

Kraków, dn. 17 stycznia 2025 r.

dr hab. Przemysław Piekarczyk
Instytut Fizyki Jądrowej
Polskiej Akademii Nauk
ul. Radzikowskiego 152
31-342 Kraków

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr Thi Thu Ha Nguyen
pt. „Ab-initio study of the magnetic and optical properties of the double
perovskite $A_2M'M''O_6$ compounds, where A = an alkaline earth metal,
and M', M'' = transition metals”

Rozprawa doktorska Pani Thi Thu Ha Nguyen, która uzyskała tytuł magistra w 2019 roku na Uniwersytecie Komisji Edukacji Narodowej w Krakowie, powstała pod kierunkiem prof. dr hab. Vinh Hung Trana z Instytutu Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN. Przedstawione w rozprawie badania dotyczą obliczeń z pierwszych zasad dla dwóch materiałów należących do grupy podwójnych perowskitów: Ba_2MnWO_6 i Ba_2TiMnO_6 . Praca doktorska napisana została w języku angielskim i składa się z 6 rozdziałów, bibliografii zawierającej 71 referencji oraz 2 dodatków. Pierwszy rozdział to wstęp przedstawiający podstawowe informacje o perowskitach i podwójnych perowskitach, przegląd aktualnego stanu wiedzy na temat rozważanych materiałów oraz cele i hipotezy naukowe, jakie Autorka postawiła w pracy doktorskiej. Zarówno najważniejszy cel rozprawy, jakim jest poszerzenie wiedzy na temat badanych materiałów na podstawie obliczeń ab initio, jak również cele szczegółowe, które dotyczą własności magnetycznych, elektronowych i optycznych tych materiałów, zostały we wstępie dobrze zdefiniowane.

Rozdział 2, który zatytułowany jest Theoretical background, zawiera informacje dotyczące metod teoretycznych służących do opisu układów atomowych i stosowanych w tych metodach przybliżeń. Najwięcej miejsca poświęcono na opis teorii funkcjonału gęstości (DFT), która jest podstawową metodą obliczeniową stosowaną w rozprawie doktorskiej. Poszczególne tematy zostały dobrze wybrane i poprawnie przedstawione, chociaż występują pewne drobne nieścisłości przy ich opisach. Na stronie 10 w rozdziale 2.2.1 występuje nieprecyzyjne zdanie: „The ground state energy $E_{V_{ext}[n(r)]}$ is achieved when it reaches a minimum value equal to the ground state density of the system's real external potential V_{ext} .”. Na stronie 15 w rozdziale 2.2.5, w zdaniu: „The term $H_{j,j}(\mathbf{k})$ is the matrix element of the

kinetic energy operator...”, a powinno być „the matrix element of the Hamiltonian”. Przy opisie metody DFT+U, parametr J występuje we wzorze $U_{\text{eff}}=U-J$, czyli tak jak w podejściu zaproponowanym w pracy S. L. Dudarev et al., Phys. Rev. B 57, 1505 (1998). W innych wariantach metody DFT+U, parametry U i J występują niezależnie we wzorze na energię całkowitą [np. w pracy A. I. Lichtenstein et al., Phys. Rev. B 52, R5467 (1995)].

W rozdziale 3 omówione zostały dwie metody obliczeniowe DFT oraz programy, w których zostały one wykorzystane. Metoda stosująca pełny potencjał Linearized Augmented Plane Wave (FP-LAPW) należy do najdokładniejszych podejść stosujących teorię funkcjonału gęstości i została zaimplementowana w programie Elk. Druga z omawianych metod to Projector Augmented Wave (PAW), która wykorzystuje pseudopotencjały i umożliwia wyznaczanie zarówno struktury krystalicznej, jak i własności elektronowych materiałów przy zastosowaniu programu VASP.

Rozdział 4 zatytułowany Results and discussions złożony jest z trzech części i przedstawia wyniki otrzymane w rozprawie doktorskiej. Każda część zawiera krótkie podsumowanie wyników i dołączony artykuł. Dwie z tych prac były opublikowane w momencie złożenia rozprawy. W pierwszej części przedstawione zostały wyniki badań struktury elektronowej i własności optycznych dla związku Ba_2MnWO_6 przy użyciu funkcjonału GGA oraz z uwzględnieniem lokalnych oddziaływań elektronowych w ramach metody GGA+U. Obliczenia zostały przeprowadzone dla struktury niemagnetycznej, dla dwóch struktur AFM kolinearnych oraz dla dwóch struktur AFM niekolinearnych. Mam pytanie odnośnie struktur niekolinearnych pokazanych w publikacji na rysunku 1. W jaki sposób zostały określone kierunki momentów magnetycznych dla tych struktur? Czy te kierunki zostały zdefiniowane na początku obliczeń, czy otrzymano je w wyniku minimalizacji energii całkowitej? Na rysunku 3 zostały pokazane parcjalne i całkowite gęstości stanów elektronowych. Natomiast nie jest jasne co oznacza pojęcie „interstitial”, które występuje w tym zdaniu: „Figure 3 shows the total, interstitial and partial electronic density of states ...”. Druga część zawiera wyniki obliczeń struktury elektronowej dla $\text{Ba}_2\text{TiMnO}_6$ przy zastosowaniu funkcjonałów LSDA i GGA oraz metody GGA+U. Wyliczona została również funkcja lokalizacji elektronowej (ELF). Kontynuacja badań dla tego samego materiału przedstawiona jest w części trzeciej, gdzie zamieszczono analizę własności optycznych oraz wyniki obliczeń objętości i struktury elektronowej pod ciśnieniem. Wyznaczono m.in. zależność przerwy energetycznej od ciśnienia w zakresie 0-20 GPa. W artykule wysłanym do publikacji zamieszczona jest również tabela, gdzie porównane zostały wielkości charakteryzujące własności magnetyczne, elektronowe i optyczne dla

dwóch badanych perowskitów. Na podstawie tych wyników przedyskutowano możliwe zastosowania tych materiałów w optoelektronice. Rozdział 5 przedstawia podsumowanie wyników zawartych w rozprawie doktorskiej. Rozdział 6 składa się z dwóch dodatków przedstawiających szczegóły obliczeń numerycznych oraz streszczenia wystąpień konferencyjnych Doktorantki.

Przedstawione w rozprawie doktorskiej wyniki obliczeń ab initio stanowią oryginalne rozwiązanie kilku problemów naukowych. Najważniejsze z nich dotyczą zbadania własności magnetycznych, elektronowych i optycznych dwóch związków należących do grupy podwójnych perowskitów. Rozprawa zawiera szereg wyników, stanowiących przewidywania teoretyczne, które mogą zostać zweryfikowane w przyszłych eksperymentach. Praca wykazuje dużą wiedzę Autorki w obszarze fizyki ciała stałego i metod obliczeniowych z pierwszych zasad. Moja ocena merytoryczna rozprawy doktorskiej jest bardzo pozytywna, a zamieszczone wcześniej uwagi dotyczące opisów nie mają wpływu na wniosek końcowy. Uważam, że rozprawa spełnia wszystkie kryteria oraz wymagania stawiane pracom doktorskim, określone w art. 187 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (dz. U. z 2018 r. poz. 1668 ze zm.) i wnoszę do Rady Dyscypliny Nauki Fizyczne Uniwersytetu Komisji Edukacji Narodowej w Krakowie o dopuszczenie Pani mgr Thi Thu Ha Nguyen do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

dr hab. Przemysław Piekarczyk