

prof. dr hab. Witold Bardyszewski
Instytut Fizyki Teoretycznej
Uniwersytet Warszawski
ul. Hoża 69
00-681 Warszawa

**Recenzja pracy doktorskiej
mgr Oksany Volnianskiej
pt.: “ Theory of magnetic properties based on atomic p-orbitals in perfect and
defected solids”**

Tradycyjna fizyka magnetyków w głównej mierze koncentruje się na substancjach zawierających atomy metali przejściowych i ziem rzadkich, w których moment magnetyczny atomu związany jest z momentami orbitalnymi i spinem elektronów z niezapełnionych powłok typu d lub f . Wraz z rozwojem nowoczesnych metod syntezy materiałów niewystępujących w naturze pojawiły się ostatnio propozycje badania nowych związków takich jak na przykład azotki metali drugiej grupy - strontu i wapnia, które mogą przejawiać własności magnetyczne. Praca doktorska mgr Oksany Volnianskiej dotyczy teoretycznych aspektów występowania magnetyzmu w układach zawierających jedynie orbitale typu s i p .

Praca napisana w języku angielskim składa się z 6 części i liczy 78 stron. Większość uzyskanych wyników została opublikowana m.in. we współautorskich publikacjach autorki wymienionych w bibliografii: dwie prace w *Physical Review B*, jedna w *Journal of Alloys and Compounds* oraz w *Acta Physica Polonica A*.

Autorka zwięźle definiuje przedmiot i zakres swoich badań w części pierwszej pracy. Głównym celem, który sobie postawiła było wyznaczenie i zanalizowanie struktury elektronowej układów, wykazujących własności magnetyczne wywołane polaryzacją spinową orbitali typu p . Rozważania dotyczą magnetyzmu w idealnych kryształach typu II^A-V oraz związanego z występowaniem luk kationowych głównie w związkach typu $III-V$ i $II-VI$. Wstęp ten zawiera przegląd literatury także wychodzącej poza zakres pracy i stanowi dobre wprowadzenie do dalszej lektury.

Obliczenia numeryczne typu *ab initio* zostały wykonane w ramach formalizmu funkcjonału gęstości w wersji nierelatywistycznej. Zastosowanie przybliżenia lokalnej gęstości spinu

oraz uogólnionego przybliżenia gradientowego z odpowiednio dobranymi pseudopotencjałami jest w pełni adekwatne do postawionego zadania. Autorka wykorzystuje gotowe kody komputerowe oparte na wypracowanych od dawna metodach teoretycznych. Z tego też pewnie powodu, opis metody obliczeniowej zawarty w części drugiej jest niezwykle pobieżny i miejscami niestaranny (na przykład wyrażenie na energię całkowitą, wzór (6), jest błędne). Zwracają też uwagę liczne potknięcia językowe, zarówno w postaci literówek jak i błędów składniowych (zdania bez orzeczenia, czy dopełnienia), co być może wynika z niedokładnej edycji. Spostrzeżenie to przenosi się na całą pracę z wyjątkiem części ostatniej - podsumowania.

Badanie stabilności fazy ferromagnetycznej związków II^A-V przedstawione w części trzeciej rozprawy polega na obliczeniach energii oraz polaryzacji spinowej stanów podstawowych rozważanych materiałów w różnych konfiguracjach spinowych i strukturach krystalicznych. Na uznanie zasługuje fakt, że analiza jest przeprowadzona metodycznie i jest nastawiona na poszukiwanie trendów. Przedyskutowano w szczególności wpływ liczby atomowej anionu na stabilność fazy FM w przypadku związków wapnia z arsenem, fosforem i azotem oraz zwrócono uwagę na fakt zanikanie momentu magnetycznego wraz ze zmniejszaniem stałej sieci. Autorka tłumaczy ten efekt atomowym charakterem polaryzacji spinowej wynikającej z reguły Hunda. Analiza struktury pasmowej prowadzi do wniosku, że badane związki w fazie ferromagnetycznej mają charakter półmetaliczny. Dalsze rozważania skupiają się na wpływie ciśnienia oraz stabilności strukturalnej. Zanikanie momentu magnetycznego z ciśnieniem interpretowane jest jako wpływ rosnącej roli energii kinetycznej w ogólnym bilansie energetycznym oraz jako wynik kryterium Stonera. Bardzo ważnym uzupełnieniem tej części pracy jest zbadanie stabilności strukturalnej poprzez porównanie własności związków azotkowych oraz związków wapnia w strukturze blendy cynkowej, chlorku sodu oraz typu NiAs i Zn_3P_2 . Z wyznaczonych wartości energii kohezji oraz ciepła tworzenia wynika, że stabilną strukturą dla rozważanych azotków jest struktura typu Zn_3P_2 , w której nie występuje polaryzacja spinowa. Z kolei struktura chlorku sodu, która jest metastabilna, wykazuje własności magnetyczne. Autorka wskazuje, że istnieją możliwości wytwarzania fazy metastabilnej przy odpowiednim doborze wzrostu kryształu. Uważam, że są to znaczące wyniki potwierdzone zresztą częściowo przez inne zespoły badawcze (Phys. Rev. B 76, 054433(2007)).

Omówienie wyników dotyczących polaryzacji spinowej w idealnych kryształach jest kontynuowana w części czwartej. Wydzielenie tej części dotyczącej SrN w układzie jednoskośnym oraz SrN_2 w układzie o symetrii tetragonalnej jest w pełni uzasadnione, bowiem mechanizm polaryzacji jest w tym przypadku odmienny niż w strukturach omawianych w części III. Ana-

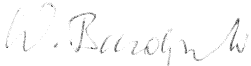
liza pasma walencyjnego w przypadku m-SrN wskazuje na dominujący wkład do polaryzacji spinowej od dimerów azotowych. Efekt ten jest w prosty sposób wyjaśniony na podstawie układu poziomów energetycznych pojedynczej cząsteczki N₂ i potwierdzony przez analizę rozkładu polaryzacji spinowej wokół atomów azotu w sieci. Autorka wykazuje, że stabilną fazą jest w tym przypadku faza antyferromagnetyczna. Z kolei brak polaryzacji spinowej w t-SrN₂ tłumaczony jest efektem hybrydyzacji wywołanym małą odległością między jonami N i Sr.

Odmienna w charakterze jest część piąta pracy, koncentrująca się na spontanicznej polaryzacji spinowej zlokalizowanych stanów elektronowych związanych z lukami kationowymi w związkach III-V oraz II-VI. Obliczenia teoretyczne są w tym przypadku znacznie utrudnione z uwagi na potrzebę stosowania dużej super-komórki zawierającej wielką liczbę atomów. Prowadzi to do pewnych trudności ze zbieżnością obliczeń numerycznych i być może do obniżenia dokładności wyników. Podobnie jak w poprzednich częściach obliczenia prowadzone są metodycznie dla różnych struktur krystalicznych oraz stanów ładunkowych wakansji. Wielką pomocą są tutaj diagramy energetyczne ilustrujące obsadzenie oraz stan spinowy wakansji w różnych sytuacjach. Okazuje się, że rozszczepienie wymienne stanów zlokalizowanych związanych z lukami może być odpowiedzialne za stabilność konfiguracji wysokospinowych w pewnej analogii z regułą Hunda. W głównej mierze konfiguracje wysokospinowe (jeśli występują) są faworyzowane w stanach neutralnych. Stan ładunkowy luki różny od zera z reguły prowadzi do redukcji całkowitego spinu. Uzyskane wyniki pozostają w zgodzie z wynikami doświadczalnymi.

Omawiana praca doktorska stanowi istotny wkład w zrozumienie mechanizmów prowadzących do pojawienia się polaryzacji spinowej w układach z orbitalami *s* i *p*. Autorka jasno sformułowała warunki sprzyjające pojawieniu się tego zjawiska w idealnych kryształach i zlokalizowanych defektach. Praca ta wykazuje, że obliczenia *ab initio* dostarczają istotnych wskazówek na temat własności magnetycznych rozważanych materiałów. Mimo moich zastrzeżeń co do języka rozprawy, stwierdzam, że napisana jest ona w sposób interesujący i na ogół jasny. W mojej ocenie jest to praca bardzo dobra.

W związku z powyższym uważam, że rozprawa doktorska mgr Oksany Volnianskiej spełnia wszelkie warunki niezbędne do dopuszczenia do publicznej obrony.

Warszawa, 20 września 2009 r.


prof. dr hab. Witold Bardyszewski