

prof. dr hab. inż.
Zbigniew Kąkol

Kraków 18.08.2017

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr. Dawida Nałęcza
pod tytułem
„Magnetyczne przejścia fazowe i właściwości magnetyczne związków
o strukturze perowskitu”

Praca doktorska p. mgr Dawida Nałęcza poświęcona jest teoretycznemu modelowaniu właściwości magnetycznych i elektronowych związków o strukturze perowskitu ABO_3 .

Tlenki o strukturze perowskitu to obecnie jedna z nadal intensywnie badanych teoretycznie i doświadczalnie grup materiałów. Materiały te m. in. $BaTiO_3$, $PbTiO_3$, $KNbO_3$ wykazują właściwości ferroelektryczne, które znajdują szerokie zastosowanie na przykład w laserach. Inną ważną cechą tych związków jest współistnienie ferroelektryczności i magnetyzmu (multiferroiczność). Wreszcie, zaobserwowano występowanie nadprzewodnictwa jak np. w modelowym perowskicie $SrTiO_3$, który to materiał domieszkowany Nb lub Fe wykazuje ciekawy, z punktu widzenia zastosowań w elektronice, efekt przełączania rezystywnego.

Wymienione związki, zawierają jony metali przejściowych z pustą powłoką $3d$ (konfiguracja $3d^0$).

Natomiast w pracy podjęto próbę opisu teoretycznego analogicznych strukturalnie związków zawierających jony magnetyczne: jon Mn^{4+} w $SrMnO_3$, jon Co^{2+} w K_2CoF_4 oraz jon Eu^{2+} w $EuTiO_3$.

Należy zauważyć, że perowskity magnetyczne są również przedmiotem intensywnych badań pod kątem aplikacji. Przykładem są tu perowskity manganowe ze względu na ich potencjalne zastosowania w spintronice. Stechiometryczny związek $La_{0.67}Ca_{0.33}MnO_3$ wykazuje przejście ze stanu paramagnetycznego do stanu ferromagnetycznego w tej samej temperaturze, w której zachodzi przejście metal – izolator, w pobliżu której obserwuje się maksymalny tak zwany kolosalny magnetoopór.

Podstawowe znaczenie dla opisu właściwości materii ma szeroko rozumiana jej struktura elektronowa. Zasadniczym, ambitnym, zamierzeniem badawczym podjętym w rozprawie są właśnie obliczenia tej struktury elektronowej.

W rozprawie można wyróżnić dwie wyraźnie zaznaczone części. Pierwsza dotyczy przedstawienia i omówienia literaturowych danych doświadczalnych oraz ich interpretacji, druga zawiera oryginalne obliczenia struktury elektronowej i wynikającą z nich analizę/interpretację dostępnych wyników doświadczalnych.

Na rozprawę składa się 5 rozdziałów.

Rozdział 1 zawiera wstęp, w którym przedstawiono cel pracy.

Rozdział 2 poświęcony jest przedstawieniu literaturowych wyników doświadczalnych dla związków SrMnO_3 , K_2CoF_4 oraz EuTiO_3 . Dotyczą one struktur krystalicznych, oporności właściwej, właściwości magnetycznych oraz ciepła właściwego badanych związków.

Ważne, z punktu widzenia rozprawy, są następujące wyniki:

- we wszystkich odmianach polimorficznych SrMnO_3 (znane są trzy różne odmiany) lokalne otoczenie jonu manganu jest oktaedrem tlenowym MnO_6 ,
- we wszystkich odmianach polimorficznych SrMnO_3 oraz w EuTiO_3 temperaturowa zależność oporności właściwej ma charakter izolatorowy,
- we wszystkich odmianach polimorficznych SrMnO_3 oraz w K_2CoF_4 i EuTiO_3 obserwuje się anomalię λ wskazującą temperaturę przejścia ze stanu paramagnetycznego do uporządkowanego magnetycznie.

Rozdział 3 jest wprowadzeniem do zaproponowanego w pracy podejścia do opisu właściwości elektronowych i magnetycznych badanych związków. W pierwszej części tego rozdziału omówione są dotychczasowe, literaturowe obliczenia struktury pasmowej metodami Liniowej Kombinacji Orbitali Atomowych (LCAO) oraz na gruncie Teorii Funkcjonału Gęstości (DFT), która wykorzystuje bazę orbitali atomowych. Na wstępie prezentowane są wyniki dla niemagnetycznego SrBO_3 , gdzie $B = \text{Ti, V, Cr}$ oraz Mn . Następnie omówione są literaturowe wyniki obliczeń DFT (bez uwzględnienia oddziaływania typu kulombowskiego, Hubbarda) dla SrMnO_3 w porównaniu z rachunkami wykonanymi (pakietem SIESTA) w niniejszej rozprawie. Obliczona gęstość stanów elektronowych pozostaje w dobrej zgodności z wynikami literaturowymi, ale prowadzi do niezgodnego z wynikami doświadczalnymi metalicznego stanu podstawowego. Ponadto autor stwierdza, że metoda DFT nie opisuje zależności temperaturowych i w konsekwencji nie może być użyta np. do opisu przejść fazowych.

W tym miejscu proszę autora o komentarz/wyjaśnienie tych ograniczeń, trudności w stosowaniu metody, gdyż znane są w literaturze podejścia wykorzystujące DFT z rozszerzeniem (skalowaniem) dla skończonych temperatur np. M. V. Stoitsov, I. Z. Petkov „Density functional theory at finite temperatures”, Ann. Phys. 184, 121 (1988), S. Pittalis et al. Exact Conditions in Finite-Temperature Density-Functional Theory, PRL 107, 163001 (2011).

Te trudności w opisie metodami ab initio zależności temperaturowych lokalnego momentu magnetycznego, a przede wszystkim wkładu magnetycznego do ciepła właściwego stanowiły motywację dla zaproponowania przez autora innego podejścia bazującego na jednojonowym modelu atomowo-podobnej struktury elektronowej oddziałującej z polem krystalicznym, z uwzględnieniem sprzężenia spin-orbita.

W konsekwencji, w końcowej części tego rozdziału przedstawione zostają założenia modelu, Hamiltonian w bazie $|L, S, L_z, S_z\rangle$ oraz termy podstawowe jonu d dla danej konfiguracji elektronowej.

W tym miejscu pragnę zwrócić autorowi uwagę, w związku z jego stwierdzeniem, że zgodnie z prezentowanym modelem (jak sam pisze, hipotezą badawczą) „analizę właściwości każdego związku chemicznego zawierającego atomy metalu przejściowego należy zaczynać, od dokładnej analizy konwencjonalnych oddziaływań w kryształach jak oddziaływanie pola krystalicznego i oddziaływanie spin-orbita, które tworzą atomowo-podobną dyskretną strukturę elektronową, przed rozpatrywaniem nowych mało fizycznych oddziaływań i mechanizmów” (podkreślenia recenzenta). To nie jest uzasadnienie naukowe ani język nauki. Nie ma w mojej ocenie „mało fizycznych” oddziaływań i mechanizmów. Albo są niefizyczne i nie uwzględniamy ich albo są fizyczne i wtedy także możemy ich nie uwzględniać o ile nie są istotne (np. dają pomijalny wkład). Naprawdę nie ma potrzeby w taki sposób uzasadniać wyboru metody badawczej, zwłaszcza że teoria pola krystalicznego była już z powodzeniem stosowana do opisu atomów/jonów ziem rzadkich $4f$ oraz metali przejściowych $3d$, w tych ostatnich w przypadkach, gdy ich moment orbitalny nie był całkowicie wygaszony m. in. dzięki sprzężeniu spin-orbita.

Rozdział 4 przedstawia oryginalne obliczenia, w zaproponowanym modelu i analizę wyników dotyczących:

- Magnetycznego przejścia fazowego w perowskitach z magnetycznymi jonami $3d$; CaSrMnO_3 , w heksagonalnym 4H-SrMnO_3 , oraz w K_2CoF_4 ,
- Elektronowego rezonansu paramagnetycznego w 4H-SrMnO_3 ,
- Magnetycznego przejścia fazowego w antyferromagnetycznym perowskicie EuTiO_3 (magnetyczny jon $4f$)

Wśród uzyskanych wyników na szczególną uwagę zasługuje to, że zaproponowany opis teoretyczny temperaturowej zależności ciepła właściwego bardzo dobrze odtwarza wyniki eksperymentalne wraz z przyczynkiem magnetycznym zarówno dla magnetycznych jonów *3d* jak jonu *4f*.

Ważnym jest pokazanie wpływu sprzężenia spin-orbita na strukturę elektronową.

Istotnym również jest obliczenie momentu orbitalnego jonu Co^{2+} w K_2CoF_4 , z którego wynika, że dla tego jonu orbitalny moment nie jest wygaszony i co za tym idzie oddziaływanie z polem krystalicznym jest istotne. W tym miejscu proszę autora o komentarz/wyjaśnienie czy znane są wyniki doświadczalne potwierdzające tę tezę i jakie ewentualnie metody badawcze mogłyby zostać zastosowane w tym celu?

Rozdział 5 stanowi podsumowanie pracy, w którym autor wyszczególnia najważniejsze wnioski jakie wyciągnął z przeprowadzonych obliczeń i ich analizy.

Przechodząc do podsumowania pragnę stwierdzić, że rozprawa jest zredagowana przejrzysto, a autor ustrzegł się zasadniczych błędów językowych i usterek redakcyjnych.

Praca zawiera oryginalny materiał, rzetelnie opracowany i zanalizowany, a recenzowana rozprawa wnosi istotny wkład do naszej wiedzy o własnościach magnetycznych związków o strukturze perowskitu.

Za najważniejsze oryginalne osiągnięcie pracy uważam uzyskanie spójnego opisu zależności temperaturowej ciepła właściwego z uwzględnieniem wkładu magnetycznego.

Warto także podkreślić, że doktorant jest współautorem 5 prac dotyczących tematyki rozprawy (w tym w 3 jako pierwszy autor), opublikowanych w czasopismach z listy A MNiSW.

Podsumowując, uważam, że doktorant przedstawił oryginalne rozwiązanie problemu naukowego, wykazał dobrą znajomość badanej dziedziny oraz wykazał się biegłością w posługiwaniu specjalistycznym oprogramowaniem. Przedstawiona rozprawa doktorska zatytułowana „Magnetyczne przejścia fazowe i właściwości magnetyczne związków o strukturze perowskitu” spełnia wszelkie wymagania stawiane pracom doktorskim zgodnie z ustawą o tytule i stopniach naukowych i dlatego wnioskuję o jej przyjęcie i dopuszczenie p. mgr Dawida Nałęcza do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Zbigniew Kąkol

