

Recenzja pracy doktorskiej mgr Oksany Volnińskiej „Theory of magnetic properties based on atomic p-orbitals in perfect and defected solids”

Rozprawa doktorska pani Oksany Volnińskiej poświęcona jest badaniom magnetyzmu w kryształach nie zawierających atomów metali przejściowych ani atomów ziem rzadkich. O własnościach magnetycznych kryształów decyduje zazwyczaj częściowe obsadzenie stanów d i f tych atomów. Ostatnio jednak intensywnie rozwijają się badania związane z występowaniem własności magnetycznych w materiałach zawierających jedynie walencyjne elektrony o symetrii s i p . Niniejsza rozprawa, przedstawiona mi do oceny wpisuje się w nurt tych badań. Ma ona charakter teoretyczny i opiera się na obliczeniach z pierwszych zasad opartych na teorii funkcjonału gęstości. Użyte tu zostały przybliżenia lokalnej gęstości spinowej oraz uogólnionych gradientów dla efektów korelacji i wymiany. Tego typu metoda jest optymalną, ogólnie uznaną i szeroko stosowaną metodą badania własności magnetycznych kryształów. Głównymi celami pracy było potwierdzenie poprzednio opublikowanych wyników teoretycznych dotyczących magnetyzmu opartego na stanach s i p , pokazanie mechanizmów powodujących istnienie tego typu efektu jak i próba określenia potencjalnych nowych materiałów, w których efekt ten mógłby wystąpić. Swoje badania autorka zawężyła do materiałów II-V oraz luk kationowych w szeregu materiałów III-V oraz II-VI.

Po obszernym wprowadzeniu do studiowanego problemu oraz po opisie używanych metod obliczeniowych pani Volnińska w trzecim rozdziale swojej pracy skupiła się na występowaniu magnetyzmu w materiałach II^A-V. Analizowała wiele związków w kilku strukturach krystalograficznych. Analiza opierała się na wynikach obliczeń energii całkowitej, momentów magnetycznych, gęstości ładunku oraz spinu, gęstości stanów oraz struktury pasmowej. Otrzymane rezultaty pokazują, że większość tych związków w strukturze blendy cynkowej wykazuje możliwość występowania spolaryzowanych spinowo dziur w paśmie walencyjnym. Jedynie azotki wykazują magnetyzm także w strukturze soli kuchennej oraz w strukturze $NiAs$. Przeprowadzone obliczenia energii kohezji oraz ciepła tworzenia pokazały jednak, że struktura blendy cynkowej nie jest termodynamicznie stabilna natomiast struktura soli kuchennej rywalizuje pod względem stabilności ze strukturą Zn_3P_2 . Związki II^A-V są półmetalami w przypadku wszystkich badanych struktur poza strukturą Zn_3P_2 , w której występują jako izolatory i nie wykazują spinowej polaryzacji. W rezultacie autorka sugeruje możliwość hodowania wykazujących ferromagnetyzm azotków w metastabilnej strukturze soli kuchennej przy pomocy technik epitaksjalnych. Oddzielny, czwarty rozdział pracy poświęcony jest na badanie niedawno zsyntetyzowanego SrN . Przeprowadzone obliczenia pokazują, że w fazie jednoskośnej jest on molekularnym antyferromagnetykiem z momentem magnetycznym zlokalizowanym na azotowych dimerach.

Znaczną część swojej pracy autorka poświęca na poszukiwanie źródeł występowania magnetyzmu w tych związkach. Bada jak kryształy o strukturze blendy cynkowej zmieniają swoje własności magnetyczne wraz ze zmianą stałej sieci. Pokazuje, że moment magnetyczny komórki prymitywnej zmienia się z 3 do 1 magnetonu Bohra przy zmniejszaniu stałej sieci, a więc przy zbliżaniu do siebie atomów w celu utworzenia kryształu. Jednocześnie na podstawie analizy rozkładu gęstości ładunku oraz gęstości stanów zrzutowanych na poszczególne atomy wnioskuje ona, że zmiana ta związana jest

ze znacznym przeniesieniem ładunku pomiędzy kationowym stanem s i anionowymi stanami p . Autorka wspomina tutaj o przeniesieniu obu walencyjnych elektronów kationu. W rezultacie 5 elektronów obsadzających stany p anionu, zgodnie z regułą Hunda, daje moment magnetyczny równy 1 magnetonowi Bohra. Analizując przykładowy kryształ CaN o strukturze blendy cynkowej twierdzi ona, że przy tworzeniu stanów wiążących domieszka stanów atomowych wapnia do stanów typu p azotu jest mniejsza niż 8%. Moim zdaniem wyniki przedstawione na rys 3.5 pokazują jednak, że udział ten jest dwa razy większy. Ponadto sumaryczna gęstość stanów zrzutowanych na kation wskazywałaby, że wokół wapnia zgromadzony jest wciąż ładunek odpowiadający ładunkowi jednego elektronu. Jest to sprzeczne z twierdzeniem o przeniesieniu obu walencyjnych elektronów na anion. Moje wnioski oparte są jedynie na oszacowaniu i porównaniu wielkości pików gęstości stanów. Aby rozstrzygnąć czy są słuszne potrzebna byłaby dokładniejsza analiza gęstości stanów związana z ich całkowaniem. Takiej analizy brak jest w tej pracy. Chciałbym tu zaznaczyć, że jeśli nawet przeniesienie ładunku nie odpowiada 2 elektronom tylko jednemu, to moim zdaniem reguła Hunda wciąż daje identyczny wynik. Na układ nie należy bowiem patrzeć jako na złożony z 4 elektronów na stanach p anionu i 1 izolowanym elektronie na kationie, lecz jako na 5 elektronów obsadzających wiążące stany składające się głównie ze stanów atomowych typu p anionów. Moje wątpliwości, co do przekazu obu elektronów z kationu do anionu, nie podważają więc końcowego wniosku pani Volnianskiej dotyczącego źródła polaryzacji spinowej.

W dalszej części swojej analizy źródeł magnetyzmu autorka bada efekt znikania magnetyzmu przy ściskaniu badanych kryształów. Pokazuje, że związane jest to ze zwiększaniem się różnicy energii kinetycznej pomiędzy układem spolaryzowanym i nie spolaryzowanym oraz ze zmniejszaniem się gęstości stanów na poziomie Fermiego. Pokazuje również, że spinowa polaryzacja jest trwalsza gdy mamy do czynienia z małymi rozmiarami orbitali p anionów. Tłumaczy to dlaczego spośród badanych związków krystalicznych jedynie kryształy posiadające w swoim składzie chemicznym C, N lub O są magnetyczne lub potencjalnie mogą mieć te własności.

W rozdziale V pracy zostały pokazane wyniki badań magnetyzmu luk kationowych w szeregu znanych materiałów mających w swoim składzie lekkie aniony. Głównym celem było wyjaśnienie obserwowanego od dłuższego czasu magnetyzmu w tych układach. Autorka bada położenie energetyczne stanów luki ich rozszczepienie wymienne oraz obsadzenie. Obliczenia te przeprowadza dla luk neutralnych jak i naładowanych. W ich wyniku pokazuje występowanie stabilnych wysoko-spinowych stanów luki galowej w GaP oraz luki krzemowej w SiC. Te wyniki jak również brak polaryzacji spinowej luki galowej w GaAs zgodne są z wynikami eksperymentalnymi. Wyniki obliczeń pozwalają również na przewidywanie stabilnej polaryzacji spinowej luki kationowej w azotkach III-N oraz tlenkach II-O. Szczegółowa analiza gęstości stanów jak i gęstości spinowej pozwoliła na powiązanie wysoko spinowych stanów luki z obsadzeniem orbitali sp^3 sąsiednich anionów. Autorka przeprowadza ciekawą analizę stabilności polaryzacji spinowej zależnej od wielkości energii wymiennej, położenia energii stanów luki względem wierzchołka pasma walencyjnego i związanej z tym lokalizacji stanów oraz liczby atomowej anionu. Pokazuje, że stabilna polaryzacja spinowa luk podobnie jak w poprzednio badanym przypadku polaryzacji magnetycznej kryształów II-V związana jest z silną spinową polaryzacją elektronów obsadzających orbitale typu p lekkich anionów z drugiego rzędu układu okresowego.

Pani Volnianska przedstawiła obszerny wnikliwy materiał, który wyjaśnia źródła magnetyzmu w badanych przez nią układach a także może być pomocny przy projektowaniu nowych materiałów o własnościach magnetycznych. Opisane wyniki były opublikowane w trzech artykułach w czasopiśmie o zasięgu światowym oraz prezentowane na kilku konferencjach.

Praca napisana jest w języku angielskim, jest dobrze ułożona logicznie i przejrzysta. Nie jest ona jednak pozbawiona wad. Czytając ją znalazłem szereg błędów a raczej pomyłek, które utrudniały zrozumienie tekstu. Poza mniej istotnymi są to:

- Przede wszystkim na stronie 24 oraz na rysunku 3.5 stany s i d wapnia jak również s i p azotu mają przypisane niewłaściwe numery powłok elektronowych. Na następnych stronach oraz następnych rysunkach numery te są już podane prawidłowo.
- Na stronie 35 jest odnośnik do nieistniejącej tabeli II choć wystarczyło się chyba powołać na rysunek 3.13.
- W rozdziale 5.5 autorka dyskutuje zbieżność wyników dotyczących luk kationowych ze względu na wielkość używanej komórki elementarnej. Twierdzi ona, że w przypadku GaP o strukturze blendy cynkowej zbieżne wyniki otrzymuje się już dla komórki zawierającej 64 atomy. Jednak porównanie wyników otrzymanych dla komórki 64 atomowej z wynikami otrzymanymi dla komórki 216 atomowej, które umieszczone zostały w tabeli 5.8 wskazuje, że jedynie różnica energii ΔE^{FM-PM} jest identyczna w obu przypadkach. Wszystkie inne podane tam liczby znacznie różnią się między sobą. Na szczęście jako ostateczne wyniki dla związków III-V w strukturze blendy cynkowej podane są te, które otrzymano dla dużych, co najmniej 216 atomowych komórek.

Ostatecznie więc pomyłki te nie mają wpływu na końcowe wyniki i wnioski prezentowane w pracy nie zmniejszają mojej wysokiej jej oceny.

Uważam pracę doktorską pani Volnianskiej za ciekawą i dobrą merytorycznie. Uważam również, że spełnia ona wszelkie kryteria stawiane rozprawom doktorskim i wnoszę o dopuszczenie mgr Oksany Volnianskiej do publicznej jej obrony.



Ryszard Buczek