



Mens agitat molem

**Zakład Teorii Fazy Skondensowanej UMCS**  
**Condensed Matter Theory Department**

ul. Radziszewskiego 10  
20 031 Lublin, POLAND

<http://kft.umcs.lublin.pl/ztf> fax: (+48 (0)81) 537 61 90

---

**Prof. dr hab. Karol Izydor Wysokiński** tel.(081)5376236 e.mail: [karol@tytan.umcs.lublin.pl](mailto:karol@tytan.umcs.lublin.pl)

---

Lublin dn. 24 listopada 2018 r.

Opinia

na temat osiągnięcia habilitacyjnego **dr inż. Bartłomieja Wiendlochy** p.t.  
**„Domieszki rezonansowe w materiałach termoelektrycznych – struktura elektronowa i własności transportowe”**  
oraz innych osiągnięć naukowych, dydaktycznych i organizacyjnych.

Pan dr Bartłomiej Wiendlocha urodzony 21 lutego 1980 roku w Świętochowicach, ukończył studia na AGH i na podstawie pracy magisterskiej „*Obliczenia własności elektronowo – fononowych nadprzewodników o strukturze  $MgB_2$  i  $MgCNi_3$* ”, wykonanej pod kierunkiem dr hab. Janusza Toboły, uzyskał tytuł zawodowy magistra inżyniera fizyki technicznej. Stopień naukowy doktora nauk fizycznych nadała mu Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie dn. 25.05.2009. Tytuł rozprawy doktorskiej to „*Teoretyczne badania własności nadprzewodzących i magnetycznych wybranych układów międzymetalicznych*”. Promotorem pracy doktorskiej był też dr hab. Janusz Tobała. Zarówno praca magisterska jak i doktorat uzyskały wyróżnienie.

Zainteresowania naukowe dr Wiendlochy po doktoracie koncentrują się na zagadnieniach fizyki materii skondensowanej i częściowo są podobne do zainteresowań sprzed doktoratu, czyli zjawiska nadprzewodnictwa i magnetyzmu w metalach, związkach międzymetalicznych oraz tlenkach. Dodatkowo intensywnie zajął się badaniami właściwości termoelektrycznych domieszkowanych związków półprzewodnikowych. Ta ostatnia tematyka to wynik jego kilku krótkich, ale owocnych staży i wyjazdów zagranicznych do Ohio State University i współpraca ze znanym badaczem zajmującym się termoelektrykami, prof. J. Heremansem.

Dr Wiendlocha specjalizuje się w obliczeniach z pierwszych zasad właściwości elektronowych ciał stałych krystalicznych i nieuporządkowanych stopów lub materiałów domieszkowanych. Do obliczeń wykorzystuje szereg gotowych kodów obliczeniowych, w tym SPRKKR, Wien2K oraz KKR-CPA. Ten ostatni zestaw programów służy do obliczeń właściwości nieuporządkowanych stopów.

Przedstawione do oceny osiągnięcie habilitacyjne p.t. „**Domieszki rezonansowe w materiałach termoelektrycznych – struktura elektronowa i własności transportowe**” to cykl dwunastu monotematycznych publikacji naukowych oznaczonych w autoreferacie [H1 – H12] poświęconych badaniom tzw. domieszek rezonansowych, które zgodnie z teoretycznymi sugestiami powinny istotnie zwiększać wartość siły termoelektrycznych związków półprzewodnikowych i innych. Prace wchodzące w zakres osiągnięcia habilitacyjnego zostały opublikowane w następujących czasopismach: Energy & Environmental Science – 3 publikacje współautorskie z doświadczalną grupą prof. Heremansa; Physical Review B i Journal of Elec-

tronic Materials, po 2 prace; oraz Physical Chemistry Chemical Physics, Scripta Materialia, Applied Physics Letters i Journal of Applied Physics po jednej pracy. Praca [H10] osiągnięcia została opublikowana w 2018 roku w monografii *Advanced Thermoelectrics: Materials, Contacts, Devices, and Systems*, ed. Z. Ren, Y. Lan, Qi Zhang, CRC Press, Taylor & Francis Group. Będąc podobnie jak praca [H8] publikacją przeglądową zawiera jednak także oryginalne wyniki obliczeń właściwości domieszkowanych termoelektryków. Aż w czterech z dwunastu publikacji Habilitant jest jedynym autorem, pozostałe prace są współautorskie,

Zjawisko Seebecka, czyli pojawienie się napięcia elektrycznego na końcach próbki o różnych temperaturach posiada liczne i ważne zastosowania w nauce i technice. Problemem naukowym i praktycznym jest relatywnie niska wydajność materiałów i urządzeń termoelektrycznych. Zwiększenie sprawności zamiany energii cieplnej w elektryczną jest ważnym tematem badań nauki o materiałach. Ponieważ dla termoelektryków objętościowych (w postaci makroskopowych próbek) dobrym parametrem charakteryzującym ich sprawność jest bezwymiarowa kombinacja współczynników transportu  $ZT = \sigma S^2 T / \kappa$  ( $\sigma$  – przewodnictwo elektryczne,  $S$  – współczynnik Seebecka (termosiła),  $T$  – temperatura i  $\kappa$  – przewodnictwo cieplne) zwana termoelektrycznym współczynnikiem dobroci, to wiele wysiłku poświęca się znalezieniu nowych materiałów o dużych wartościach  $ZT$ , najlepiej  $ZT > 3$ , co przekłada się na sprawność równą 1/3 sprawności Carnota. W praktyce szuka się nowych materiałów lub w odpowiedni sposób domieszkuje znane termoelektryki w celu uzyskania wyższych wartości termosiły  $S$ , bez pogorszenia przewodnictwa elektrycznego, z ewentualnym zmniejszeniem wartości przewodnictwa cieplnego, aby uzyskać wzrost  $ZT$ . Praca habilitacyjna dr Bartłomieja Wiendlochy wpisuje się w ten ogólny trend, przy czym skupia się on nad domieszkowaniem rezonansowym i analizuje dostępnymi mu technikami obliczeń z pierwszych zasad różne rodzaje domieszek w znanych termoelektrykach i usiłuje zidentyfikować tzw. rezonansowe domieszki powodujące silny wzrost współczynnika Seebecka. Tematyka została zaproponowana teoretycznie w latach osiemdziesiątych przez Kaidanowa i Ravicha (patrz np. „Kaidanov, V. I., and Ravich, Y. I. **Deep and resonance states in AIVBVI semiconductors**. *Sov. Phys. Uspekhi* **1985**, 28(1), 31–53.” i doświadczalnie dla PbTe domieszkowanego Tl pracą z 2008 roku grupy prof. Heremansa. Z tą ostatnią grupą badawczą habilitant ściśle współpracuje. Doświadczalnie zaobserwowano silny wzrost wartości  $S$  i to rozpoczęło dyskusję, czy tal jest domieszką rezonansową, czy też mechanizm wzrostu  $S$  związany jest z innymi efektami kwantowymi.

Formalnie rzecz biorąc warunkiem „rezonansowości” jest aby stan zlokalizowany posiadał energię w obszarze energii stanów zdelokalizowanych (wędrównych) i był silnie z nimi sprzężony. To co łatwo jest sformułować znacznie trudniej jest uzasadnić, gdyż wszelkie podejścia do obliczeń struktury energetycznej są z natury rzeczy przybliżone. Metoda superkomórek z definicji wprowadza periodyczną sieć domieszek i tworzenie się wąskiego pasma. Użyta przez habilitanta metoda potencjału koherentnego zastępuje rzeczywisty układ z domieszkami przez układ efektywny opisany zespolonymi potencjałami koherentnymi i wprowadza zespolone energie, których część rzeczywista ma standardową interpretację widma nośników, natomiast odwrotność części urojonej interpretujemy, jako czas życia nośnika w danym stanie.

W oświadczeniach współautorów publikacji wchodzących do osiągnięcia habilitacyjnego jest sporo argumentów za istotnym wkładem dr Wiendlochy do wspólnych publikacji także tych eksperymentalnych. Szczególnie interesująco prof. Heremans omówił wkład habilitanta do publikacji [H2] pisząc „*Dr. Wiendlocha carried out a systematic numerical study of the changes in band structure and Fermi level of bismuth doped with all alkali elements, and directed the experimental team to try lithium doping, which he predicted would be very different from K, Na and Rb doping because Li will interstitial. He was proven correct experimentally.*” W innych oświadczeniach tegoż współautora czytamy, np. “*The OSU authors of*

*this paper confined their contributions to the experimental parts. Dr. Wiendlocha carried out all the necessary numerical simulations that provided the proof of the thesis.*” albo też “*Dr. Wiendlocha’s contributions to the discussions were clear and impactful.*” Polscy współautorzy publikacji, teoretycy, dość precyzyjnie omawiają swój wkład polegający na wykonaniu części obliczeń i/lub rysunków, dyskusjach i współredagowaniu tekstu. Prof. Kaprzyk tak komentuje swój wkład do pracy [H8] „*mój udział w publikacji był niewielki i sprowadzał się do wyrażenia opinii o metodach obliczeniowych stosowanych w badaniach materiałów termoelektrycznych*”.

Można podsumować ocenę osiągnięcia habilitacyjnego, że przedstawia ono solidne wyniki uzyskane w trudnej i niezwykle konkurencyjnej tematyce materiałów termoelektrycznych. Fakt współpracy z grupami doświadczalnym z Ohio (USA) i z Nancy (Francja) należy uznać za dodatkowy argument przemawiający na korzyść habilitanta, który potrafi wykonać obliczenia istotnie przyczyniające się do lepszego zrozumienia wyników eksperymentu, albo nawet zasugerować projekt doświadczalny.

Pan Dr Bartłomiej Wiendlocha posiada także udokumentowane osiągnięcia naukowe niewchodzące do osiągnięcia habilitacyjnego oraz istotne osiągnięcia organizacyjne, w kształceniu kadr i zdobywaniu środków na badania. Na dzień pisania opinii jest on współautorem 37 publikacji naukowych, które były łącznie cytowane ponad 600 razy, przy czym należy zauważyć, że przeglądowa publikacja [H3] (Heremans, Wiendlocha, Chamoir) w czasopiśmie *Energy and Environmental Science* (z  $IF > 25$ ) o stanach rezonansowych ma ponad 300 cytowań i przez WoK jest określana jako *Highly Cited Paper*.

W pozostałym, tzn. niewchodzącym do osiągnięcia habilitacyjnego dorobku naukowym dr Wiendlochy znajduje się szereg publikacji związanych z badaniami różnego rodzaju nadprzewodników, magnetyków, ale również termoelektryków. Prace na temat nadprzewodnictwa często są wykonane z polskimi doświadczalnikami z Gdańska i Wrocławia, a udział w nich Habilitanta polegał na obliczaniu właściwości elektronowych badanych związków, wyznaczeniu wielkości stałej sprzężenia oddziaływania elektron – fonon, itp. Znajdujemy prace, w których badano współlistnienie nadprzewodnictwa i magnetyzmu, wkład fluktuacji spinowych do nadprzewodnictwa np. w związku  $Mo_3Sb_7$ . W kilku pracach analizowano zjawisko magnetokaloryczne.

Z zainteresowaniem przeczytałem, że dr Wiendlocha jest autorem rozdziału “*Fizyka Nurkowania*” w podręczniku “*Nurkowanie - podręcznik dla początkujących*” pod redakcją Łukasza Mrowca oraz kilka artykułów popularno – naukowych z tej tematyki, co jest owocem jego pozanaukowych zainteresowań i zajęć.

Przejdę teraz do dokładniejszego omówienia niektórych wyników naukowych uzyskanych przez pana dr Wiendlochę i wchodzących do osiągnięcia habilitacyjnego. Jak już wspomniano, opiniowana seria prac i zainteresowanie Habilitanta rezonansowymi stanami w termoelektrykach ma swoje źródło w doświadczalnych wynikach (grupy Heremansa z 2008 r.) sugerujących, że tal w PbTe stanowi domieszkę rezonansową prowadzącą do zwiększenia sprawności badanego materiału zgodnie, jak się wydawało, z hipotezą Mahana-Sofa. Pierwszą w cyklu prac osiągnięcia habilitacyjnego jest doświadczalna publikacja [H1] z 2011 r. na temat kryształów PbTeSe i PbTeS domieszkowanych Tl. Mimo jej głównie doświadczalnego charakter udział teoretycznych wyników jest całkiem spory i ich opis zajmuje około 30% objętości artykułu. Obliczenia z pierwszych zasad pokazały, że wynikająca z obecności atomów talu gęstość stanów nie jest typowo rezonansowa, ale ma charakter swobodnoelektronowego dodatkowego pasma w pobliżu poziomu Fermiego. Rezonansowy charakter domieszki talowej wynika z jej oddziaływaniami ze stanami materiału gospodarza i modyfikacją ogólnej gęstości stanów w pobliżu energii Fermiego i w dalszej od niej odległości. Za najważniejsze w pracy, choć skądinąd dość oczywiste, stwierdzenie uważam to, że rezonansowe domieszki mogą zwiększać wartość termosity i współczynnika dobroci ZT tylko wtedy, gdy pochodzą



cemu od nich wierzchołkowi w gęstości stanów nie towarzyszy silna lokalizacja stanów elektronowych zmniejszająca przewodnictwo układu. Te elementy zostały bardzo dobrze przeanalizowane w przeglądowej pracy [H3].

W pracy tej wyrażono współczynnik Seebecka w sposób przybliżony (relacja Motta i rozwinięcie niskotemperaturowe) poprzez zmiany gęstości stanów oraz ruchliwości układu i dokładnie przeanalizowano warunki, przy których każdy z tych wyrazów może prowadzić do wzrostu termosiły i współczynnika dobroci. O ile zmiany gęstości stanów przez domieszki rezonansowe w metalach są zwykle zanedbywalnie małe, o tyle w półprzewodnikach dają one zwykle wiodący wkład. W praktyce oba wspomniane i inne efekty współdziałają lub konkurują. I tak spełnienie optymalnych warunków może oznaczać domieszkowanie różnymi pierwiastkami we wszystkich podsieciach materiału wyjściowego. Najwyższy współczynnik dobroci  $ZT=1.6$  w temperaturze około 650 K uzyskano domieszkując PbTe w 2% talem i 1% sodem w podsieci ołowiu oraz dodatkowo 8% siarki w podsieci teluru. Uzyskanie znakomych termoelektryków staje się więc sztuką, a chyba najlepszym kluczem do jej zrozumienia na obecnym etapie rozwoju teorii wydają się obliczenia z pierwszych zasad.

Eksperymentalna praca [H2] wyraźnie jest motywowana obliczeniami teoretycznymi współautorstwa dr Wiendlochy, co podkreśla prof. Heremans mocniej niż sam zainteresowany. Chodziło tam o to czy faktycznie, jak przewidują obliczenia, domieszki Li inaczej wpływają na właściwości termoelektryczne Bi i stopów BiSb w zależności od tego czy podstawiają się one w węzłach sieci krystalicznej czy obsadzają pozycje międzywęzłowe. W tej pierwszej sytuacji Li powinien być domieszką rezonansową, natomiast w drugiej standardowym donorem nie prowadzącym do istotnej modyfikacji gęstości stanów. Wyniki doświadczalne sugerują przewidziane zachowanie dla domieszek zajmujących luki międzywęzłowe, czyli zwykłych donorów. Ciekawi mnie, czy istnieje technologia pozwalająca na wytworzenie materiałów Bi:Li lub BiSb:Li gdzie lit będzie obsadzał pozycje krystalograficzne i na ile przewidywania teoretyczne potwierdzają się?

Solidna teoretyczna analiza właściwości termoelektryka PbTe domieszkowanego talem (Tl) przeprowadzona została w monoautorskiej pracy [H4]. Najważniejszym wynikiem starannej analizy jest stwierdzenie, że rezonansowy charakter Tl w PbTe związany jest z silną modyfikacją gęstości stanów materiału wyjściowego spowodowaną obecnością atomów talu. Analiza wkładu różnych pierwiastków domieszkowanego związku do gęstości stanów pokazała, że wszędzie gęstość stanów w przeważającej mierze pochodzi od atomów materiału wyjściowego Pb i Te i zawiera spory, ale nie dominujący wkład od atomów domieszek.

Kolejna praca [H5] jest pracą monoautorską i podobnie jak poprzednia analizuje charakter stanów w PbTe związany z wprowadzeniem do tego termoelektryka atomów Ti. Autor zauważa, że atomy domieszki silnie modyfikują gęstość stanów materiału, podobnie jak to było w obecności domieszkowania talem, ale nie ma to wpływu na wartość termosiły. Natomiast słaba hybrydyzacja stanów tytanu ze stanami PbTe oraz wyniki (bardzo przybliżonych) obliczeń funkcji spektralnych sugerują, według autora, silną lokalizację stanów domieszkowych. Stąd domieszka tytanu słabo wpływa na wartość współczynnika Seebecka materiału.

Pominę omawianie, istotnych z praktycznego punktu widzenia, szczegółowych wyników uzyskanych w pozostałych pracach wykonanych z grupami doświadczalnymi. Są one bardzo interesujące i można udział Habilitanta w nich skwitować jako bardzo ważny do zrozumienia wyników. Szczegóły zaciemniłyby tę opinię, która ma ocenić wkład autora i odpowiedzieć na pytanie, czy jego osiągnięcie spełnia wymagane warunki. Już to co powiedziałem wyżej wyraźnie pokazuje, że odpowiedź na ostateczne pytanie jest pozytywna.

Trzy teoretyczne prace, o których jeszcze nie wspominałem to [H8], [H9] i [H11]. Praca [H8] wykonana wspólnie ze współpracownikami z AGH jest pracą zaanonsowaną w czasopiśmie jako *Viewpoint Paper*. Jej tytuł „Recent progress in calculations of electronic and transport properties of disordered thermoelectric materials” wyraźnie wskazuje na zawar-

tość. Wkład dr Wiendlochy – zgodnie z jego omówieniem w autoreferacie – ograniczony jest do obliczeniowych aspektów badań termosily i wpływu na nią domieszek, w tym rezonansowych. W monoautorskiej publikacji [H9] badane były stany rezonansowe w związkach  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$  i  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  -zwanych tetradymitami. Związki z tej rodziny są bardzo dobrymi termolektrykami w temperaturze pokojowej oraz wykazują właściwości topologiczne związane ze stanami powierzchniowymi. Praca to zawiera analizę termoelektrycznych właściwości tych związków domieszkowanych cyną, selenem i telurem co było już doświadczalnie badane oraz prognozę wpływu domieszek Al i Ga na te właściwości.

Ostatnia praca habilitacji [H12] jest też pracą jednoautorską. Obliczenia rezonansowego charakteru stanów domieszkowych prowadzone są tu ponownie dla półprzewodnika PbTe z Tl i Na oraz dla metlicznego stopu stopu  $\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x$  (konstantanu) w szerokim zakresie koncentracji  $x$ . Wybór dobrze znanego materiału metalicznego ma zdaniem autora służyć do testowania metodologii i określenia ewentualnych źródeł odstępstw wartości obliczonego współczynnika Seebecka od tej zmierzonej. Typowo obliczenia z pierwszych zasad dają zażyzoną wartość termosily. W omawianej pracy dotyczy to termoelektryka półprzewodnikowego, bo dla konstantanu  $\text{Cu}_{60}\text{Ni}_{40}$  autor uzyskał bardzo dobrą zgodność ilościową zależności współczynnika Seebecka od temperatury. Za ceną uważam dyskusję przyczyn tego stanu rzeczy przeprowadzoną w omawianej pracy, która wydaje się sprowadzać różnice pomiędzy zmierzonymi i obliczonymi wartościami  $S$  do trudności w ilościowym opisie właściwości transportowych materiałów domieszkowanego PbTe. Osobiście podejrzewam, że może to być związane z nieadekwatnością średniopolewej metody CPA dla małych koncentracji domieszek, poniżej kilku procent. Konstantan, dla którego zgodność jest dobra, jest stopem o dużej koncentracji, gdzie CPA wydaje się być właściwą metodą obliczeniową widma, a technika Kubo właściwą techniką obliczania zależnego od energii przewodnictwa elektrycznego.

Trudno jest podać jeden przełomowy wynik pracy habilitacyjnej. Kilka wyników obliczeń jest/było b. ważnych. Z pewnością wielostronna analiza charakteru stanów atomów domieszkowych jest dużym, oryginalnym osiągnięciem dr Wiendlochy. Jeśli stany rezonansowe są faktycznie jedną z kluczowych cegiełek w uzyskaniu termoelektryków o wysokiej sprawności, to omawiane prace i obliczenia dla wielu innych domieszek odegrają ważną rolę. Nawet jeśli inne metody okażą się lepsze to wyniki badań prezentowane tu jako osiągnięcie habilitacyjne na trwałe wejdą do literatury przedmiotu. Moim zdaniem, już poszerzyły one znacznie nasze rozumienie półprzewodnikowych termolektryków i roli stanów rezonansowych.

Habilitant był wykonawcą 8 grantów naukowych, a obecnie (lata 2018 – 2023) jest Kierownikiem w projekcie Sonata Bis p.t. „*Rola stanów rezonansowych, sprzężenia spin-orbita i nieporządku w nadprzewodnictwie wybranych materiałów*”, finansowanym przez Narodowe Centrum Nauki. Za badania naukowe był wielokrotnie wyróżniany Nagrodami Rektora AGH. Ostatnio w 2018 r. W 2014 roku został laureatem Nagrody (II stopnia) im. Profesora Zbigniewa Engela za serię prac naukowych dotyczących domieszek rezonansowych w materiałach termoelektrycznych. Dr Wiendlocha wielokrotnie (19 razy) wygłaszał referaty na Krajowych i międzynarodowych konferencjach naukowych. Na podkreślenie zasługuje, że w pięciu przypadkach były to referaty zaproszone (3 razy na konferencjach Krajowych Nadprzewodnictwa), oraz na konferencji „*15th European Conference on Thermoelectrics*”, Padwa, Włochy w 2017 roku oraz na „*The 37th International Conference on Thermoelectrics*” (ICT2018), w 2018 r. Caen, Francja. To są znakomite osiągnięcia na tym etapie kariery naukowej.

Od początku swojej kariery naukowej prowadził ćwiczenia z fizyki ogólnej, fizyki ciała stałego, fizyki kwantowej, fizyki statystycznej, elektrodynamiki, mechaniki teoretycznej, laboratoria komputerowe oraz wykład monograficzny z fizyki współczesnej dla studentów II stopnia informatyki. Był promotorem 7 prac inżynierskich, 3 magisterskich. W ramach reali-

zwanego grantu opiekuje się doktorantem. Kilkakrotnie przebywał na stażach podoktorskich we wspomnianym już Ohio State University oraz w Grenoble we Francji, w tym raz przez 2 miesiące w 2007 roku jako stypendysta Rządu francuskiego. Jest recenzentem szeregu czasopism, w tym Nature Communications, Phys. Rev. Letters, itp.

Reasumując należy podkreślić, że **dr inż. Bartłomiej Wiendlocha jest specjalistą w obliczeniach struktury energetycznej z pierwszych zasad w odniesieniu do uporządkowanych struktur oraz stopów metali, związków metalicznych oraz półprzewodnikowych. Wykorzystuje obliczenia do określenia transportowych, termoelektrycznych, magnetycznych oraz nadprzewodzących właściwości badanych struktur. Z powodzeniem współpracuje z teoretykami oraz grupami doświadczalnymi. Był zapraszany do wygłoszenia referatów na konferencjach specjalistycznych. Wielokrotnie nagradzany za badania naukowe. Kieruje grantem badawczym NCN. Posiada też udokumentowane osiągnięcia w kształceniu kadry. Wszystko to sprawia, że bez zastrzeżeń popieram wniosek o nadanie mu stopnia naukowego doktora habilitowanego nauk fizycznych.**

