

Warszawa, 26.07.2012 r.

prof. dr hab. Piotr Bogusławski
Instytut Fizyki PAN

Recenzja osiągnięć naukowych Mikhaila G. Brika

Pan Mikhail G. Brik uzyskuje tytuł magistra (dyplom z wyróżnieniem) w 1992 r. na Wydziale Fizyki Państwowego Uniwersytetu w Kubaniu, Krasnodar, Rosja, zaś stopień doktora nauk fizycznych 1995 r. tamże, za pracę poświęconą przejściom niepromienistym w centrach domieszkowych. W roku 2001 uzyskuje stopień docenta nadany przez Ministerstwo Edukacji Federacji Rosyjskiej.

W latach 1992-2002 dr Brik pracuje na Wydziale Fizyki Ogólnej Państwowego Uniwersytetu w Kubaniu, Krasnodar, Rosja, począwszy od stanowiska młodszego asystenta a skończywszy na stanowisku profesora nadzwyczajnego (Associate professor). Następnie w latach 2003-2007 zatrudniony jest kolejno w Fukui Institute for Fundamental Chemistry, na Uniwersytecie w Kyoto jako wizytujący fizyk, oraz na Wydziale Chemii Uniwersytetu Kwansai Gakuin, w Sanda (Japonia, lata 2005-2007). Począwszy od roku 2008 pan Brik pracuje w Laboratorium Spektroskopii Laserowej w Instytucie Fizyki Uniwersytetu w Tartu, Estonia, początkowo jako profesor wizytujący, a następnie jako nadzwyczajny starszy specjalista oraz profesor teorii badań materiałowych.

Dorobek publikacyjny pana Brika jest poważny, i obejmuje 168 pozycji, w tym 3 publikacja w Phys. Rev. B, 1 praca w J. Am. Chem. Soc., oraz 12 prac w J. Phys. Cond. Mat., a także 8 rozdziałów w książkach naukowych. Liczba cytowań opublikowanych prac (w/g Web of Science, 21.02.2012) wynosi 823, zaś indeks Hirsch'a - 15. Dorobek obejmuje też 5 skryptów akademickich (dwa opublikowane po rosyjsku, trzy po angielsku); liczą one od 27 do 234 stron. Większa część dorobku uzyskana została po doktoracie. Pan Brik nawiązał szeroką współpracę międzynarodową, obejmującą Estonię, Japonię, Polskę, Rosję i Rumunię. Wystąpienia konferencyjne obejmują 115 prezentacji na konferencjach międzynarodowych, w tym 2 referaty zaproszone i 18 prezentacji wygłaszanych (oral). W końcu pan Brik wygłosił 14 zaproszonych seminariów w różnych instytucjach badawczych i uniwersytetach. Od roku 1999 pan Brik uczestniczył bądź uczestniczy w 8 projektach badawczych, w tym w projekcie

„Ab initio and semi-empirical modeling of optical properties of materials doped with rare-earth and transition metal ions” finansowanym przez Estońską Fundację Nauki, którego jest kierownikiem.

Rozprawę habilitacyjną stanowi cykl 15 publikacji. Pan Brik jest pierwszym autorem 11 z nich, i jedynym autorem 4 publikacji. Załączone oświadczenia współautorów nie pozostawiają wątpliwości co do istotnej, przeważnie wiodącej roli doktora Brika. Należy tu zwrócić uwagę na fakt, iż większość współautorów to doświadczalnicy, których wkład polegał przede wszystkim na hodowli próbek i pomiarach.

Publikacje są poświęcone jonom 3d i 4f i obejmują trzy grupy tematyczne, mianowicie

- strukturę energetyczną atomów metali przejściowych w formalizmie pola krystalicznego (5 prac),
- obliczenia *ab initio* własności strukturalnych, elektronowych, optycznych i elastycznych kryształów czystych i domieszkowanych (9 prac),
- przejścia nieradiacyjne i oddziaływanie elektronowo-wibronowe dla jonów 3d w kryształach (jedna praca o charakterze po części przeglądowym dotycząca efektu Jahna-Tellera).

Jony metali przejściowych i ziem rzadkich stanowią dobrze wyodrębnione rodziny pierwiastków w obrębie układu okresowego, a to ze względu na częściowo zapełnione powłoki d lub f, i wynikające stąd charakterystyczne własności spinowe. W większości wypadków własności te występują też w sytuacji, gdy np. atom metalu przejściowego znajduje się w kryształce czy w molekuale. Badania prowadzone przez doktora Brika poświęcone były w znacznej mierze kryształom zawierającym jony metali przejściowych i ziem rzadkich. Kryształy takie najczęściej kojarzone są z własnościami magnetycznymi materii. Ten aspekt nie jednak wchodzi w zakres zainteresowań pana Brika, który bada własności optyczne jonów 3d i 4f, które są ważne zarówno z punktu widzenia podstawowych własności fizycznych jak i szeregu zastosowań. W układach analizowanych przez dra Brika jony te są bądź domieszkami, będącymi aktywnymi centrami optycznymi, bądź są zasadniczym składnikiem rozpatrywanych związków chemicznych (np. TiO_2).

Na wstępie recenzji należy podkreślić, że fizyka układów z jonami o częściowo zapełnionych powłokach d lub f jest bardzo trudna, i nadal daleka od w pełni zadowalającego opisu teoretycznego. Ze względu na lokalizację przestrzenną tych orbitali, wymienne i korelacyjne

oddziaływanie elektron-elektron odgrywa tu zasadniczą rolę. Charakterystycznymi przykładami są tlenki metali przejściowych czy układy ciężkofermionowe (czyli tzw. materiały silnie skorelowane). Teoria funkcjonału gęstości Kohna-Shama jest w tym przypadku nieadekwatna, a nowe podejścia (np. dynamical mean-field theory), prowadzące nieraz do spektakularnych sukcesów teorii, są jeszcze w fazie rozwoju.

W swoich badaniach pan Brik całkowicie pomija owe komplikacje. (Co więcej, problemy te nie znajdują swego odbicia w nawet w autoreferacie, gdzie w moim odczuciu należało o nich wspomnieć.) Stosuje on dwa klasyczne choć zasadniczo odmienne podejścia. Pierwsze z nich to podejście pół-empiryczne, zainicjowane w latach dwudziestych ubiegłego stulecia przez Bethego, rozwijane następnie przez Sugano i Tanabę. Drugim aparatem teoretycznym stosowanym przez dra Brika są rachunki typu ab initio oparte o teorię funkcjonału gęstości. Prace pana Briksa charakteryzuje też silny związek z wynikami doświadczalnymi. Z tego powodu zastosowanie podejścia pół-empirycznego, rozumianego jako jednolity schemat pojęciowy umożliwiający systematyzację danych doświadczalnych dla dużej liczby domieszek w wielu związkach o bardzo różnych składach chemicznych i własnościach fizycznych, ma głęboki sens.

Podejście półempiryczne zastosowane zostało w pracach [1-6] i [8]. Badanymi układami są Cr^{3+} w kryształach typu MgWO_4 i MgMoO_4 [1], Cr^{4+} i Mn^{4+} w pyrochlorkach $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ i $\text{Y}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ [3, 5], oraz kubiczny SrTiO_3 domieszkowany Cr^{3+} , Mn^{4+} i Fe^{5+} [4]. Użytymi metodami obliczeniowymi są model pola krystalicznego i model wymiany ładunku (exchange charge model), a obliczenia objęły poziomy energetyczne celem interpretacji i analizy widm optycznych w szerokim zakresie energii. Ciekawa jest tu praca [2], w której pokazuje się związek między modelem wymiany ładunku i modelem superpozycji. Problemem charakteryzującym modele empiryczne jest duża liczba wolnych parametrów (od 14 do 27, w zależności od powłoki i otoczenia jonu), co powoduje swoisty embarras de richesse, zwłaszcza jeśli obserwuje się jedynie kilka linii emisyjnych czy absorpcyjnych. Jak zauważa w tych pracach pan Brik, badania zależności ciśnieniowych przejść optycznych znakomicie zawężają dopuszczalne wartości parametrów, a także umożliwiają głębszy wgląd w fizykę jonów 3d i 4f, np. zależność rozszczepienia kwintetu orbitali d przez pole krystaliczne od długości wiązania z najbliższymi sąsiadami. W końcu praca [8] to artykuł o charakterze pół-przeglądowym, przedstawiający systematycznie i w sposób dydaktyczny teorię dynamicznego efektu Jahn-Tellera dla jonów $3d^3$.

W pracy [6] użyty jest pakiet Ogasawary i in., a rachunki są w pełni relatywistyczne, czyli oparte na równaniu Diraca. Celem analizy wyników XANES dla wszystkich jonów metali przejściowych 3d w ZnS autor rozpatrzył kompleks badanego atomu i 4 atomów S, będących jego najbliższymi sąsiadami. W obliczeniach molekularne funkcje falowe konstruuje się uwzględniając możliwe kombinacje funkcji atomowych będące wyznacznikami Slatera. Otrzymano dość dobrą zgodność wyników rachunków z doświadczeniem. Model ten zawiera jednak uproszczenia, które powinny być dokładniej omówione w pracy, podobnie jak powinna być przeprowadzona dyskusja dokładności metody. Np. nie omówiono błędów wynikających z zastąpienia pełnej struktury pasmowej ZnS przez poziomy energetyczne czterech atomów siarki, i możliwości tego, że poziomy 3d metalu są zdegenerowane z pasmem, a więc i silnie rozmyte. Dalej, wydaje się że zaniedbane jest rozszczepienie wymienne stanów d , które jest rzędu uwzględnionego rozszczepienia kwintetu d przez pole krystaliczne. W końcu rys. 16 przedstawia wg autora energie stanów 3d, 4s i 4p domieszki w ZnS, podczas gdy są to zapewne energie w rozpatrywanym 4-atomowym klastrze siarki, co nie jest tym samym. Wykonane tą samą metodą w pracy [7] obliczenia te objęły też wszystkie lantanowce w $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6$; przeprowadzono tu analizę zależności rozszczepień od odległości między domieszką a jej 6 najbliższymi sąsiadami, którymi są atomy Cl.

Prace [9-15] oparte są na teorii funkcjonału gęstości. Rachunki zostały przeprowadzone przy użyciu pakietu CASTEP z modułu "Materials Studio". Pakiet ten umożliwia wyliczenie równowagowych stałych sieci, modułu ściśliwości i jego pochodnej ciśnieniowej, stałych elastycznych, oraz struktury elektronowej (pasma, gęstość stanów i wkłady poszczególnych atomów, całkowita gęstość elektronowa itp.), a także wpływ ciśnienia na strukturę krystaliczną i elektronową. Zaniżona teoretyczna przerwa wzbroniona izolatorów jest poprawiona przez odpowiednie przesunięcie energii pasm przewodnictwa bez zmiany ich dyspersji.

Pakiet CASTEP został zastosowany do paru klas materiałów. Pierwszą z nich są związki $\text{CuX}(\text{X}=\text{Al}, \text{Ga}, \text{In})\text{S}_2$ i AgGaS_2 (prace [9] i [14]). Ta grupa związków potrójnych I-III-VI₂ jest zbliżona do związków podwójnych II-VI zarówno jeśli chodzi o strukturę krytaliczną (struktura chalkopiryty jest pochodną struktury blendy cynkowej) jak i strukturę pasmową. Należą do niej materiały takie jak CuInSe_2 , ważne w fotowoltaice. W pracy [9] policzono stałą sieci, oraz strukturę pasmową i funkcję dielektryczną siarczków I-III-VI. Przerwa

wzbroniona zależy od kationu, i zmienia się od ok. 1.5 do 3.5 eV. Stałe elastyczne i moduł ściśliwości objętościowej opublikowano w pracy [14]. Dla AgGaS_2 obliczone stałe materiałowe są inne niż dla związków miedzi, co jednak nie zostało zanalizowane w pracy.

Praca [10] poświęcona jest własności optycznych i chemicznych pyrochlorków $\text{Y}_2\text{B}_2\text{O}_7$ (B=Ti i Sn). Przeprowadzona została analiza ładunków efektywnych na podstawie obliczonych ładunków Mullikena. Autorzy zauważają tu, że liczba elektronów na Ti jest mniejsza niż na Sn, skąd wyciągają wniosek o większej jonowości wiązania Ti-O. Wniosek ten wg mnie nie jest całkowicie przekonujący, gdyż Ti należy do grupy II, zaś Sn do IV, czyli siłą rzeczy gęstość elektronów walencyjnych na Sn jest większa. (Jonowość wskazuje na *transfer ładunku* pomiędzy atomami w kryształach.)


Własności optyczne TiO_2 czystego i domieszkowanego Sm obliczono w pracy [11]. Rozpatrzone zostały obie struktury krystaliczne TiO_2 , czyli rutyłu i anatazu. TiO_2 jest materiałem ważnym i dobrze już zbadanym, więc trudno tu dorzucić coś nowego. Nowym wynikiem pracy jest jednak struktura elektronowa jonu Sm, dla którego uzyskano dobrą zgodność z doświadczeniem. Orbitale 4f(Sm) indukują rozszczerzone polem krystalicznym stany w przerwie wzbronionej. Wyniki tej pracy dają dobry opis jonów Sm przez połączenie obu metod teoretycznych stosowanych przez dr Brika, czyli metody ab initio i półempirycznego podejścia w ramach pola krystalicznego. Podobne podejście zastosowano w pracy [13], która zawiera wyniki obliczeń struktury pasmowej $\text{YAlO}_3:\text{Ce}^{3+}$ i TiO_2 .

Struktura pasmowa i stałe elastyczne 6 azotków metali przejściowych obliczone zostały w pracy [15]. W ostatnich latach azotki są przedmiotem badań m. in. ze względu na unikalne własności mechaniczne: na przykład IrN_2 ma twardość porównywalną z twardością diamentu. Rozpatrywana w pracy [15] klasa związków krystalizuje w strukturze soli kuchennej, i charakteryzuje ją metaliczna struktura elektronowa. Wyjątkiem jest tu ScN, gdyż obliczona przerwa skośna w tym materiale jest bardzo bliska zeru. W zasadzie należy oczekiwać, iż azotki metali przejściowych wykazują niezerową polaryzację spinową elektronów związaną z częściowym obsadzeniem stanów *d*. Problem ten jednak nie został systematycznie zbadany. Autorzy piszą, że jedynie dla CrN polaryzacja spinowa jest istotna. Z drugiej strony rys. 4 z tej pracy sugeruje, że gęstość polaryzacji spinowej jest niezerowa i ma przeciwny znak na anionach i kationach, czyli pozostałe azotki mogą być antyferromagnetykami. Obliczony został też moduł Younga, wykazuje on izotropowość dla ScN i TiN, i dość silną anizotropię

dla pozostałych związków. Interesujący jest CrN, dla którego moduł Younga i stała elastyczna C_{44} są bliskie zeru, czyli wydaje się on być bliski niestabilności strukturalnej; ten aspekt jednak nie został zanalizowany.

Oceniając całokształt dorobku należy stwierdzić, że pan Brik jest uznanym ekspertem w dziedzinie spektroskopii kryształów zawierających jony 3d i 4f. Dorobek doktora Brika stoi na wysokim poziomie naukowym, i dowodzi jego dojrzałości i samodzielności. Wynika to jasno z publikacji, nawiązanych współprac, działalności edukacyjnej i grantowej. Publikacje stanowiące rozprawę habilitacyjną pozostawiają pewien niedosyt, wynikający z powierzchownej czasem analizy wyników i głębszego przedstawienia fizyki badanych układów. Ocenę poszczególnych prac utrudnia też brak uwypuklenia nowatorstwa otrzymanych wyników. Te krytyczne uwagi nie zmieniają mojej wysokiej końcowej opinii o przedstawionej rozprawie. Systematyczne obliczenia ważnych parametrów materiałowych są po prostu ważne. Prace reprezentują dobre rzemiosło teoretyka, i obejmują szeroki zakres układów pozwalający na całościowe spojrzenie na właściwości jonów 3d i 4f w kryształach. Dowodem jakości prac pana Brika jest w szczególności ich dobra "cytowalność", która pokazuje, że prace te są przydatne dla społeczności.

Podsumowując, uważam iż przedstawiony cykl publikacji dra Mikhaila G. Brika z pewnością spełnia ustawowe wymagania stawiane pracy habilitacyjnej. Wnoszę więc do Rady Naukowej Instytutu Fizyki PAN o nadanie dr Mikhailowi G. Brikowi stopnia doktora habilitowanego.


Piotr Bogusławski