypadek jest prostszy, bo wymagał rozważenia wyłącznie jednego stanu początkowego i jednego końcowego.

Na podstawie otrzymanych przez nas wyników mogliśmy zaproponować wyjaśnienie wyników eksperymentalnych dotyczących fotodynamiki centrów NV otrzymanych w [38, 93, 94], jak również wyników pomiarów elektronowego rezonansu spinowego (ESR) [95].

W pracy [38] badano dynamikę zmian stanu ładunkowego centrów NV. Stwierdzono, że stosunek przekroju czynnego na emisję wymuszoną do przekroju czynnego na fotojonizację wynosi 13 przy pobudzenie fotonami o energii 1,618 eV. Otrzymany przez nas wynik obliczeniowy równy 10 jest w dobrej zgodności z wartością eksperymentalną.

W pracach [93] i [94] stwierdzono, że fotojonizacja jest wydajna, a jej intensywność istotnie przeważa nad intensywnością emisji wymuszonej, jeśli do pobudzenia optycznego wykorzystuje się fotony 1,17 eV [94] lub 1,93 eV [93]. Analizując rysunek 7 można zauważyć, że dla wskazanych energii przekrój czynny na fotojonizację jest większy niż przekrój czynny na emisję wymuszoną, co tłumaczy wyniki eksperymentalne.

W pracy [37] zasugerowano, że po fotojonizacji ze stanu 3E momentalnie następuje proces Augera: elektron z pasma przewodnictwa zostaje wychwycony na orbital a_1 , zaś jego energia zostaje przekazana elektronowi z orbitala e , który przechodzi do pasma przewodnictwa. W rezultacie finalnym stanem jest nie 4A_2 , ale 2E , będący stanem podstawowym NV w stanie neutralnym. W naszej publikacji [H6] argumentujemy, że szybkość procesu Augera jest zbyt mała, by mógł powodować przejście do 2E . Elektron uwolniony w wyniku fotojonizacji po czasie 1 ns znajduje się aż 2000 nm od centrum NV, natomiast założenie, że następuje wychwyt innego elektronu wymagałoby przyjęcia nierealistycznie wysokiej koncentracji elektronów (przekraczającej 10^{20} cm^{-3}). Bardziej prawdopodobne jest więc pozostawianie centrum NV po fotojonizacji w stanie 4A_2 . Relaksacja do 2E ostatecznie oczywiście nastąpi, ale czas życia stanu 4A_2 powinien być długi ze względu na słabe oddziaływanie spinowo-orbitalne. Późniejsza praca [96] bada ten problem dokładnie, stwierdzając, że relaksacja przez sprzężenie spinowo-orbitalne zachodzi wyłącznie jako efekt drugiego rzędu, tzn. z udziałem innego stanu (w tym przypadku dubletu 2E), zaś analizując szybkość przejścia otrzymano wartości rzędu mikrosekund (wynik silnie zależy od różnicy energetycznej 4A_2 i 2E , której wartości literaturowe różnią się nawet o kilkaset meV).

W badaniu [95] obserwowano silny sygnał ESR przyporządkowany do stanu 4A_2 przy pobudzaniu optycznym o energii większej niż 2,156 eV. Jak wiadomo, oświetlenie o energii większej niż ZPL (1,945 eV) powoduje optyczną polaryzację spinu (tzw. pompowanie) ze względu na większe prawdopodobieństwo wolniejszego ISC, czyli niepromienistej relaksacji poprzez singlety, dla stanów $m_s = \pm 1$ niż $m_s = 0$; po pewnym czasie większość centrów NV $^-$ jest więc w stanie $m_s = 0$ (dla którego dominuje szybka relaksacja promienista) [30]. W rezultacie, w eksperymencie [95] można się spodziewać, że fotojonizacja następuje głównie z $|^3E, m_s = 0\rangle$. W pracy [H6] pokazujemy, że fotojonizacja z $|^3E, m_s = 0\rangle$ prowadzi do $|^4A_2, m_s = \pm \frac{1}{2}\rangle$, zatem przy użytym w [95] oświetleniu $>2,156 \text{ eV}$ obserwacja polaryzacji spinowej stanu 4A_2 jest spodziewanym wynikiem. Takie wyjaśnienie wyniku przedstawionego w [95] jest oczywiście możliwe jedynie przy założeniu, że proces Augera nie zachodzi. W późniejszej pracy [96] zauważono, że choć w warunkach eksperymentalnych opisanych w [95] zaproponowany przez nas mechanizm jest prawdopodobny, to jednak w ogólności użyte

pobudzenie optyczne może też prowadzić do innego rezultatu; energia 2,156 eV przekracza bowiem wartość progową rekombinacji, co może skutkować powrotem centrum NV do ujemnego stanu ładunkowego. Polaryzacja spinowa stanu 4A_2 wymaga więc wykluczenia rekombinacji w czasie pobudzenia, co oznacza konieczność precyzyjnego doboru intensywności światła oraz zminimalizowania wpływu innych procesów (np. związanych z innymi defektami), mogących wytwarzać swobodne nośniki w czasie oświetlenia.

Mój wkład w pracę [H6] polegał na wykonaniu obliczeń energii rozpatrywanych stanów i energii progowych na procesy fotojonizacji, zbadaniu problemu pola lokalnego oraz udziale w redakcji manuskryptu.

Praca [H6] została wyróżniona przez edytorów Physical Review B („Editors’ Suggestion”).

4.12 Funkcjonały z rodziny SCAN w zastosowaniu do badania defektów w diamencie – praca [H7]

Problem doboru metodologii do zbadania konkretnego problemu w obliczeniowej fizyce defektów sprowadza się zwykle do klasycznego dylematu wszelkich symulacji numerycznych, jakim jest poszukiwanie kompromisu między dokładnością a kosztem obliczeniowym. Jedną z pierwszych decyzji metodologicznych, jakie należy podjąć stosując metodę DFT, jest wybór parametryzacji funkcjonału wymiennie-korelacyjnego (XC). Standardem w badaniach ab initio defektów są obecnie funkcjonały typu GGA (w szczególności funkcjonal Perdew-Burke-Ernzerhof, PBE) oraz funkcjonały hybrydowe (w szczególności Heyd-Scuseria-Ernzerhof, HSE) [97].

Zaletą funkcjonału PBE jest niski koszt obliczeniowy, natomiast wadą – systematyczne zaniżanie przerwy energetycznej czy błąd samoodziaływania, nieunikniony w funkcjonalach XC o charakterze lokalnym czy półlokalnym. Błąd samoodziaływania uniemożliwia często poprawną lokalizację ładunku na stanie defektowym, prowadząc w efekcie do niepoprawnych geometrii czy zaniżonych energii relaksacji. Hybrydowy funkcjonal HSE w wielu aspektach znacząco poprawia dokładność obliczeń, jednak lokalny charakter wymiany obliczanej metodą Hartreego-Foka czyni jego koszt obliczeniowy wysokim. Pewną niedogodnością jest też konieczność doboru parametru mieszania. Choć w podstawowym sformułowaniu jego wartość jest ustalona i wynosi 0,25 (co zresztą ma formalne uzasadnienie jedynie dla PBE0), badacze często zmieniają jego wartość, dostrajając go najczęściej do eksperymentalnej przerwy energetycznej, a niekiedy do twierdzenia Koopmansa [22] lub stałej dielektrycznej. Poprawne odtworzenie przerwy energetycznej nie gwarantuje jednak poprawnej charakteryzacji defektu: w przypadku diamentu funkcjonal HSE z parametrem mieszania równym 0,25 daje zaniżoną przerwę energetyczną i jednocześnie systematycznie zawyżone energie ZPL defektów [55], zaś dostrojenie parametru mieszania do przerwy powiększyłoby błąd E_{ZPL} . Mimo niedoskonałości, funkcjonal HSE stał się obecnie koniem roboczym badań ab initio defektów w półprzewodnikach i izolatorach, ustępując PBE jedynie w obliczeniach wielkoskalowych lub wysokokosztowych.

Powstały w 2015 funkcjonal SCAN [43] należy do funkcjonalów XC typu meta-GGA, uzależniających energię wymiennie-korelacyjną nie tylko od gęstości elektronowej i jej gradientu (z uwzględnieniem polaryzacji spinowej), ale także od orbitalnej gęstości energii kinetycznej ($\tau(\vec{r}) = \frac{1}{2} \sum_i |\nabla \psi_i(\vec{r})|^2$). Późniejsze badania wykazały jego wyższość nad funkcjonalami GGA i innymi meta-GGA w wyznaczaniu stałych sieciowych i przerw energetycznych [98, 99] przy zbliżonym koszcie obliczeniowym. W celu wyeliminowania numerycznych niestabilności pierwotnego funkcjonalu SCAN, opracowano jego ulepszone wersje: rSCAN [100] oraz ostatecznie r^2 SCAN [101], który łączy wysoką stabilność rSCAN z formalnym spełnieniem wszystkich warunków wymaganych od funkcjonalu typu meta-GGA.

W pracy [H7] sprawdziliśmy stosowalność funkcjonalów XC z rodziny SCAN (SCAN, rSCAN, r^2 SCAN) do badania defektów w diamencie (NV, SiV, GeV, SnV), wyznaczając ich energie tworzenia, energie przejść, energie ZPL oraz widmo optyczne (tylko dla NV) i porównując wyniki z wartościami otrzymanymi przy użyciu standardowych funkcjonalów XC, czyli PBE i HSE, a tam gdzie to możliwe, także z eksperymentem. Pokazaliśmy, że wyniki otrzymane przy użyciu SCAN wykazują lepszą zgodność z eksperymentalnymi niż PBE. Co szczególnie ciekawe, pokazaliśmy również, że wartości energii ZPL otrzymane przy użyciu funkcjonalów SCAN wykazują dokładność porównywalną z HSE, natomiast widmo optyczne otrzymane przy użyciu funkcjonalu z rodziny SCAN było najdokładniejsze.

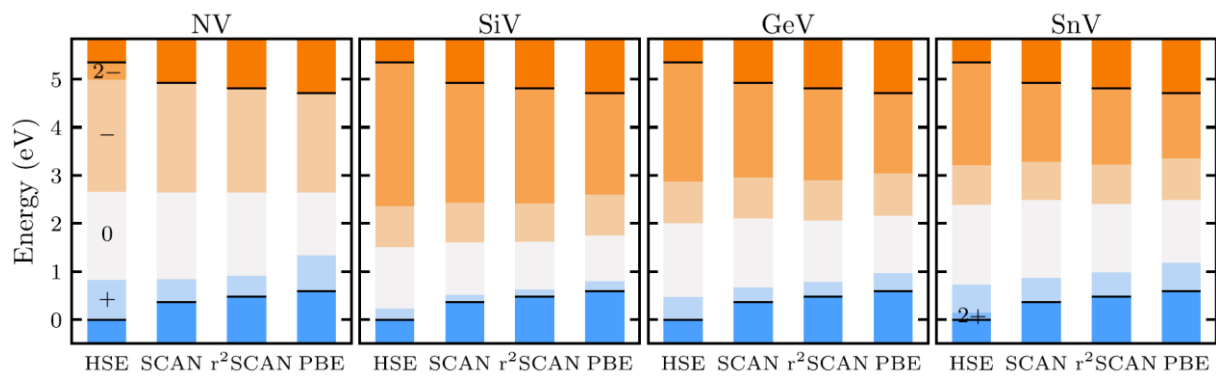
Badania rozpoczęliśmy od zbadania właściwości diamentu (bez defektu). Okazało się, że funkcjonal SCAN najdokładniej odtwarza eksperymentalne wartości stałej sieciowej oraz współczynnika sprężystości objętościowej (obliczenia metodą Rose’a-Vineta), natomiast r^2 SCAN daje najdokładniejsze widmo dyspersji fononów, przewyższając nie tylko PBE, ale i HSE. Szerokości przerwy energetycznej wyznaczone z użyciem funkcjonalów SCAN (4,56 eV, 4,38 eV i 4,33 eV dla SCAN, rSCAN i r^2 SCAN) są pomiędzy wartościami odpowiadającymi PBE (4,12 eV) i HSE (5,34 eV).

Wyznaczone wartości energii tworzenia defektów tworzą systematyczny trend HSE>SCAN>PBE (dla energii tworzenia brak referencyjnych wartości eksperymentalnych). Zaproponowaliśmy wyjaśnienie tego trendu zależnością zaobserwowaną dla innych materiałów w [102]: w materiałach kowalencyjnych szersza przerwa energetyczna oznacza większą szerokość pasma walencyjnego i silniejsze oddziaływanie kowalencyjne, co skutkuje większą pracą konieczną do wyjęcia atomu z materiału i w rezultacie większą energią tworzenia defektów związanych z wakansami (jak G4V).

Następnie znaleźliśmy energie przejść pomiędzy stabilnymi stanami ładunkowymi. Aby móc porównać wyniki otrzymane przy użyciu różnych funkcjonalów XC, wyznaczaliśmy najpierw pozycje krawędzi pasm względem poziomu próżni (tzn. potencjał jonizacji i powinowactwo elektronowe). W tym celu wykonaliśmy obliczenia przebiegu potencjału elektrostatycznego na granicy próżni i powierzchni diamentu, rozpatrując powierzchnię (001) z rekonstrukcją (2x1), co pozwoliło znacząco osłabić długozasięgowy wpływ pola elektrycznego materiału. Zaobserwowaliśmy bliskie symetrycznemu zamykanie przerwy energetycznej (tzn. równe przesunięcia obu krawędzi pasm) przy przejściu od HSE do SCAN; podobny wynik dla materiałów kowalencyjnych zaobserwowano w przeszłości dla HSE/PBE [103]. Znajac

pozycje krawędzi pasm względem próżni, wyrównaliśmy energie przejść pomiędzy stanami ładunkowymi do wspólnego poziomu referencyjnego (rys. 8). Zauważyliśmy, że pozycje głębokich przejść względem poziomu referencyjnego wykazują niewielką zależność od funkcjonału, co jest wynikiem spodziewanym, znając wcześniejsze badania HSE vs. PBE [104].

W kolejnym kroku zbadaliśmy energie ZPL dla centrów NV i G4V, rozpatrując przejście $^3A_2 \leftrightarrow ^3E$ w NV oraz $^2E_g \leftrightarrow ^2E_u$ w G4V (ujemne stany ładunkowe). Zauważyliśmy, że średni błąd bezwzględny między wartościami eksperymentalnymi a obliczonymi jest podobny w przypadku HSE (0,068 eV) i SCAN (0,070 eV), z tą różnicą, że HSE wartości E_{ZPL} zawyża, zaś SCAN – zaniża. Średni błąd w przypadku PBE był znacznie większy (0,203 eV).



Rys. 8. Energie przejść pomiędzy stanami ładunkowymi dla badanych defektów. Energie krawędzi pasm zostały wyrównane do wspólnego poziomu referencyjnego (na podstawie różnic potencjału jonizacji). Źródło: [H7].

W ostatniej części pracy [H7] zbadaliśmy widmo optyczne przejścia $^3E \rightarrow ^3A_2$ ujemnie naładowanego centrum NV, porównując wyniki obliczeń z danymi eksperymentalnymi. Choć zgodność czynnika Huanga-Rhys z wartością eksperymentalną (3,49) jest lepsza dla HSE (3,76) niż dla r^2 SCAN (3,17), jednak najlepszą jakościową zgodność, rozumianą jako precyzję odtworzenia detali (m. in. intensywność pików fononowych 60 meV, charakterystyczna podwójna struktura w 140-160 meV), otrzymaliśmy stosując r^2 SCAN.

Funkcjonały XC z rodziny SCAN okazały się być skutecznym i wydajnym narzędziem badania defektów w diamencie. Wyniki otrzymane z użyciem SCAN są znacznie dokładniejsze niż odpowiadające PBE, zaś koszt obliczeniowy jest podobny. W niektórych natomiast zastosowaniach (E_{ZPL} , widmo optyczne) SCAN dorównuje nawet kosztownemu HSE. W pracy [H7] sformułowaliśmy wniosek, że funkcyjonały SCAN są najlepszym rozwiązaniem w przypadku obliczeń wielkoskalowych, zaś ich potencjał w modelowaniu widm optycznych defektów jest przynajmniej obiecujący.

Późniejsze badania potwierdziły nasze wnioski. W pracy [105], powstałej z moim udziałem, udało się odtworzyć z ogromną precyzją skomplikowane widmo luminescencyjne centrum C w krzemie, cechujące się obecnością pików fononowych o różnej naturze (mody

zlokalizowane, rezonansowe, kolektywne), wykorzystując właśnie SCAN; pokazaliśmy również, że użycie PBE znacząco pogarsza dokładność. Funkcjonały z rodziny SCAN są coraz powszechniej wykorzystywane przez społeczność defektową, najczęściej w obliczeniach wielkoskalowych [106, 107] i modelowaniu widm optycznych [108–110], i to nie tylko w materiałach czysto kowalencyjnych. Zademonstrowano również, że obliczona przy użyciu SCAN ciśnieniowa zależność E_{ZPL} centrów G4V wykazuje doskonałą zgodność z eksperymentem [111]. Co ciekawe, obliczona E_{ZPL} tetrameru węglowego w hBN [H2] jest w lepszej zgodności z wartością eksperymentalną (2,85 eV) stosując r²SCAN (2,74 eV) niż HSE (3,13 eV).

Mój wkład w pracę [H7] polegał na wykonaniu i przeanalizowaniu części obliczeń (energie tworzenia, energie przejść pomiędzy stanami ładunkowymi, potencjały jonizacji i powinowactwa elektronowe), przeprowadzeniu dyskusji otrzymanych wyników i napisaniu części manuskryptu.

4.13 Podsumowanie

Przedstawiony cykl prac stanowi spójny program modelowania ab initio defektów optycznie aktywnych w materiałach szerokoprzerwowych, ukierunkowany na zrozumienie fizycznych warunków kontroli emiterów kwantowych – kontroli powstawania, stabilności i emisji. W części dotyczącej hBN najważniejszym problemem była identyfikacja strukturalna emiterów oraz opis krajobrazu defektowego, w którym emitery powstają i funkcjonują. Prace [H1], [H2] i w pewnej mierze [H3] przypisują obserwowane emitery (UV, niebieski, czerwono-żółte) konkretnym defektom, natomiast [H3]–[H5] pokazują, jakie defekty związane z węglem, wodorem i tlenem mogą występować w materiale oraz jak wpływają na jego widmo luminescencji.

W części dotyczącej diamentu, materiału znacznie dojrzałego, akcent przesuwa się z identyfikacji struktury na kontrolę fotodynamiki oraz rozwój metod modelowania. Praca [H6] opisuje procesy fotojonizacji centrum NV i ich konkurencję z innymi procesami optycznymi, co ma znaczenie dla stabilności stanu ładunkowego i niezawodności optycznego adresowania centrum. Praca [H7] uzupełnia cykl o element metodologiczny, oceniając przydatność funkcyjonałów SCAN do obliczeń centrów barwnych w diamentcie i dowodzi, że funkcyjonały SCAN są wydajnym i dokładnym (w pewnych zastosowaniach wręcz zaskakująco!) narzędziem opisu defektów.

Choć pełne zrozumienie fizycznych warunków kontroli emiterów w materiałach szerokoprzerwowych pozostaje wciąż dalekim celem, mam nadzieję, że moimi wysiłkami badawczymi udało się uczynić go nieco mniej odległym, a otrzymane przeze mnie wyniki posłużą nie tylko do zaspokojenia naukowej ciekawości, ale też przyczynią się do rozwoju czyniących świat lepszym miejscem nowych technologii.

4.14 Posłowie

Przedstawione w cyklu habilitacyjnym badania prowadziłem od jesieni 2018 do wiosny 2026 roku. Prace rozpocząłem ponad rok po obronie doktoratu, który, choć też związany z modelowaniem defektów w ciałach stałych, reprezentował inną tematykę (metastabilne zmiany charakterystyk materiałów fotowoltaicznych o strukturze chalkopirytu).

Dziękuję wszystkim, bez których życzliwości nie mógłbym moich badań przeprowadzić. Dziękuję moim kolegom i współpracownikom z FTMC: Lukasowi, Mażenie, Vytautasowi i Rokasowi. Z głęboką wdzięcznością wspominam prof. Audriusa Alkauskasa, opiekuna mojego stażu podoktorskiego i twórcę grupy „Punktas” – nie tylko za serdeczne przyjęcie w grupie i przekazaną wiedzę, ale także za to, że swoim przykładem dał mi wzorzec uprawiania zawodu naukowca. Dziękuję także moim współpracownikom i przełożonym z Zakładu Półprzewodników Wydziału Fizyki Politechniki Warszawskiej za ich przychyłność i koleżeństwo. Szczególnie dziękuję moim najbliższym za ich podwójny wysiłek – czynnego wspierania oraz wyrozumiałości dla mojego zawodowego zaangażowania.

Habilitacja to zwieńczenie pewnego etapu, ale też początek następnego. Ten następny etap to nie tylko kontynuowanie już istniejących efektywnych współprac, ale też budowa zespołu na Wydziale Fizyki PW, realizującego własną linię badawczą skoncentrowaną na obliczeniowej fizyce materiałów ze szczególnym uwzględnieniem defektów – od modelowania wzrostu materiału po widma optyczne. Na optymizm co do powodzenia tego planu pozwala mi różnorodność posiadanych kompetencji badawczych, a zdobytych w procesie przygotowania opisanych tutaj publikacji – od znajomości metod wzrostu i charakteryzacji, przez modelowanie atomistyczne (termodynamika i kinetyka), po kwantowomechaniczne modelowanie struktury elektronowej i właściwości optycznych. Te umiejętności chciałbym nie tylko rozwijać i pożytecznie stosować, ale przede wszystkim – przekazywać młodszym współpracownikom.

4.15 Bibliografia

1. Couteau, C., Barz, S., Durt, T., Gerrits, T., Huwer, J., Prevedel, R., Rarity, J., Shields, A., Weihs, G.: Applications of single photons to quantum communication and computing. *Nat. Rev. Phys.* 5, 326–338 (2023). <https://doi.org/10.1038/s42254-023-00583-2>
2. Aharonovich, I., Englund, D., Toth, M.: Solid-state single-photon emitters. *Nat. Photonics*. 10, 631–641 (2016). <https://doi.org/10.1038/nphoton.2016.186>
3. Castelletto, S.: Silicon carbide single-photon sources: challenges and prospects. *Mater. Quantum Technol.* 1, 023001 (2021). <https://doi.org/10.1088/2633-4356/abe04a>
4. Çakan, A., Cholsuk, C., Gale, A., Kianinia, M., Paçal, S., Ateş, S., Aharonovich, I., Toth, M., Vogl, T.: Quantum Optics Applications of Hexagonal Boron Nitride Defects. *Adv. Opt. Mater.* 13, 2402508 (2025). <https://doi.org/10.1002/adom.202402508>
5. Qian, C., Villafañe, V., Schalk, M., Astakhov, G.V., Kentsch, U., Helm, M., Soubelet, P., Wilson, N.P., Rizzato, R., Mohr, S., Holleitner, A.W., Bucher, D.B., Stier, A.V., Finley, J.J.: Unveiling the

- Zero-Phonon Line of the Boron Vacancy Center by Cavity-Enhanced Emission. *Nano Lett.* 22, 5137–5142 (2022). <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.2c00739>
6. Gottscholl, A., Kianinia, M., Soltamov, V., Orlinskii, S., Mamin, G., Bradac, C., Kasper, C., Krambrock, K., Sperlich, A., Toth, M., Aharonovich, I., Dyakonov, V.: Initialization and read-out of intrinsic spin defects in a van der Waals crystal at room temperature. *Nat. Mater.* 19, 540–545 (2020). <https://doi.org/10.1038/s41563-020-0619-6>
 7. Tran, T.T., Bray, K., Ford, M.J., Toth, M., Aharonovich, I.: Quantum emission from hexagonal boron nitride monolayers. *Nat. Nanotechnol.* 11, 37–41 (2016). <https://doi.org/10.1038/nnano.2015.242>
 8. Carbone, A., Bendixen-Fernex De Mongex, D.-P., Krashenninnikov, A.V., Wubs, M., Huck, A., Hansen, T.W., Holleitner, A.W., Stenger, N., Kastl, C.: Creation and microscopic origins of single-photon emitters in transition-metal dichalcogenides and hexagonal boron nitride. *Appl. Phys. Rev.* 12, 031333 (2025). <https://doi.org/10.1063/5.0278132>
 9. Mendelson, N., Chugh, D., Reimers, J.R., Cheng, T.S., Gottscholl, A., Long, H., Mellor, C.J., Zettl, A., Dyakonov, V., Beton, P.H., Novikov, S.V., Jagadish, C., Tan, H.H., Ford, M.J., Toth, M., Bradac, C., Aharonovich, I.: Identifying carbon as the source of visible single-photon emission from hexagonal boron nitride. *Nat. Mater.* 20, 321–328 (2021). <https://doi.org/10.1038/s41563-020-00850-y>
 10. Sajid, A., Thygesen, K.S.: $V_N C_B$ defect as source of single photon emission from hexagonal boron nitride. *2D Mater.* 7, 031007 (2020). <https://doi.org/10.1088/2053-1583/ab8f61>
 11. Jara, C., Rauch, T., Botti, S., Marques, M.A.L., Norambuena, A., Coto, R., Castellanos-Águila, J.E., Maze, J.R., Munoz, F.: First-Principles Identification of Single Photon Emitters Based on Carbon Clusters in Hexagonal Boron Nitride. *J. Phys. Chem. A.* 125, 1325–1335 (2021). <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.0c07339>
 12. Li, K., Smart, T.J., Ping, Y.: Carbon trimer as a 2 eV single-photon emitter candidate in hexagonal boron nitride: A first-principles study. *Phys. Rev. Mater.* 6, L042201 (2022). <https://doi.org/10.1103/PhysRevMaterials.6.L042201>
 13. Auburger, P., Gali, A.: Towards *ab initio* identification of paramagnetic substitutional carbon defects in hexagonal boron nitride acting as quantum bits. *Phys. Rev. B.* 104, 075410 (2021). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.104.075410>
 14. Li, S., Pershin, A., Gali, A.: Quantum emission from coupled spin pairs in hexagonal boron nitride. *Nat. Commun.* 16, 5842 (2025). <https://doi.org/10.1038/s41467-025-61388-8>
 15. Turiansky, M.E., Alkauskas, A., Bassett, L.C., Van De Walle, C.G.: Dangling Bonds in Hexagonal Boron Nitride as Single-Photon Emitters. *Phys. Rev. Lett.* 123, 127401 (2019). <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.123.127401>
 16. Li, S., Gali, A.: Identification of an Oxygen Defect in Hexagonal Boron Nitride. *J. Phys. Chem. Lett.* 13, 9544–9551 (2022). <https://doi.org/10.1021/acs.jpclett.2c02687>
 17. Islam, M.S., Chowdhury, R.K., Barthelemy, M., Moczko, L., Hebraud, P., Berciaud, S., Barsella, A., Fras, F.: Large-Scale Statistical Analysis of Defect Emission in hBN: Revealing Spectral Families and Influence of Flake Morphology. *ACS Nano.* 18, 20980–20989 (2024). <https://doi.org/10.1021/acs.nano.3c10403>
 18. Shevitski, B., Gilbert, S.M., Chen, C.T., Kastl, C., Barnard, E.S., Wong, E., Ogletree, D.F., Watanabe, K., Taniguchi, T., Zettl, A., Aloni, S.: Blue-light-emitting color centers in high-quality hexagonal boron nitride. *Phys. Rev. B.* 100, 155419 (2019). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.100.155419>
 19. Fournier, C., Plaud, A., Roux, S., Pierret, A., Rosticher, M., Watanabe, K., Taniguchi, T., Buil, S., Quélin, X., Barjon, J., Hermier, J.-P., Delteil, A.: Position-controlled quantum emitters with reproducible emission wavelength in hexagonal boron nitride. *Nat. Commun.* 12, 3779 (2021). <https://doi.org/10.1038/s41467-021-24019-6>
 20. Gale, A., Li, C., Chen, Y., Watanabe, K., Taniguchi, T., Aharonovich, I., Toth, M.: Site-Specific Fabrication of Blue Quantum Emitters in Hexagonal Boron Nitride. *ACS Photonics.* 9, 2170–2177 (2022). <https://doi.org/10.1021/acsphotonics.2c00631>

21. Chen, Y., Gale, A., Yamamura, K., Horder, J., Condos, A., Watanabe, K., Taniguchi, T., Toth, M., Aharonovich, I.: Annealing of blue quantum emitters in carbon-doped hexagonal boron nitride. *Appl. Phys. Lett.* 123, 041902 (2023). <https://doi.org/10.1063/5.0155311>
22. Ganyecz, Á., Babar, R., Benedek, Z., Aharonovich, I., Barcza, G., Ivády, V.: First-principles theory of the nitrogen interstitial in hBN: a plausible model for the blue emitter. *Nanoscale*. 16, 4125–4139 (2024). <https://doi.org/10.1039/D3NR05811E>
23. Katzir, A., Suss, J.T., Zunger, A., Halperin, A.: Point defects in hexagonal boron nitride. I. EPR, thermoluminescence, and thermally-stimulated-current measurements. *Phys. Rev. B*. 11, 2370–2377 (1975). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.11.2370>
24. Bourrellier, R., Meuret, S., Tararan, A., Stéphan, O., Kociak, M., Tizei, L.H.G., Zobelli, A.: Bright UV Single Photon Emission at Point Defects in *h* -BN. *Nano Lett.* 16, 4317–4321 (2016). <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.6b01368>
25. Era, K., Minami, F., Kuzuba, T.: Fast luminescence from carbon-related defects of hexagonal boron nitride. *J. Lumin.* 24–25, 71–74 (1981). [https://doi.org/10.1016/0022-2313\(81\)90223-4](https://doi.org/10.1016/0022-2313(81)90223-4)
26. Uddin, M.R., Li, J., Lin, J.Y., Jiang, H.X.: Probing carbon impurities in hexagonal boron nitride epilayers. *Appl. Phys. Lett.* 110, 182107 (2017). <https://doi.org/10.1063/1.4982647>
27. Museur, L., Feldbach, E., Kanaev, A.: Defect-related photoluminescence of hexagonal boron nitride. *Phys. Rev. B*. 78, 155204 (2008). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.78.155204>
28. Dąbrowska, A.K., Binder, J., Prozheev, I., Tuomisto, F., Iwański, J., Tokarczyk, M., Korona, K.P., Kowalski, G., Stępniewski, R., Wymolek, A.: Defects in layered boron nitride grown by Metal Organic Vapor Phase Epitaxy: luminescence and positron annihilation studies. *J. Lumin.* 269, 120486 (2024). <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2024.120486>
29. Korona, K.P., Binder, J., Dąbrowska, A.K., Iwański, J., Reszka, A., Korona, T., Tokarczyk, M., Stępniewski, R., Wymolek, A.: Growth temperature induced changes of luminescence in epitaxial BN: from colour centres to donor–acceptor recombination. *Nanoscale*. 15, 9864–9877 (2023). <https://doi.org/10.1039/D3NR00578J>
30. Doherty, M.W., Manson, N.B., Delaney, P., Jelezko, F., Wrachtrup, J., Hollenberg, L.C.L.: The nitrogen-vacancy colour centre in diamond. *Phys. Rep.* 528, 1–45 (2013). <https://doi.org/10.1016/j.physrep.2013.02.001>
31. Loubser, J.H.N., Wyk, J.A.V.: Electron spin resonance in the study of diamond. *Rep. Prog. Phys.* 41, 1201–1248 (1978). <https://doi.org/10.1088/0034-4885/41/8/002>
32. Rogers, L.J., Armstrong, S., Sellars, M.J., Manson, N.B.: Infrared emission of the NV centre in diamond: Zeeman and uniaxial stress studies. *New J. Phys.* 10, 103024 (2008). <https://doi.org/10.1088/1367-2630/10/10/103024>
33. Alkauskas, A., Buckley, B.B., Awschalom, D.D., Van De Walle, C.G.: First-principles theory of the luminescence lineshape for the triplet transition in diamond NV centres. *New J. Phys.* 16, 073026 (2014). <https://doi.org/10.1088/1367-2630/16/7/073026>
34. Thiering, G., Gali, A.: *Ab initio* calculation of spin-orbit coupling for an NV center in diamond exhibiting dynamic Jahn-Teller effect. *Phys. Rev. B*. 96, 081115 (2017). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.96.081115>
35. Happacher, J., Bocquel, J., Dinani, H.T., Tschudin, M.A., Reiser, P., Broadway, D.A., Maze, J.R., Maletinsky, P.: Temperature-Dependent Photophysics of Single NV Centers in Diamond. *Phys. Rev. Lett.* 131, 086904 (2023). <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.131.086904>
36. Goldman, M.L., Sipahigil, A., Doherty, M.W., Yao, N.Y., Bennett, S.D., Markham, M., Twitchen, D.J., Manson, N.B., Kubanek, A., Lukin, M.D.: Phonon-Induced Population Dynamics and Intersystem Crossing in Nitrogen-Vacancy Centers. *Phys. Rev. Lett.* 114, 145502 (2015). <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.114.145502>
37. Siyushev, P., Pinto, H., Vörös, M., Gali, A., Jelezko, F., Wrachtrup, J.: Optically Controlled Switching of the Charge State of a Single Nitrogen-Vacancy Center in Diamond at Cryogenic Temperatures. *Phys. Rev. Lett.* 110, 167402 (2013). <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.110.167402>

38. Hacquebard, L., Childress, L.: Charge-state dynamics during excitation and depletion of the nitrogen-vacancy center in diamond. *Phys. Rev. A.* 97, 063408 (2018).
<https://doi.org/10.1103/PhysRevA.97.063408>
39. Collins, A.T.: The Fermi level in diamond. *J. Phys. Condens. Matter.* 14, 3743–3750 (2002).
<https://doi.org/10.1088/0953-8984/14/14/307>
40. Kresse, G., Furthmüller, J.: Efficient iterative schemes for *ab initio* total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Phys. Rev. B.* 54, 11169–11186 (1996).
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.54.11169>
41. Heyd, J., Scuseria, G.E., Ernzerhof, M.: Hybrid functionals based on a screened Coulomb potential. *J. Chem. Phys.* 118, 8207–8215 (2003). <https://doi.org/10.1063/1.1564060>
42. Perdew, J.P., Burke, K., Ernzerhof, M.: Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys. Rev. Lett.* 77, 3865–3868 (1996). <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>
43. Sun, J., Ruzsinszky, A., Perdew, J.P.: Strongly Constrained and Appropriately Normed Semilocal Density Functional. *Phys. Rev. Lett.* 115, 036402 (2015).
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.115.036402>
44. Blöchl, P.E.: Projector augmented-wave method. *Phys. Rev. B.* 50, 17953–17979 (1994).
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.50.17953>
45. Grimme, S.: Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction. *J. Comput. Chem.* 27, 1787–1799 (2006).
<https://doi.org/10.1002/jcc.20495>
46. Jones, R.O., Gunnarsson, O.: The density functional formalism, its applications and prospects. *Rev. Mod. Phys.* 61, 689–746 (1989). <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.61.689>
47. Solozhenko, V.L., Lazarenko, A.G., Petitet, J.-P., Kanaev, A.V.: Bandgap energy of graphite-like hexagonal boron nitride. *J. Phys. Chem. Solids.* 62, 1331–1334 (2001).
[https://doi.org/10.1016/S0022-3697\(01\)00030-0](https://doi.org/10.1016/S0022-3697(01)00030-0)
48. Du, X.Z., Li, J., Lin, J.Y., Jiang, H.X.: The origin of deep-level impurity transitions in hexagonal boron nitride. *Appl. Phys. Lett.* 106, 021110 (2015). <https://doi.org/10.1063/1.4905908>
49. Vokhmintsev, A., Weinstein, I., Zamyatin, D.: Electron-phonon interactions in subband excited photoluminescence of hexagonal boron nitride. *J. Lumin.* 208, 363–370 (2019).
<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2018.12.036>
50. Korona, T., Chojacki, M.: Exploring point defects in hexagonal boron-nitrogen monolayers. *Int. J. Quantum Chem.* 119, e25925 (2019). <https://doi.org/10.1002/qua.25925>
51. Weston, L., Wickramaratne, D., Mackoite, M., Alkauskas, A., Van De Walle, C.G.: Native point defects and impurities in hexagonal boron nitride. *Phys. Rev. B.* 97, 214104 (2018).
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.97.214104>
52. Cappellini, G., Satta, G., Palummo, M., Onida, G.: Optical properties of BN in cubic and layered hexagonal phases. *Phys. Rev. B.* 64, 035104 (2001).
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.64.035104>
53. Li, S., Pershin, A., Li, P., Gali, A.: Exceptionally strong coupling of defect emission in hexagonal boron nitride to stacking sequences. *Npj 2D Mater. Appl.* 8, 16 (2024).
<https://doi.org/10.1038/s41699-024-00455-y>
54. Hamdi, H., Thiering, G., Bodrog, Z., Ivády, V., Gali, A.: Stone–Wales defects in hexagonal boron nitride as ultraviolet emitters. *Npj Comput. Mater.* 6, 178 (2020).
<https://doi.org/10.1038/s41524-020-00451-y>
55. Thiering, G., Gali, A.: *Ab Initio* Magneto-Optical Spectrum of Group-IV Vacancy Color Centers in Diamond. *Phys. Rev. X.* 8, 021063 (2018). <https://doi.org/10.1103/PhysRevX.8.021063>
56. Li, S., Pershin, A., Thiering, G., Udvarhelyi, P., Gali, A.: Ultraviolet Quantum Emitters in Hexagonal Boron Nitride from Carbon Clusters. *J. Phys. Chem. Lett.* 13, 3150–3157 (2022).
<https://doi.org/10.1021/acs.jpclett.2c00665>
57. Plo, J., Pershin, A., Li, S., Poirier, T., Janzen, E., Schutte, H., Tian, M., Wynn, M., Bernard, S., Rousseau, A., Ibanez, A., Valvin, P., Desrat, W., Michel, T., Jacques, V., Gil, B., Kaminska, A., Wan, N., Edgar, J.H., Gali, A., Cassabois, G.: Isotope Substitution and Polytype Control for Point

- Defects Identification: The Case of the Ultraviolet Color Center in Hexagonal Boron Nitride. *Phys. Rev. X.* 15, 021045 (2025). <https://doi.org/10.1103/PhysRevX.15.021045>
58. Iwański, J., Korona, K.P., Tokarczyk, M., Kowalski, G., Dąbrowska, A.K., Tatarczak, P., Rogala, I., Biliska, M., Wójcik, M., Kret, S., Reszka, A., Kowalski, B.J., Li, S., Pershin, A., Gali, A., Binder, J., Wysmołek, A.: Revealing polytypism in 2D boron nitride with UV photoluminescence. *Npj 2D Mater. Appl.* 8, 72 (2024). <https://doi.org/10.1038/s41699-024-00511-7>
 59. Winter, M., Bousquet, M.H.E., Jacquemin, D., Duchemin, I., Blase, X.: Photoluminescent properties of the carbon-dimer defect in hexagonal boron-nitride: A many-body finite-size cluster approach. *Phys. Rev. Mater.* 5, 095201 (2021). <https://doi.org/10.1103/PhysRevMaterials.5.095201>
 60. Korona, T., Jankowska, J., Masoumifeshani, E.: Dicarbon defect in hexagonal boron nitride monolayer—a theoretical study. *Can. J. Chem.* 101, 684–697 (2023). <https://doi.org/10.1139/cjc-2022-0291>
 61. Zhigulin, I., Yamamura, K., Ivády, V., Gale, A., Horder, J., Lobo, C.J., Kianinia, M., Toth, M., Aharonovich, I.: Photophysics of blue quantum emitters in hexagonal boron nitride. *Mater. Quantum Technol.* 3, 015002 (2023). <https://doi.org/10.1088/2633-4356/acb87f>
 62. Zhigulin, I., Horder, J., Ivády, V., White, S.J.U., Gale, A., Li, C., Lobo, C.J., Toth, M., Aharonovich, I., Kianinia, M.: Stark Effect of Blue Quantum Emitters in Hexagonal Boron Nitride. *Phys. Rev. Appl.* 19, 044011 (2023). <https://doi.org/10.1103/PhysRevApplied.19.044011>
 63. Nedić, S., Yamamura, K., Gale, A., Aharonovich, I., Toth, M.: Electron Beam Restructuring of Quantum Emitters in Hexagonal Boron Nitride. *Adv. Opt. Mater.* 12, 2400908 (2024). <https://doi.org/10.1002/adom.202400908>
 64. Gale, A., Kianinia, M., Horder, J., Tweedie, C., Singhal, M., Scognamiglio, D., Qi, J., Liu, K., Verdi, C., Aharonovich, I., Toth, M.: Quantum Emitters in Rhombohedral Boron Nitride. *Adv. Opt. Mater.* 13, e00593 (2025). <https://doi.org/10.1002/adom.202500593>
 65. Moon, S., Im, S., Kim, J., Song, J., Ji, C., Pak, S., Kim, J.K.: Metal-organic chemical vapor deposition of hexagonal boron nitride: from high-quality growth to functional engineering. *2D Mater.* 12, 042006 (2025). <https://doi.org/10.1088/2053-1583/ae01b9>
 66. Onodera, M., Watanabe, K., Isayama, M., Arai, M., Masubuchi, S., Moriya, R., Taniguchi, T., Machida, T.: Carbon-Rich Domain in Hexagonal Boron Nitride: Carrier Mobility Degradation and Anomalous Bending of the Landau Fan Diagram in Adjacent Graphene. *Nano Lett.* 19, 7282–7286 (2019). <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.9b02879>
 67. Krivanek, O.L., Chisholm, M.F., Nicolosi, V., Pennycook, T.J., Corbin, G.J., Dellby, N., Murfitt, M.F., Own, C.S., Szilagyí, Z.S., Oxley, M.P., Pantelides, S.T., Pennycook, S.J.: Atom-by-atom structural and chemical analysis by annular dark-field electron microscopy. *Nature.* 464, 571–574 (2010). <https://doi.org/10.1038/nature08879>
 68. Huang, B., Lee, H.: Defect and impurity properties of hexagonal boron nitride: A first-principles calculation. *Phys. Rev. B.* 86, 245406 (2012). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.86.245406>
 69. Orton, J.W.: *The Story of Semiconductors*. Oxford University Press (2008)
 70. Yuge, K.: Phase stability of boron carbon nitride in a heterographene structure: A first-principles study. *Phys. Rev. B.* 79, 144109 (2009). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.79.144109>
 71. Jamróz, A., Majewski, J.A.: Morphology, Ordering, Stability, and Electronic Structure of Carbon-Doped Hexagonal Boron Nitride. *Phys. Status Solidi B.* 256, 1800554 (2019). <https://doi.org/10.1002/pssb.201800554>
 72. Da Rocha Martins, J., Chacham, H.: Disorder and Segregation in B–C–N Graphene-Type Layers and Nanotubes: Tuning the Band Gap. *ACS Nano.* 5, 385–393 (2011). <https://doi.org/10.1021/nn101809j>
 73. Benedek, Z., Babar, R., Ganyecz, Á., Szilvási, T., Legeza, Ö., Barcza, G., Ivády, V.: Symmetric carbon tetramers forming spin qubits in hexagonal boron nitride. *Npj Comput. Mater.* 9, 187 (2023). <https://doi.org/10.1038/s41524-023-01135-z>

74. Dreyer, C.E., Alkauskas, A., Lyons, J.L., Speck, J.S., Van De Walle, C.G.: Gallium vacancy complexes as a cause of Shockley-Read-Hall recombination in III-nitride light emitters. *Appl. Phys. Lett.* 108, 141101 (2016). <https://doi.org/10.1063/1.4942674>
75. Van De Walle, C.G., Neugebauer, J.: First-principles calculations for defects and impurities: Applications to III-nitrides. *J. Appl. Phys.* 95, 3851–3879 (2004). <https://doi.org/10.1063/1.1682673>
76. Nakamura, S., Mukai, T., Masayuki Senoh, M.S., Naruhito Iwasa, N.I.: Thermal Annealing Effects on P-Type Mg-Doped GaN Films. *Jpn. J. Appl. Phys.* 31, L139 (1992). <https://doi.org/10.1143/JJAP.31.L139>
77. Wang, V., Liu, R.-J., He, H.-P., Yang, C.-M., Ma, L.: Hybrid functional with semi-empirical van der Waals study of native defects in hexagonal BN. *Solid State Commun.* 177, 74–79 (2014). <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2013.09.031>
78. Zobelli, A., Ewels, C.P., Gloter, A., Seifert, G.: Vacancy migration in hexagonal boron nitride. *Phys. Rev. B.* 75, 094104 (2007). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.75.094104>
79. Alemoush, Z., Almohammad, M., Li, J., Lin, J.Y., Jiang, H.X.: Growth and probing the band-to-impurity transitions in oxygen-doped h-BN. *Appl. Phys. Lett.* 127, 172105 (2025). <https://doi.org/10.1063/5.0284827>
80. Iwański, J., Tatarczak, P., Tokarczyk, M., Dąbrowska, A.K., Pawłowski, J., Binder, J., Kowalski, G., Stępniewski, R., Wysmolek, A.: Temperature induced giant shift of phonon energy in epitaxial boron nitride layers. *Nanotechnology.* 34, 015202 (2023). <https://doi.org/10.1088/1361-6528/ac9629>
81. Wlasny, I., Stępniewski, R., Klusek, Z., Strupinski, W., Wysmolek, A.: Laser-controlled field effect in graphene/hexagonal boron nitride heterostructures. *J. Appl. Phys.* 123, 235103 (2018). <https://doi.org/10.1063/1.5027304>
82. Chen, Y., Oberg, L., Flick, J., Lozovoi, A., Meriles, C.A., Doherty, M.W.: Semiempirical *ab initio* modeling of bound states of deep defects in semiconductor quantum technologies. *Phys. Rev. B.* 109, L201115 (2024). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.109.L201115>
83. Alkauskas, A., McCluskey, M.D., Van De Walle, C.G.: Tutorial: Defects in semiconductors—Combining experiment and theory. *J. Appl. Phys.* 119, 181101 (2016). <https://doi.org/10.1063/1.4948245>
84. Na, Y.S., Kim, J.H., Kang, S., Jeong, J.H., Park, S., Kim, D.H., Ihm, K., Watanabe, K., Taniguchi, T., Kwon, Y.-K., Kim, Y.D., Lee, G.-H.: Modulation of optical and electrical properties in hexagonal boron nitride by defects induced via oxygen plasma treatment. *2D Mater.* 8, 045041 (2021). <https://doi.org/10.1088/2053-1583/ac2c10>
85. Grenadier, S.J., Maity, A., Li, J., Lin, J.Y., Jiang, H.X.: Origin and roles of oxygen impurities in hexagonal boron nitride epilayers. *Appl. Phys. Lett.* 112, 162103 (2018). <https://doi.org/10.1063/1.5026291>
86. Shields, B.J., Unterreithmeier, Q.P., De Leon, N.P., Park, H., Lukin, M.D.: Efficient Readout of a Single Spin State in Diamond via Spin-to-Charge Conversion. *Phys. Rev. Lett.* 114, 136402 (2015). <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.114.136402>
87. Ulbricht, R., Loh, Z.-H.: Excited-state lifetime of the N V – infrared transition in diamond. *Phys. Rev. B.* 98, 094309 (2018). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.98.094309>
88. Aslam, N., Waldherr, G., Neumann, P., Jelezko, F., Wrachtrup, J.: Photo-induced ionization dynamics of the nitrogen vacancy defect in diamond investigated by single-shot charge state detection. *New J. Phys.* 15, 013064 (2013). <https://doi.org/10.1088/1367-2630/15/1/013064>
89. Bourgeois, E., Londero, E., Buczak, K., Hruby, J., Gulka, M., Balasubramaniam, Y., Wachter, G., Stursa, J., Dobes, K., Aumayr, F., Trupke, M., Gali, A., Nesladek, M.: Enhanced photoelectric detection of NV magnetic resonances in diamond under dual-beam excitation. *Phys. Rev. B.* 95, 041402 (2017). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.95.041402>
90. Razinkovas, L., Doherty, M.W., Manson, N.B., Van De Walle, C.G., Alkauskas, A.: Vibrational and vibronic structure of isolated point defects: The nitrogen-vacancy center in diamond. *Phys. Rev. B.* 104, 045303 (2021). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.104.045303>

91. Stoneham, A.M.: Theory of defects in solids: electronic structure of defects in insulators and semiconductors. Clarendon Press, Oxford (2007)
92. Popescu, V., Zunger, A.: Extracting E versus k effective band structure from supercell calculations on alloys and impurities. *Phys. Rev. B.* 85, 085201 (2012). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.85.085201>
93. Irber, D.M., Poggiali, F., Kong, F., Kieschnick, M., Lühmann, T., Kwiatkowski, D., Meijer, J., Du, J., Shi, F., Reinhard, F.: Robust all-optical single-shot readout of nitrogen-vacancy centers in diamond. *Nat. Commun.* 12, 532 (2021). <https://doi.org/10.1038/s41467-020-20755-3>
94. Zhang, Q., Guo, Y., Ji, W., Wang, M., Yin, J., Kong, F., Lin, Y., Yin, C., Shi, F., Wang, Y., Du, J.: High-fidelity single-shot readout of single electron spin in diamond with spin-to-charge conversion. *Nat. Commun.* 12, 1529 (2021). <https://doi.org/10.1038/s41467-021-21781-5>
95. Felton, S., Edmonds, A.M., Newton, M.E., Martineau, P.M., Fisher, D., Twitchen, D.J.: Electron paramagnetic resonance studies of the neutral nitrogen vacancy in diamond. *Phys. Rev. B.* 77, 081201 (2008). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.77.081201>
96. Thiering, G., Gali, A.: Photoexcitation and recombination processes of the neutral nitrogen-vacancy center in diamond from first principles. *J. Appl. Phys.* 136, 084401 (2024). <https://doi.org/10.1063/5.0221228>
97. Freysoldt, C., Grabowski, B., Hickel, T., Neugebauer, J., Kresse, G., Janotti, A., Van De Walle, C.G.: First-principles calculations for point defects in solids. *Rev. Mod. Phys.* 86, 253–305 (2014). <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.86.253>
98. Tran, F., Stelzl, J., Blaha, P.: Rungs 1 to 4 of DFT Jacob’s ladder: Extensive test on the lattice constant, bulk modulus, and cohesive energy of solids. *J. Chem. Phys.* 144, 204120 (2016). <https://doi.org/10.1063/1.4948636>
99. Isaacs, E.B., Wolverton, C.: Performance of the strongly constrained and appropriately normed density functional for solid-state materials. *Phys. Rev. Mater.* 2, 063801 (2018). <https://doi.org/10.1103/PhysRevMaterials.2.063801>
100. Bartók, A.P., Yates, J.R.: Regularized SCAN functional. *J. Chem. Phys.* 150, 161101 (2019). <https://doi.org/10.1063/1.5094646>
101. Furness, J.W., Kaplan, A.D., Ning, J., Perdew, J.P., Sun, J.: Accurate and Numerically Efficient r^2 SCAN Meta-Generalized Gradient Approximation. *J. Phys. Chem. Lett.* 11, 8208–8215 (2020). <https://doi.org/10.1021/acs.jpclett.0c02405>
102. Ramprasad, R., Zhu, H., Rinke, P., Scheffler, M.: New Perspective on Formation Energies and Energy Levels of Point Defects in Nonmetals. *Phys. Rev. Lett.* 108, 066404 (2012). <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.108.066404>
103. Hinuma, Y., Grüneis, A., Kresse, G., Oba, F.: Band alignment of semiconductors from density-functional theory and many-body perturbation theory. *Phys. Rev. B.* 90, 155405 (2014). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.90.155405>
104. Alkauskas, A., Broqvist, P., Pasquarello, A.: Defect Energy Levels in Density Functional Calculations: Alignment and Band Gap Problem. *Phys. Rev. Lett.* 101, 046405 (2008). <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.101.046405>
105. Silkinis, R., Maciaszek, M., Žalandauskas, V., Bathen, M.E., Vines, L., Alkauskas, A., Razinkovas, L.: Optical lineshapes of the C center in silicon from *ab initio* calculations: Interplay of localized modes and bulk phonons. *Phys. Rev. B.* 111, 125136 (2025). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.111.125136>
106. Abbas, G., Bulancea-Lindvall, O., Davidsson, J., Armiento, R., Abrikosov, I.A.: Theoretical characterization of NV-like defects in 4H-SiC using ADAQ with SCAN and r2SCAN meta-GGA functionals. *Appl. Phys. Lett.* 126, 154001 (2025). <https://doi.org/10.1063/5.0252129>
107. Kuner, M.C., Kaplan, A.D., Persson, K.A., Asta, M., Chrzan, D.C.: MP-ALOE: an r2SCAN dataset for universal machine learning interatomic potentials. *Npj Comput. Mater.* 11, 352 (2025). <https://doi.org/10.1038/s41524-025-01834-9>

108. Žalandauskas, V., Silkinis, R., Vines, L., Razinkovas, L., Bathen, M.E.: Theory of the divacancy in 4H-SiC: impact of Jahn-Teller effect on optical properties. *Npj Comput. Mater.* 11, 155 (2025). <https://doi.org/10.1038/s41524-025-01609-2>
109. Silkinis, R., Žalandauskas, V., Thiering, G., Gali, A., Van De Walle, C.G., Alkauskas, A., Razinkovas, L.: Optical lineshapes for orbital singlet to doublet transitions in a dynamical Jahn-Teller system: The NiV – center in diamond. *Phys. Rev. B.* 110, 075303 (2024). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.110.075303>
110. Filippatos, P., Kuganathan, N., Chroneos, A.: First-Principles Investigation of the T- and M-Centers in Silicon Using Meta-GGA Functionals. *Adv. Theory Simul.* 9, e01468 (2026). <https://doi.org/10.1002/adts.202501468>
111. Vindolet, B., Adam, M.-P., Toraille, L., Chipaux, M., Hilberer, A., Dupuy, G., Razinkovas, L., Alkauskas, A., Thiering, G., Gali, A., De Feudis, M., Ngandeu Ngambou, M.W., Achard, J., Tallaire, A., Schmidt, M., Becher, C., Roch, J.-F.: Optical properties of SiV and GeV color centers in nanodiamonds under hydrostatic pressures up to 180 GPa. *Phys. Rev. B.* 106, 214109 (2022). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.106.214109>

5 Informacja o wykazywaniu się istotną aktywnością naukową albo artystyczną realizowaną w więcej niż jednej uczelni, instytucji naukowej lub instytucji kultury, w szczególności zagranicznej.

a) Aktywność naukowa (poza osiągnięciem habilitacyjnym)

W mojej działalności naukowej po uzyskaniu stopniu doktora, pomijając badania tworzące osiągnięcie habilitacyjne, prowadziłem prace dotyczące modelowania charakterystyk elektrycznych i elektrooptycznych półprzewodnika Cu(In,Ga)Se₂ oraz struktur opartych na tym materiale (ten kierunek jest kontynuacją badań prowadzonych w ramach pracy doktorskiej), modelowania ab initio właściwości optycznych defektów samoistnych w CuGaSe₂ oraz modelowania ab initio właściwości termodynamicznych i optycznych centrum C (czyli C_iO_i) w krzemie. Ponadto byłem także współautorem przeglądowej dotyczącej modelowania ab initio oddziaływań elektron-fonon i upamiętniającej wkład Audriusa Alkauskasa w tę dziedzinę.

Krótkie podsumowanie publikacji, jakie współtworzyłem po uzyskaniu stopniu doktora, a które nie należą do osiągnięcia habilitacyjnego:

1. R. Silkinis, M. Maciaszek, V. Žalandauskas, M. E. Bathen, L. Vines, A. Alkauskas, L. Razinkovas: “Optical lineshapes of the C center in silicon from ab initio calculations: Interplay of localized modes and bulk phonons”. *Phys. Rev. B* **111**, 125136 (2025).
Doi: 10.1103/PhysRevB.111.125136

Praca dotyczy modelowania charakterystyk termodynamicznych i optycznych centrum C (C_iO_i) w krzemie. W pracy przeanalizowaliśmy złożoną strukturę wibracyjną centrum C, w której obecne są mody o różnych naturach (zlokalizowane, rezonansowe, kolektywne). Dzięki temu udało się precyzyjnie odtworzyć skomplikowane widmo PL, uzyskując bardzo dobrą zgodność z eksperymentem. Mój wkład polegał na przeglądzie literatury oraz udziale w badaniu

właściwości termodynamicznych (energie tworzenia C_i , O_i i C_iO_i , energie wiązania, energie przejść między stanami ładunkowymi, badanie możliwych konfiguracji geometrycznych), dyskusji wyników i redakcji manuskryptu.

2. M. Pawłowski, M. Maciaszek, P. Zabierowski, P. Tsoulka, N. Barreau, M. Igalson: „Deep defect levels in CuGaSe₂ investigated with photoluminescence”. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* **282**, 113401 (2025).

Doi: 10.1016/j.solmat.2025.113401

Praca ma charakter głównie eksperymentalny i dotyczy badania widm luminescencyjnych próbek CuGaSe₂ różniących się składem (różna zawartość miedzi). Mój wkład polegał na wykonaniu obliczeń ab initio energii przejść między stanami ładunkowymi, energii przejść pionowych oraz kształtu widma PL dla przejść 2+/+ oraz +/0 defektu Ga_{Cu}; uczestniczyłem także w dyskusji wyników eksperymentalnych oraz redakcji manuskryptu.

3. X. Zhang, M. E. Turiansky, L. Razinkovas, M. Maciaszek, P. Broqvist, Q. Yan, J. L. Lyons, C. E. Dreyer, D. Wickramaratne, A. Gali, A. Pasquarello, C. G. Van de Walle: “First-principles calculations of defects and electron–phonon interactions: Seminal contributions of Audrius Alkauskas to the understanding of recombination processes”. *J. Appl. Phys.* **135**, 150901 (2024).

Doi: 10.1063/5.0205525

Mój wkład polegał na napisaniu części sekcji III.1 „Luminescence line shapes and photoionization”.

4. M. Maciaszek, A. Biegański: “Modeling of the persistent photoconductivity in Cu(In,Ga)Se₂: On the origin of the temperature and light intensity dependences”. *Thin Solid Films* **781**, 139997 (2023).

Doi: 10.1016/j.tsf.2023.139997

Praca dotyczy modelowania zależności wielkości efektu metatrwałego fotoprzewodnictwa od temperatury i natężenia oświetlenia. W pracy przyjęto, że źródłem efektu jest konwersja między dwiema konfiguracjami atomowymi kompleksu ($V_{Se}-V_{Cu}$). Porównując wyniki obliczeń z eksperymentalnymi stwierdziliśmy, że otrzymanie zgodności jest możliwe jedynie przy dwóch założeniach: (i) wysokość bariery energetycznej na wychwyt elektronu wynosi przynajmniej 0,26 eV (ii) i zależności czasowe przewodności mają charakter stretched-exponential. Wykonałem większość obliczeń oraz przygotowałem manuskrypt. Drugi autor pracy był moim dyplomantem (praca inżynierska).

5. M. Maciaszek: “Impact of the p⁺ layer on current-voltage characteristics of Cu(In,Ga)Se₂-based solar cells”. *J. Appl. Phys.* **125**, 043102 (2019).

Doi: 10.1063/1.5049388

Praca dotyczy modelowania charakterystyk prądowo-napięciowych ogniw słonecznych opartych na Cu(In,Ga)Se₂ z warstwą p⁺ w okolicy międzypowierzchni absorber/bufor. Wyprowadziłem analityczne zależności między właściwościami warstwy p⁺ (grubość, poziom domieszkowania) a napięciem progowym efektu podwójnej diody. Wyprowadziłem również wyrażenia opisujące wysokość bariery energetycznej pojawiającej się dla polaryzacji

w kierunku przewodzenia i zbadalem związek między wysokością bariery a czynnikiem wypełnienia (fill factor) charakterystyki prądowo-napięciowej.

6. M. Igalson, M. Maciaszek, K. Macielak, A. Czudek, M. Edoff, N. Barreau: “Concentration of defects responsible for persistent photoconductivity in Cu(In,Ga)Se₂: Dependence on material composition”. Thin Solid Films **669**, 600 (2019).

Doi: 10.1016/j.tsf.2018.11.038

Praca ma charakter eksperymentalny i dotyczy pomiaru koncentracji defektów metastabilnych w próbkach Cu(In,Ga)Se₂ o różnym składzie. Mój wkład polegał na opracowaniu metody analizy ilościowej poprzez wyprowadzenie zależności wiążącej koncentrację defektów ($V_{Se}-V_{Cu}$) z koncentracjami dziur w stanach zrelaksowanym i po oświetleniu (nietrywialność problemu wynikała z niezerowego obsadzenia obu konfiguracji atomowych już w stanie zrelaksowanym).

7. M. Pawłowski, M. Maciaszek, P. Zabierowski, T. Drobiazg, N. Barreau: „Temperature Dependence of the Internal Quantum Efficiency of Cu(In,Ga)Se₂-Based Solar Cells”. IEEE J. Photovolt. **8**, 1868 (2018).

Doi: 10.1109/JPHOTOV.2018.2870527

Praca ma charakter eksperymentalny i dotyczy pomiarów wydajności kwantowej ogniw słonecznych opartych na Cu(In,Ga)Se₂ w różnych temperaturach. Mój wkład polegał na udziale w opracowaniu metody określenia parametrów centrum rekombinacyjnego odpowiedzialnego za obniżenie wydajności w niskich temperaturach.

8. M. Maciaszek, P. Zabierowski: “Quantitative analysis of the persistent photoconductivity effect in Cu(In, Ga)Se₂”. J. Appl. Phys. **123**, 161404 (2018).

Doi: 10.1063/1.5011430

Praca ma charakter eksperymentalno-teoretyczny i skupia się na wyznaczeniu koncentracji defektów ($V_{Se}-V_{Cu}$) w dwóch seriach próbek Cu(In,Ga)Se₂ różniących się zawartością kadmu oraz miedzi. Mój udział polegał na analizie wyników pomiarów pojemnościowo-napięciowych z wykorzystaniem opracowanej przeze mnie metody obliczania koncentracji defektów ($V_{Se}-V_{Cu}$) na podstawie koncentracji dziur w stanach zrelaksowanym i po oświetleniu (nietrywialność problemu wynikała z niezerowego obsadzenia obu konfiguracji atomowych już w stanie zrelaksowanym oraz możliwego wpływu dodatkowego głębokiego defektu przypinającego poziom Fermiego) oraz udziale w przygotowaniu manuskryptu.

Lista realizowanych projektów oraz wystąpień konferencyjnych znajduje się w „Wykazie osiągnięć”.

b) Miejsca aktywności naukowej

Od 2015 roku jestem pracownikiem Wydziału Fizyki Politechniki Warszawskiej, najpierw na stanowisku asystenta, a od 2019 roku – na stanowisku adiunkta. Jestem pracownikiem Zakładu Półprzewodników.

Od 2018 roku współpracuję z Laboratorium Teorii Struktury Elektronowej w Center for Physical Sciences and Technology (FTMC) w Wilnie, zwanym grupą „Puntukas”. Grupą kierował prof. Audrius Alkauskas, a po jego śmierci w maju 2023 roku – dr Lukas Razinkovas. Moja współpraca miała w różnych okresach formę stażu, zatrudnienia lub współpracy nieformalnej. Łączny czas trwania moich pobytów w FTMC to około 34 miesiące. Owocami współpracy naukowej z FTMC są publikacje [H1]-[H3], [H6] i [H7], jak również niewłączona do cyklu habilitacyjnego praca Phys. Rev. B **111**, 125136 (2025).

W 2023 roku odbyłem jednomiesięczny staż w Center for Computational Quantum Physics we Flatiron Institute w Nowym Jorku. Współpracowałem tam z prof. Cyrusem Dreyerem badając problem wpływu długozasięgowych oddziaływań elektrostatycznych na widma optyczne defektów w materiałach o charakterze polarnym; problem wynika z zastosowania periodycznych warunków brzegowych do superkomórki z defektem. Badania nad tym zagadnieniem trwają.

Przed uzyskaniem stopnia doktora odbyłem także staże w Institut des Materiaux Jean Rouxel w Nantes (8 miesięcy) oraz w Pontifical Catholic University w Valparaiso (3 miesiące), szczegóły zawarłem w „Wykazie osiągnięć”.

6 Informacja o osiągnięciach dydaktycznych, organizacyjnych oraz popularyzujących naukę lub sztukę.

6.1 Osiągnięcia dydaktyczne

Opracowałem program i materiały dydaktyczne do przedmiotu „Fizyka półprzewodników” dla studentów 3 roku kierunku fizyka techniczna na Wydziale Fizyki PW. Przedmiot ma formę 30-godzinnego wykładu. Jestem prowadzącym tego przedmiotu od 2019/2020.

Opracowałem nowy przedmiot obieralny o nazwie „Defects in Semiconductors” dla studiów II stopnia na Wydziale Fizyki PW. Przedmiot ma formę 30-godzinnego wykładu w języku angielskim. Jestem prowadzącym tego przedmiotu od 2019/2020.

Oprócz przedmiotów specjalistycznych, prowadziłem i nadal prowadzę wykłady, ćwiczenia rachunkowe i zajęcia laboratoryjne z fizyki klasycznej oraz współczesnej dla studentów różnych wydziałów PW. Prowadziłem również zajęcia laboratoryjne z programowania w języku C oraz elektroniki dla studentów Wydziału Fizyki PW.

Byłem promotorem czterech obronionych prac dyplomowych: trzech inżynierskich i jednej magisterskiej. Prowadzona przeze mnie praca magisterska uzyskała w 2025 roku nagrodę im. Prof. Józefa Dygasa dla najlepszej pracy magisterskiej na Wydziale Fizyki PW. Obecnie jestem promotorem dwóch prac magisterskich (w trakcie realizacji).

6.2 Osiągnięcia organizacyjne

Od 2018 roku jestem członkiem Komisji Rady Wydziału ds. Kształcenia, zajmującej się recenzowaniem zgłoszeń prac dyplomowych i przedmiotów obieralnych oraz modyfikacjami programu kształcenia.

Pełniłem funkcję recenzenta zgłoszeń na konferencji 48th IEEE Photovoltaic Specialists Conference (PVSC) w 2021 r.

Przygotowałem 32 recenzje dla czasopism naukowych, w tym:

- 4 dla Nature Communications,
- 4 dla Npj Computational Materials,
- 3 dla Npj 2D Materials and Applications,
- 2 dla Journal of the American Chemical Society,
- 6 dla Journal of Applied Physics,
- 2 dla IEEE Journal of Photovoltaics,
- 2 dla Materials Science in Semiconductor Processing,
- 2 dla Progress in Photovoltaics: Research and Applications,
- 2 dla Thin Solid Films,
- 1 dla Nano Letters,
- 1 dla ACS Applied Nano Materials,
- 1 dla Acta Physica Polonica A,
- 1 dla Solar Energy,
- 1 dla Photonics Letters of Poland.

Wszystkie recenzje są zweryfikowane na moim profilu na Web of Science.

6.3 Osiągnięcia popularyzujące

Dnia 9 stycznia 2019 roku wygłosiłem wykład popularny dla Koła Naukowego Fizyków PW pod tytułem „Defekty w półprzewodnikach - o niedoskonałościach, które ożywiają materiał”.

7 Oprócz kwestii wymienionych w pkt. 1-6, wnioskodawca może podać inne informacje, ważne z jego punktu widzenia, dotyczące jego kariery zawodowej.

7.1 Seminaria

Dnia 06.11.2018 r. w ramach cyklu Saulėtekis Semiconductor Physics Seminar (FTMC w Wilnie) wygłosiłem wystąpienie pt. „Impact of defects on electrical characteristics of Cu(In,Ga)Se₂ based solar cells”.

Dnia 15.11.2024 r. w ramach Seminarium Fizyki Ciała Stałego ("seminarium piątkowe") na Wydziale Fizyki UW wygłosiłem wystąpienie pt. „Ab initio study of carbon-related defects in hexagonal boron nitride: searching for single-photon emitters”.

7.2 Nagrody

- Nagroda Zespołowa I stopnia Rektora PW za osiągnięcia naukowe (trzykrotnie: 2015, 2017, 2019),
- Nagroda Indywidualna III stopnia Rektora PW za osiągnięcia naukowe (jednokrotnie: 2025),
- Wyróżnienie artykułu [H1] przed redakcją Applied Physics Letters („Featured”); ilustracja reprezentująca nasz artykuł znalazła się na okładce numeru,
- Wyróżnienie artykułu [H6] przed redakcją Physical Review B („Editors’ Suggestion”),
- Nagroda w wydziałowym konkursie “Best Young Researcher Paper” w roku 2023 za pracę [H3],
- Nominacja (zespołowo z prof. Audriusem Alkauskasem i dr Maženą Mackoit-Sinkevičienė) do Nagrody Roku Litewskiego Radia i Telewizji (Metų apdovanojimas LRT) w roku 2020 za osiągnięcie naukowe; LRT przyznało nominacje trzem zespołom w kraju.

.....
(podpis wnioskodawcy)

**Wykaz osiągnięć naukowych albo artystycznych, stanowiących znaczny wkład w rozwój
określonej dyscypliny**

**I. WYKAZ OSIĄGNIĘĆ NAUKOWYCH ALBO ARTYSTYCZNYCH,
O KTÓRYCH MOWA W ART. 219 UST. 1. PKT 2 USTAWY**

Jako osiągnięcie przedstawiam cykl publikacji pt. „Modelowanie ab initio centrów barwnych w materiałach szerokoprzerwowych o potencjalnym zastosowaniu w technologiach kwantowych”. Na cykl składają się następujące prace:

[H1] M. Mackoīt-Sinkevičienė, M. Maciaszek, C. G. Van de Walle, A. Alkauskas: “Carbon dimer defect as a source of the 4.1 eV luminescence in hexagonal boron nitride”. Appl. Phys. Lett. **115**, 212101 (2019).

Doi: 10.1063/1.5124153

Liczba cytowań wg Scopus: 147 (143 bez autocytowań)

IF(2019)=3,597; MNISW=100

[H2] M. Maciaszek, L. Razinkovas: “Blue Quantum Emitter in Hexagonal Boron Nitride and a Carbon Chain Tetramer: a First-Principles Study”. ACS Appl. Nano Mater. **7**, 18979 (2024).

Doi: 10.1021/acsanm.4c02722

Liczba cytowań: wg Scopus: 20 (19 bez autocytowań)

IF(2024)=5,5; MNISW=20

[H3] M. Maciaszek, L. Razinkovas, A. Alkauskas: “Thermodynamics of carbon point defects in hexagonal boron nitride”. Phys. Rev. Mater. **6**, 014005 (2022).

Doi: 10.1103/PhysRevMaterials.6.014005

Liczba cytowań: wg Scopus: 65 (61 bez autocytowań)

IF(2022)=3,4; MNISW=70

[H4] M. Maciaszek, B. Baur: “C_BV_B-nH complexes as prevalent defects in metal-organic vapor-phase epitaxy-grown hexagonal boron nitride”. Npj 2d Mater. Appl. **10**, 39 (2026).

Doi: 10.1038/s41699-026-00675-4

Liczba cytowań: wg Scopus: 1 (0 bez autocytowań)

IF(2024)=8,8 (brak aktualniejszej wartości); MNISW=100

[H5] M. Maciaszek: “Substitutional Oxygen as the Origin of the 3.5 eV Luminescence in Hexagonal Boron Nitride”. J. Phys. Chem. C **130**, 5701 (2026).

Doi: 10.1021/acs.jpcc.6c01262

Liczba cytowań: wg Scopus: 0

IF(2024)=3,2 (brak aktualniejszej wartości); MNISW=140

[H6] L. Razinkovas, M. Maciaszek, F. Reinhard, M. W. Doherty, A. Alkauskas: “Photoionization of negatively charged NV centers in diamond: Theory and *ab initio* calculations”. Phys. Rev. B **104**, 235301 (2021).

Doi: 10.1103/PhysRevB.104.235301

Liczba cytowań: wg Scopus: 45 (44 bez autocytowań)

IF(2021)=3,908; MNISW=140

[H7] M. Maciaszek, V. Žalandauskas, R. Silkinis, A. Alkauskas, L. Razinkovas: „The application of the SCAN density functional to color centers in diamond”. J. Chem. Phys. **159**, 084708 (2023).

Doi: 10.1063/5.0154319

Liczba cytowań: wg Scopus: 21 (18 bez autocytowań)

IF(2023)=3,1; MNISW=100

Wartości liczby cytowań podaję na podstawie bazy Scopus (stan na 23.05.2026 r.). Wartość IF podaję odpowiednią dla roku wydania artykułu. Ilość punktów MNISW podaję zgodną z obowiązującym obecnie wykazem (czyli z 2024).

W pracy [H1] autorzy wymienieni na pierwszym i drugim miejscu listy autorów (M. Mackoit-Sinkevičienė, M. Maciaszek) mają równy wkład, co zaznaczono w treści pracy („M. Mackoit-Sinkevičienė and M. Maciaszek contributed equally to this work.”).

Łączna liczba cytowań prac przedstawionych jako osiągnięcie: 299 (285 bez autocytowań).

Mój wkład w publikacje tworzące osiągnięcie habilitacyjne:

[H1]: Wykonanie zdecydowanej większości obliczeń (energia tworzenia, energie przejść pomiędzy stanami ładunkowymi, struktura elektronowa, E_{ZPL} , sprzężenie elektron-fonon i czynnik Huanga-Rhys), analiza wyników obliczeń oraz udział w przygotowaniu manuskryptu pracy.

[H2]: Stworzenie pomysłu i planu badań, przeprowadzenie zdecydowanej większości obliczeń (energia tworzenia, energie przejść pomiędzy stanami ładunkowymi, struktura elektronowa, E_{ZPL} , promienisty czas życia, sprzężenie elektron-fonon i czynnik Huanga-Rhys), analiza i dyskusja wyników oraz przygotowanie manuskryptu.

[H3]: Stworzenie pierwotnego pomysłu pracy, współtworzenie jej planu, wykonanie zdecydowanej większości obliczeń (wszystkie za wyjątkiem energii superkomórek dla jednego podzbioru analizowanych defektów, tj. węgiel+defekt podstawieniowy) oraz przygotowanie pierwszej wersji manuskryptu.

[H4]: Stworzenie pomysłu i planu pracy, wykonanie większości obliczeń (właściwości optyczne, druga wersja obliczeń energii tworzenia, energie wiązania), dyskusja wyników i przygotowanie manuskryptu pracy. Drugi autor wykonał swoją część pracy w ramach pracy magisterskiej, której byłem opiekunem.

[H5]: Praca samodzielna.

[H6]: Wykonanie części obliczeń (energie rozpatrywanych stanów i energie progowe na procesy fotojonizacji), zbadanie problemu pola lokalnego i udział w redakcji manuskryptu.

[H7]: Wykonanie części obliczeń (energie tworzenia defektów, energie przejść pomiędzy stanami ładunkowymi, potencjały jonizacji i powinowactwa elektronowe), analiza i dyskusja otrzymanych wyników oraz napisanie części manuskryptu.

W pracach [H1], [H2], [H3], [H4], [H5] i [H7] pełniłem rolę autora korespondującego.

Załączam oświadczenia wszystkich współautorów prac [H1]-[H7] za wyjątkiem Audriusa Alkauskasa. Prof. Audrius Alkauskas zmarł 14.05.2023 r.

II. WYKAZ AKTYWNOŚCI NAUKOWEJ ALBO ARTYSTYCZNEJ

1. Inne prace naukowe (poza osiągnięciem opisanym w części I)

Po uzyskaniu stopnia doktora:

1. R. Silkinis, M. Maciaszek, V. Žalandauskas, M. E. Bathen, L. Vines, A. Alkauskas, L. Razinkovas: “Optical lineshapes of the C center in silicon from ab initio calculations: Interplay of localized modes and bulk phonons”. *Phys. Rev. B* **111**, 125136 (2025).

Doi: 10.1103/PhysRevB.111.125136

2. M. Pawłowski, M. Maciaszek, P. Zabierowski, P. Tsoulka, N. Barreau, M. Igalson: „Deep defect levels in CuGaSe₂ investigated with photoluminescence”. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*. **282**, 113401 (2025).

Doi: 10.1016/j.solmat.2025.113401

3. X. Zhang, M. E. Turiansky, L. Razinkovas, M. Maciaszek, P. Broqvist, Q. Yan, J. L. Lyons, C. E. Dreyer, D. Wickramaratne, A. Gali, A. Pasquarello, C. G. Van de Walle: “First-principles calculations of defects and electron–phonon interactions: Seminal contributions of Audrius Alkauskas to the understanding of recombination processes”. *J. Appl. Phys.* **135**, 150901 (2024).

Doi: 10.1063/5.0205525

4. M. Maciaszek, A. Biegański: “Modeling of the persistent photoconductivity in Cu(In,Ga)Se₂: On the origin of the temperature and light intensity dependences”. Thin Solid Films **781**, 139997 (2023).

Doi: 10.1016/j.tsf.2023.139997

5. M. Maciaszek: “Impact of the p⁺ layer on current-voltage characteristics of Cu(In,Ga)Se₂-based solar cells”. J. Appl. Phys. **125**, 043102 (2019).

Doi: 10.1063/1.5049388

6. M. Igalson, M. Maciaszek, K. Macielak, A. Czudek, M. Edoff, N. Barreau: “Concentration of defects responsible for persistent photoconductivity in Cu(In,Ga)Se₂: Dependence on material composition”. Thin Solid Films **669**, 600 (2019).

Doi: 10.1016/j.tsf.2018.11.038

7. M. Pawłowski, M. Maciaszek, P. Zabierowski, T. Drobiazg, N. Barreau: „Temperature Dependence of the Internal Quantum Efficiency of Cu(In,Ga)Se₂-Based Solar Cells”. IEEE J. Photovolt. **8**, 1868 (2018).

Doi: 10.1109/JPHOTOV.2018.2870527

8. M. Maciaszek, P. Zabierowski: “Quantitative analysis of the persistent photoconductivity effect in Cu(In, Ga)Se₂”. J. Appl. Phys. **123**, 161404 (2018).

Doi: 10.1063/1.5011430

Przed uzyskaniem stopnia doktora:

1. M. Maciaszek, P. Zabierowski: “Modeling of the magnitude of the persistent photoconductivity effect in Cu(In,Ga)Se₂”. Thin Solid Films **633**, 45 (2017).

Doi: 10.1016/j.tsf.2016.11.004

2. M. Maciaszek, P. Zabierowski: “Influence of relaxation processes on the evaluation of the metastable defect density in Cu(In,Ga)Se₂”. J. Appl. Phys. **119**, 215103 (2016).

Doi: 10.1063/1.4953145

3. M. Maciaszek, P. Zabierowski: “Comment on "Open-circuit and doping transients of Cu(In,Ga)Se₂ solar cells with varying Ga content" [J. Appl. Phys. **117**, 055704 (2015)]”. J. Appl. Phys. **118**, 136101 (2015).

Doi: 10.1063/1.4931935

4. M. Maciaszek, P. Zabierowski: “The Influence of the n-Side Doping on Metastable Defect Concentrations in Cu(In,Ga)Se₂ Evaluated From Space Charge Profiles”. IEEE J. Photovolt. **5**, 1454 (2015).

Doi: 10.1109/JPHOTOV.2015.2444097

5. K. Macielak, M. Maciaszek, M. Igalson, P. Zabierowski, N. Barreau: „Persistent Photoconductivity in Polycrystalline Cu(In,Ga)Se₂ Thin Films: Experiment Versus Theoretical Predictions”. IEEE J. Photovolt. **5**, 1206 (2015).

Doi: 10.1109/JPHOTOV.2015.2423491

6. M. Maciaszek, P. Zabierowski: "On the magnitude of the persistent photoconductivity (PPC) effect in CIGS layers with and without sodium". 2015 IEEE 42nd Photovoltaic Specialist Conference (PVSC).

Doi: 10.1109/PVSC.2015.7355787

7. M. Maciaszek, P. Zabierowski, K. Decock: „Modeling of the impact of Se-vacancies on the electrical properties of Cu(In,Ga)Se₂ films and junctions”. Thin Solid Films **535**, 371 (2013).

Doi: 10.1016/j.tsf.2013.01.035

8. M. Maciaszek, P. Zabierowski: "Modeling of the influence of deep majority carrier traps on photo-induced current transients in Cu(In,Ga)Se₂ layers". 2013 IEEE 39th Photovoltaic Specialists Conference (PVSC).

Doi: 10.1109/PVSC.2013.6745157

9. T.K. Pietrzak, M. Maciaszek, J.L. Nowiński, W. Ślubowska, S. Ferrari, P. Mustarelli, M. Wasiucionek, M. Wzorek, J.E. Garbarczyk: "Electrical properties of V₂O₅ nanomaterials prepared by twin rollers technique". Solid State Ion. **225**, 658 (2012).

Doi: 10.1016/j.ssi.2011.11.017

2. Wykaz wystąpień na krajowych lub międzynarodowych konferencjach naukowych lub artystycznych, z wyszczególnieniem przedstawionych wykładów na zaproszenie i wykładów plenarnych.

Podkreślenie wskazuje autora prezentującego. Wszystkie wymienione konferencje miały charakter międzynarodowy.

Wykłady zaproszone (jako autor prezentujący):

1. M. Maciaszek: „First-principles Modeling of Carbon-related Quantum Emitters in Hexagonal Boron Nitride”. Nanoseries 2025, 4th Edition Conference on Global Nanotechnology, Walencja, 17-20.06.2025.

2. M. Maciaszek: "First-principles modeling of quantum defects in hexagonal boron nitride". Advanced Properties and Processes in Optoelectronic Materials and Systems (APROPOS 19), Wilno, 1-4.10.2024 (keynote talk).

Wystąpienia ustne (contributed talks) jako autor prezentujący; po uzyskaniu stopnia doktora:

1. R. Silkinis, M. Maciaszek, V. Zalandauskas, M. E. Bathen, L. Vines, A. Alkauskas, L. Razinkovas: „First Principles Modeling of the Optical Activity of the C-Center in Silicon—Interplay of Localized Vibrations and Bulk Phonon Modes”. 2025 MRS Spring Meeting & Exhibit, Symposium QT06 - Defects in Solid-State Materials for Quantum Technologies, Seattle, 7-11.04.2025.

2. M. Maciaszek, L. Razinkovas: “Carbon Chain Tetramer as the Blue Quantum Emitter (B-Center) in Hexagonal Boron Nitride - An Ab Initio Study”. 2025 MRS Spring Meeting & Exhibit, Symposium QT06 - Defects in Solid-State Materials for Quantum Technologies, Seattle, 7-11.04.2025.
3. M. Maciaszek, L. Razinkovas: “Carbon chain tetramer as the blue quantum emitter (435 nm) in hexagonal boron nitride”. 2024 EMRS Fall Meeting, Symposium P: Boron Nitride: from advanced growth approaches to advanced applications, Warszawa, 16-19.09.2024.
4. M. Maciaszek, L. Razinkovas, A. Alkauskas: „Ab initio study of carbon defects in hexagonal boron nitride: in search of single-photon emitters”. 36th International Conference on the Physics of Semiconductors (ICPS), Ottawa, 28.07-02.08.2024.
5. M. Maciaszek, L. Razinkovas: “Blue quantum emitter (435 nm) in hexagonal boron nitride – proposition of identification”. CECAM Defects in solids for quantum technologies (DSQT), Budapest, 10-14.06.2024.
6. M. Maciaszek, L. Razinkovas, F. Reinhard, M. W. Doherty, A. Alkauskas: “Ab initio modeling of the photoionization of negatively charged NV centers in diamond”. 32nd International Conference on Defects in Semiconductors (ICDS), Rehoboth Beach, Delaware, 10-15.09.2023.
7. L. Razinkovas, M. Maciaszek, F. Reinhard, M. W. Doherty, A. Alkauskas: “Ab initio modeling of the photoionization of negatively charged NV centers in diamond”. Advanced Properties and Processes in Optoelectronic Materials and Systems (APROPOS 18), Wilno, 5-7.10.2022.
8. M. Maciaszek, L. Razinkovas, A. Alkauskas: “Carbon defects in hexagonal boron nitride: in search of single-photon emitters”. CECAM Defects in solids for quantum technologies (DSQT), Sztokholm, 12-17.06.2022.
9. M. Maciaszek, L. Razinkovas, A. Alkauskas: “Thermodynamics of carbon defects in hexagonal boron nitride”. 31st International Conference on Defects in Semiconductors (ICDS), Oslo, 26-30.07.2021 (online).
10. M. Maciaszek, M. Mackoit-Sinkevičienė, L. Razinkovas, A. Alkauskas: “On the origin of the 4.1 eV luminescence in hexagonal boron nitride”. Advanced Properties and Processes in Optoelectronic Materials and Systems (APROPOS 17), Wilno, 30.09-01.10.2020.
11. M. Maciaszek, M. Mackoit-Sinkevičienė, C. G. Van de Walle, A. Alkauskas: “Carbon dimer defect as the origin of the 4 eV luminescence in hexagonal boron nitride”. 30th International Conference on Defects in Semiconductors (ICDS), Seattle, 21-26.07.2019.
12. M. Maciaszek, P. Zabierowski: “Quantitative analysis of the persistent photoconductivity effect in Cu(In,Ga)Se₂”. 29th International Conference on Defects in Semiconductors, Matsue, 31.07-04.08.2017.

Wystąpienia ustne (contributed talks) jako autor prezentujący; przed uzyskaniem stopnia doktora:

1. M. Maciaszek, P. Zabierowski: "Modeling of the influence of deep majority carrier traps on photo-induced current transients in Cu(In,Ga)Se₂ layers". 39th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, Tampa, Floryda, 16-21.06.2013.

Wystąpienia posterowe jako autor prezentujący; po uzyskaniu stopnia doktora:

1. M. Maciaszek, R. Silkinis, V. Žalandauskas, M. E. Bathen, L. Vines, A. Alkauskas, L. Razinkovas: „Optical Activity of the C-Center in Silicon: Detailed First-Principles Modeling of Absorption and Luminescence Lineshapes”. 53rd International School & Conference on the Physics of Semiconductors “Jaszowiec”, Szczyrk, 7-13.06.2025.

2. M. Maciaszek, V. Žalandauskas, R. Silkinis, A. Alkauskas, L. Razinkovas: “The application of the SCAN density functional to color centers for quantum applications”. 32nd International Conference on Defects in Semiconductors (ICDS), Rehoboth Beach, Delaware, 10-15.09.2023.

3. M. Maciaszek, L. Razinkovas, A. Alkauskas: “Which of carbon defects in hexagonal boron nitride can be single photon emitters? Thermodynamical ab initio modeling”. GRC Defects in Semiconductors: Defect Formation, Characterization, Control and Utilization, New London, New Hampshire, 14-19.08.2022.

4. M. Maciaszek, P. Zabierowski: “($V_{Se}-V_{Cu}$) as the origin of metastable effects in Cu(In,Ga)Se₂: on the accordance between theory and experiments”. International CECAM Workshop “Reliable and quantitative prediction of defect properties in Ga-based semiconductors”, Brema, 8-12.10.2018.

5. M. Maciaszek, P. Zabierowski: “Modeling of current-voltage characteristics of Cu(In,Ga)Se₂-based solar cells in the presence of the p⁺ layer”. EMRS Spring Meeting, Symposium A: Thin film chalcogenide photovoltaic materials, Strasburg, 18-22.06.2018.

Wystąpienia posterowe jako autor prezentujący; przed uzyskaniem stopnia doktora:

1. M. Maciaszek, P. Zabierowski: “Modeling of the magnitude of the persistent photoconductivity effect in presence of deep defects in CIGS thin films”. EMRS Spring Meeting, Symposium V: Thin film chalcogenide photovoltaic materials, Lille, 2-6.05.2016.

2. M. Maciaszek, X. Rocquefelte, P. Zabierowski: “Hybrid functional calculations of the metastable properties of Ga_{Cu}-related defects in CuGaSe₂”. 28th International Conference on Defects in Semiconductors (ICDS), Espoo, 27-31.07.2015.

3. M. Maciaszek, P. Zabierowski: “On the magnitude of the persistent photoconductivity (PPC) effect in CIGS layers with and without sodium”. 42nd IEEE Photovoltaic Specialists Conference, Nowy Orlean, 14-19.06.2015.

4. M. Maciaszek, X. Rocquefelte, P. Zabierowski: “On the metastable properties of Ga_{Cu}-related defect and defect complexes in wide bandgap chalcopyrites from first principles”. EMRS Spring Meeting, Symposium A: Thin Film Chalcogenide Photovoltaic Materials, Lille, 26-30.05.2014.
5. M. Maciaszek, P. Zabierowski: “Influence of the n-side doping on space charge profiles in CIGS-based solar cells”. EMRS Spring Meeting, Symposium A: Thin Film Chalcogenide Photovoltaic Materials, Lille, 26-30.05.2014.
6. M. Maciaszek, P. Zabierowski, K. Decock: “Modelling of the impact of Se vacancies on the electrical properties of CIGS films and junctions”. EMRS Spring Meeting, Symposium B: Thin Film Chalcogenide Photovoltaic Materials, Strasburg, 14-18.05.2012.

Wykłady zaproszone – współautorstwo wystąpień

1. L. Razinkovas, M. Maciaszek, A. Alkauskas: “Photoionization and recombination of NV centers from first principles calculations”. CECAM Defects in solids for quantum technologies (DSQT), Sztokholm, 12-17.06.2022.
2. P. Zabierowski, M. Maciaszek, M. Pawłowski, N. Barreau: “Metastabilities in CIGSe-Based Solar Cells—Burden or Opportunity?” MRS Spring Meeting Symposium ES20: Thin-Film Chalcogenide Semiconductor Photovoltaics, Phoenix, 22-26.04.2019.

Wystąpienia ustne (contributed talks) – współautorstwo wystąpień; po uzyskaniu stopnia doktora

1. M. Mackoit-Sinkevičienė, M. Maciaszek, C. G. Van de Walle, A. Alkauskas: “Carbon dimers as the source of 4.1 eV luminescence in hexagonal boron nitride”. APS March Meeting 2020, session G65: Defects and Dopants in Low Dimensional Materials, Denver, 2–6.03.2020 (online).
2. M. Igalson, M. Maciaszek, K. Macielak, M. Edoff, N. Barreau: “Concentration of defects responsible for persistent photoconductivity in CIGS: dependence on material composition”. EMRS Spring Meeting Symposium A: Thin film chalcogenide photovoltaic materials, Strasburg, 18-22.06.2018.

Wystąpienia ustne (contributed talks) – współautorstwo wystąpień; przed uzyskaniem stopnia doktora

1. K. Macielak, M. Maciaszek, M. Igalson, N. Barreau: “Persistent photoconductivity in Cu(In,Ga)Se₂ layers”. Photovoltaic Technical Conference, Aix-en-Provence, 22-24.05.2013.
2. T.K. Pietrzak, Ł. Pawliszak, M. Maciaszek, J.L. Nowiński, M. Wasiucioneck, J.E. Garbarczyk: “Enhanced electronic conductivity in V₂O₅-based nanomaterials”. 10th International Symposium on Systems with Fast Ionic Transport, Czernogółowka, 1-4.07.2012.

Wystąpienia posterowe – współautorstwo wystąpień; po uzyskaniu stopnia doktora

1. R. Silkinis, M. Maciaszek, V. Žalandauskas, M. E. Bathen, L. Vines, A. Alkauskas, L. Razinkovas: “Theoretical modeling of vibrationally resolved optical lineshapes of a carbon-oxygen pair defect in silicon”. CECAM Defects in solids for quantum technologies (DSQT), Budapest, 10-14.06.2024.
2. V. Žalandauskas, M. Maciaszek, L. Razinkovas, R. Silkinis, A. Alkauskas: “The application of the SCAN density functional to colour centres in diamond”. CECAM Defects in solids for quantum technologies (DSQT), Sztokholm, 12-17.06.2022.

Wystąpienia posterowe – współautorstwo wystąpień; przed uzyskaniem stopnia doktora

1. M. Igalson, K. Macielak, M. Maciaszek, P. Zabierowski, L. Arzel, N. Barreau: “Dependence of the Persistent Photoconductivity in Cu(In,Ga)Se₂ Thin Films on Deposition Parameters”. 2015 MRS Spring Meeting & Exhibit, Symposium B: Thin-Film Compound Semiconductor Photovoltaics, San Francisco, 6-10.04.2015.
2. T.K. Pietrzak, M. Maciaszek, J.L. Nowiński, W. Ślubowska, S. Ferrari, P. Mustarelli, M. Wasiucionek, J.E. Garbarczyk: “Twin rollers technique as a method of obtaining V₂O₅ nanocomposites”. 18th International Conference on Solid State Ionics, Warsaw, 3-8.07.2011.

3. **Wykaz uczestnictwa w pracach zespołów badawczych realizujących projekty finansowane w drodze konkursów krajowych lub zagranicznych, z podziałem na projekty zrealizowane i będące w toku realizacji, oraz z uwzględnieniem informacji o pełnionej funkcji w ramach prac zespołów.**

Projekty zrealizowane:

1. NCN Miniatura-3: „Obliczenia z pierwszych zasad przekrojów czynnych na fotojonizację defektów: poza modelem jednocząstkowym”, 2019/03/X/ST3/01751, 19.12.2019-05.04.2021, kwota 42 075 zł. Byłem osobą realizującą działanie, czyli kierownikiem projektu.
2. IDUB PW Young PW: “Modelowanie ab initio właściwości defektów punktowych zawierających węgiel i wodór w heksagonalnym azotku boru”, 15.02.2024-31.12.2025, kwota 149 380 zł. Byłem kierownikiem projektu.
3. Lietuvos Mokslo Taryba, konkurs Promotion of Post-Doctoral Fellowships: “Theoretical study of optical properties of colour centers in hexagonal boron nitride”, 09.3.3-LMT-K-712-23-0110, 05.07.2021-30.06.2023. Byłem realizatorem stażu, a więc głównym wykonawcą projektu.
4. NCN BEETHOVEN: „Wpływ metali alkalicznych na cienkie warstwy i ogniwa słoneczne CIGS”, 2016/23/G/ST5/04268, 2020-2021. Byłem wykonawcą.

5. NCBiR ERA-NET MNT: „Kontrola ciśnienia par Se w procesie produkcji paneli fotowoltaicznych opartych na materiale CIGS – CONSEPT”, 2013-2014. Byłem wykonawcą.

6. Byłem również kierownikiem siedmiu projektów finansowanych w ramach grantów dziekańskich lub grantów Rady Dyscypliny Naukowej w latach 2018-2024. Każdy projekt trwał rok, a kwoty grantów mieściły się między 10 000 a 20 000 zł.

4. Wykaz staży w instytucjach naukowych lub artystycznych, w tym zagranicznych, z podaniem miejsca, terminu, czasu trwania stażu i jego charakteru.

Po uzyskaniu stopnia doktora:

17.04.2023-20.05.2023 (1 miesiąc): staż w Center for Computational Quantum Physics, Flatiron Institute w Nowym Jorku. Współpraca z prof. Cyrusem Dreyerem; temat badań: wpływ długozasięgowych oddziaływań elektrostatycznych na widma optyczne defektów w materiałach polarnych.

01.09.2021-30.06.2023 (22 miesiące): staż podoktorski w Laboratorium Teorii Struktury Elektronowej (grupa prof. Audriusa Alkauskasa) w FTMC (Center for Physical Sciences and Technology) w Wilnie; w ramach stażu realizowałem projekt podoktorski pod nazwą „Theoretical study of optical properties of colour centers in hexagonal boron nitride” (finansowany przez LMT, Litewską Radę Badań Naukowych).

01.09.2020-31.01.2021 (5 miesięcy): staż w Laboratorium Teorii Struktury Elektronowej (grupa prof. Audriusa Alkauskasa) w FTMC (Center for Physical Sciences and Technology) w Wilnie; badania ab initio nad defektami związanymi z węglem w hBN oraz fotojonizacją centrów NV.

2018 (3 miesiące), 2019 (3 miesiące): staż w Laboratorium Teorii Struktury Elektronowej (grupa prof. Audriusa Alkauskasa) w FTMC (Center for Physical Sciences and Technology) w Wilnie; badania ab initio nad defektami związanymi z węglem w hBN.

Przed uzyskaniem stopnia doktora:

2012 (3 miesiące), 2013 (5 miesięcy): staż w CNRS Institut des Materiaux Jean Rouxel w Nantes (CNRS i Uniwersytet w Nantes) w grupie prof. Nicolasa Barreau i prof. Xaviera Rocquefelte’a; badania ab initio nad defektami w $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$

2012-2013 (3 miesiące): staż w Pontifical Catholic University w Valparaiso (Chile) w grupie prof. Humberto Gomeza; badania and otrzymywaniem CuGaSe_2 metodą elektrodepozycji.

III. WSPÓŁPRACA Z OTOCZENIEM SPOŁECZNYM I GOSPODARCZYM

Od kwietnia 2026 r. biorę udział w badaniach dotyczących fotojonizacji domieszek (P, B, N) w diamencie zleconych przez Quantum Brilliance (australijsko-niemiecka firma technologiczna działająca w branży technologii kwantowych).

IV. DANE NAUKOMETRYCZNE

1. Sumaryczny Impact Factor: 73,54
2. Liczba cytowań publikacji wnioskodawcy, z oddzielnym uwzględnieniem autocytowań:

Stan na 23.05.2026 r.:

Według bazy Scopus: 412 (375 bez autocytowań)

Według bazy Web of Science: 411 (374 bez autocytowań)

3. Indeks Hirscha: 9 (Scopus i Web Of Science)

.....

(podpis wnioskodawcy)