

Dr hab. Mikołaj Lewandowski, Prof. UAM

Centrum NanoBioMedyczne
Uniwersytet im. Adama Mickiewicza
ul. Wszechnicy Piastowskiej 3
61-614 Poznań
Tel.: +48737474700
E-mail: lewandowski@amu.edu.pl

**Recenzja rozprawy doktorskiej pt. „Influence of structure and composition
on properties of Fe-based magnetic materials – a DFT study”
autorstwa mgr. inż. Wojciecha M. Marciniaka**

Przedstawiona do recenzji rozprawa została zrealizowana na Wydziale Inżynierii Materiałowej i Fizyki Technicznej Politechniki Poznańskiej we współpracy z Instytutem Fizyki Molekularnej PAN w Poznaniu (IFM PAN). Promotorem pracy jest Prof. IFM PAN dr hab. inż. Mirosław Werwiński. Badania były prowadzone w ramach projektu Narodowego Centrum Nauki „SONATA BIS” – kierowanego przez Promotora pracy – a także w ramach projektu Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego „Diamantowy grant” oraz projektu wyjazdowego Bekker NAWA, które zostały przyznane bezpośrednio Doktorantowi.

Praca przedstawia wyniki badań teoretycznych dotyczących struktury, właściwości elektronowych i magnetycznych związków YbFe_4Al_8 , $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x$, Fe-Co-C , domieszkowanego $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{B}$ oraz L_{10}FePt , z których pierwszy jest antyferromagnetykiem, a pozostałe cztery to ferromagnetyki. Wspólny mianownik dla wszystkich wymienionych stopów stanowi obecność atomów żelaza w różnym otoczeniu chemicznym. Motywacji do podjęcia badań należy upatrywać w chęci włączenia się Doktoranta w ogólnościowy nurt dotyczący poszukiwania nowego typu magnesów trwałych niezawierających pierwiastków ziem rzadkich. Jest to szczególnie istotne w kontekście niestabilności rynku i znaczących wahań cen wspomnianych pierwiastków. Z uwagi na to, tematykę rozprawy można uznać za ważną i aktualną.

Na rozprawę składa się cykl 5 powiązanych tematycznie artykułów (4 opublikowanych w czasopiśmie o zasięgu międzynarodowym i 1 w postaci manuskryptu), opatrzonych wstępem oraz podsumowaniem. W trzech pracach Doktorant jest pierwszym autorem, a w dwóch drugim (przy czym w jednej występuje jako pierwszy z autorów odpowiedzialnych za obliczenia teoretyczne). Zarówno publikacje, jak i wstęp oraz podsumowanie są napisane w języku angielskim. Praca zawiera również streszczenie w języku angielskim i polskim, spis treści, streszczenie popularnonaukowe w obu językach, wykaz pozostałych publikacji Doktoranta, spis literatury cytowanej we wstępie oraz oświadczenia współautorów publikacji.

Całość liczy 87 stron (bez oświadczeń współautorów). Język pracy jest klarowny, a tekst zawiera niewielką liczbę błędów językowych. Strona graficzna rozprawy jest dość minimalistyczna, ale poprawna.

We wstępie pracy przedstawiono po krótko motywację do podjęcia badań, ich cel oraz ogólny kontekst. Następnie omówiono podstawy teoretyczne stosowanych w pracach metod obliczeniowych z uwzględnieniem opisów użytych potencjałów i przybliżeń. Jak podkreślono w rozprawie, większość obliczeń wykonano w oparciu o teorię funkcjonału gęstości (DFT). W dalszej części skoncentrowano się na badanych materiałach, omawiając przede wszystkim obecny stan wiedzy z zakresu ich właściwości magnetycznych, pomijając natomiast podstawowe informacje strukturalne (które częściowo zostały zawarte we wchodzących w skład cyklu publikacjach). Tę część rozprawy wieńczy skrócony opis samych publikacji stanowiących cykl, w którym zabrakło mi skrócowego opisu wyników uzyskanych w ramach prac (IV) i (V) (opisana jest jedynie metodyka badań). Wstęp jest szczegółowy i napisany na wysokim poziomie merytorycznym. Na uwagę zasługuje opis podstaw teoretycznych stosowanych obliczeń, który może stanowić źródło wiedzy dla osób rozpoczynających swoją przygodę z badaniami teoretycznymi.

W publikacji (I) [J. Alloys Compd. 910 (2022) 164478] uwagę poświęcono strukturze elektronowej i magnetycznej stopu YbFe_4Al_8 – jedynego z badanych związków, który zawiera pierwiastek ziem rzadkich. W pierwszej części pracy zaprezentowane zostały wyniki badań rentgenowskiej spektroskopii fotoelektronów (XPS) zrealizowanych przez współpracującą z Doktorantem grupę eksperymentalną. Badania te koncentrują się przede wszystkim na analizie pasma walencyjnego, na podstawie której wysnuty zostaje wniosek o mieszanej walencyjności iterbu ($\text{Yb}^{2+}/\text{Yb}^{3+}$), co jest zgodne z dostępnymi w literaturze wynikami obliczeń teoretycznych. W drugiej części artykułu przedstawione zostały wyniki badań własnych Doktoranta, które rozpoczynają obliczenia dokładnych współrzędnych położeń atomów w komórce elementarnej. Następnie analizowane są możliwe uporządkowania magnetyczne, w przypadku których za punkt wyjścia posłużył Autorowi znany z literatury fakt istnienia w badanym materiale dwóch sprzężonych antyferromagnetycznie podsieci atomów żelaza. Z rozpatrywanych trzech różnych uporządkowań najbardziej stabilne okazało się uporządkowanie „AFM-C”, w którym momenty magnetyczne na atomach żelaza ustawione są wzdłuż osi „c”, tworząc przeciwległe zorientowane „kolumny”. Jednocześnie badania wykazały brak momentów magnetycznych na atomach Yb i Al. Na kolejnych stronach analizie poddano gęstość stanów elektronowych w okolicy poziomu Fermiego oraz rozkład ładunków zlokalizowanych na poszczególnych atomach. Do obliczeń użyto kodu uwzględniającego pełen potencjał lokalnych oddziaływań elektrostatycznych w pobliżu jąder atomowych (FPLO) wraz z odpowiednimi przybliżeniami, które niestety uniemożliwiły teoretyczne odtworzenie obserwowanej w eksperymencie złożonej struktury pasma walencyjnego stopu. Analizie poddano natomiast wpływ użytej wartości parametru Hubbarda U na obsadzenie poszczególnych stanów, gdzie najlepsze wyniki uzyskano w przypadku pominięcia wspomnianego parametru w obliczeniach.

Artykuł (II) [arXiv:2409.11388] – jedyny w cyklu mający formę nieopublikowanego manuskryptu – koncentruje się na wyznaczeniu stabilności strukturalnej, wartości MAE, wartości momentów magnetycznych oraz temperatur Curie (T_C) nieuporządkowanych stopów $Fe_{1-x}Co_x$ poddanych kompresji jednoosiowej. W porównaniu z istniejącymi doniesieniami literaturowymi dotyczącymi układów Fe–Co, w pracy uwzględniono większy zakres stechiometrii i związanych z nimi deformacji strukturalnych związków. Odtworzono też wyniki uzyskane przez inne grupy z wykorzystaniem odmiennej metody obliczeniowej. Do obliczeń użyto głównie spinowo-spolaryzowanej relatywistycznej metody Korringa-Kohna-Rostokera (SPR-KKR) oraz – do określenia wartości T_C – metody Monte Carlo (UppASD). Przeprowadzone badania wykazały wysokie wartości MAE, momentów magnetycznych i T_C dla poddanych kompresji jednoosiowej stopów bogatych w kobalt, co poszerza obecny stan wiedzy na temat związków Fe–Co.

Praca (III) [Phys. Rev. B 108 (2023) 214433] dotyczy struktury i właściwości magnetycznych stopów Fe–Co–C. Uwaga poświęcona jest układom z jednym atomem węgla na komórkę obliczeniową, który został umieszczony w oktaedrycznej pozycji międzywęzłowej. Do obliczeń ponownie użyto kodu FPLO. W pracy określono stabilność, parametry strukturalne, wartości MAE i wartości momentów magnetycznych wszystkich stechiometrycznych konfiguracji atomowych $(Fe,Co)_{16}C$. Jak pokazano, niezależnie od stosunku ilościowego żelaza do kobaltu, średnia wartość momentu magnetycznego na komórkę obliczeniową jest stosunkowo stała. Wyniki wskazały również na obecność przejścia fazowego z układu tetragonalnego przestrzennie-centrowanego (bct) do kubicznego ściennie-centrowanego (fcc) dla koncentracji kobaltu wynoszącej ok. 70%. Przeprowadzona analiza MAE wykazała wartość maksymalną dla $x=0,5$, która to struktura okazała się również najbardziej energetycznie stabilna. Obliczenia dowiodły też stabilności szeregu struktur o niskiej zawartości kobaltu, które charakteryzowały się wysoką wartością MAE. Praca ta jest zdecydowanie najbardziej rozbudowana ze wszystkich wchodzących w skład cyklu – oceniam ją bardzo wysoko.

Tematem publikacji (IV) [J. Alloys Compd. 921 (2022) 166047] są struktura i właściwości stopów $(Fe_{0.7}Co_{0.3})_2B$ domieszkowanych pierwiastkami 3d, 4d i 5d. Szczególną uwagę poświęcono stopom domieszkowanym wolframem i renem. W artykule zawarto zarówno wyniki obliczeń teoretycznych realizowanych z wykorzystaniem kodu FPLO, jak i dane eksperymentalne uzyskane przez współpracujących z Doktorantem naukowców przy użyciu dyfraktometrii rentgenowskiej (XRD), skaningowej kalorymetrii różnicowej (DSC), magnetometrii z wibrującą próbką (VSM) oraz spektroskopii Mössbauera. Wyniki obliczeń wykazały dwukrotny wzrost MAE wskutek domieszkowania stopu renem, nie potwierdziły natomiast dostępnych w literaturze informacji o podobnym efekcie dla domieszkowania wolframem. Badania eksperymentalne nie potwierdziły z kolei obserwowanego w obliczeniach wzrostu wartości momentów magnetycznych, niezależnie od tego, czy układ był domieszkowany renem czy wolframem (zaobserwowano relację odwrotną). W szczególności obserwowana niska wartość pola koercji dla stopu domieszkowanego renem stoi w sprzeczności z wysoką wartością MAE wyznaczoną z obliczeń. Brak zgodności eksperymentu z teorią został przypisany niedoskonałości strukturalnej próbek badanych eksperymentalnie.

W ostatniej (V) pracy wchodzącej w skład cyklu [J. Magn. Magn. Mater. 556 (2022) 169347] szczegółowej analizie poddano właściwości magnetyczne twardego stopu magnetycznego $L1_0$ FePt. Po zoptymalizowaniu geometrii układu wyznaczono wartości momentów magnetycznych na atomach Fe i Pt, stałe anizotropii magnetokrystalicznej, stałą magnetostrykcji, określono zależność wartości MAE od wartości momentów magnetycznych i wyznaczono T_C stopu. Do obliczeń użyto różnego typu kodów, w tym SPR-KKR i dwóch wersji FPLO (FPLO5 oraz FPLO18), a także szeregu potencjałów. Uzyskane dane porównano z dostępnymi w literaturze wynikami obliczeń teoretycznych innych grup, a także wynikami prac eksperymentalnych. Konkluzje pracy sprowadzają się do stwierdzenia zgodności wyników obliczeń z danymi teoretycznymi dostępnymi w literaturze, wykazania zależności wartości MAE od użytej metody obliczeniowej i powiązanej z nią wartości momentów magnetycznych (co częściowo tłumaczy rozbieżności pomiędzy różnymi pracami), wykazania rozbieżności pomiędzy wartościami MAE wyznaczonymi teoretycznie i eksperymentalnie, a także wykazania względnej zgodności wyznaczonej wartości T_C i wartości współczynnika magnetostrykcji z dostępnymi danymi eksperymentalnymi (choć w przypadku porównywania danych teoretycznych z eksperymentalnymi zaznaczono, iż układy eksperymentalne – takie jak nanocząstki i cienkie warstwy o niskim stopniu uporządkowania strukturalnego – mogą charakteryzować się nieco innymi właściwościami niż strukturalnie idealne układy rozpatrywane teoretycznie). Co warto uwagi, maksymalną wartość MAE uzyskano dla wartości momentów magnetycznych nieznacznie niższych niż maksymalne, co w opinii Autorów publikacji dobrze rokuje pod kątem potencjalnych zastosowań materiału jako magnesu trwałego w temperaturze pokojowej. Praca ta, w odróżnieniu od pozostałych, jest stosunkowo krótka i zawiera większą liczbę błędów gramatycznych.

W podsumowaniu cyklu zestawiono podstawowe wnioski płynące z przeprowadzonych badań. Część ta jest bardzo krótka (1,5 strony) – w opinii Recenzenta mogłaby być bardziej szczegółowa i zawierać dyskusję na temat potencjalnych dalszych kierunków badań opartych na uzyskanych wynikach. Zamieszczone po tej części streszczenie popularnonaukowe – mimo iż merytorycznie napisane bardzo dobrze – zdają się być z kolei zbyt szczegółowe (powinno być adresowane do szerokiego grona czytelników).

Podczas obrony rozprawy prosiłbym Doktoranta o odniesienie się do następujących kwestii:

- (1) W publikacji (I) Autor rozważa trzy typy uporządkowań antyferromagnetycznych, stwierdzając, iż najbardziej stabilnym jest uporządkowanie AFM-C, w którym momenty magnetyczne na atomach żelaza ustawione są wzdłuż osi „c”, tworząc przeciwległe zorientowane kolumny. Ten typ uporządkowania został zasugerowany w literaturze dla całej grupy materiałów w oparciu o badania rozpraszania neutronów zrealizowane dla związku o innym składzie chemicznym niż ten badany przez Doktoranta. Czy Autor rozprawy rozważał możliwość występowania w układzie uporządkowania z momentami magnetycznymi ułożonymi w płaszczyźnie „a/b”?
- (2) W publikacjach Autor często prowadzi spekulacje na temat potencjalnych eksperymentalnych realizacji badanych przez niego układów w postaci cienkich warstw wytworzonych poprzez epitaksjalny wzrost na podłożach indukujących odpowiednie naprężenia w płaszczyźnie warstwy. Pomijając fakt, iż wytworzenie cienkich warstw

naprężonych tylko w jednym kierunku w płaszczyźnie nie jest rzeczą prostą, tego typu naprężenia skutkują zwykle relaksacją układu w kierunku prostopadłym do powierzchni warstwy. Co więcej, momenty magnetyczne na atomach mają w cienkich warstwach tendencję do ustawiania się w płaszczyźnie warstwy z uwagi na anizotropię kształtu, a dla grubszych warstw – w przypadku których anizotropia kształtu nie jest już tak istotna – epitaksjalne naprężenia zanikają (struktura ulega relaksacji w kierunku struktury litej). Czy Autor spodziewa się, że anizotropia magnetokrystaliczna w przypadku cienkich naprężonych warstw badanych stopów mogłaby mieć większy przyczynek do całkowitej anizotropii magnetycznej aniżeli anizotropia kształtu?

Pozostałe uwagi (niewymagające odniesienia się):

- Autor nadużywa sformułowania „embarrassingly” w odniesieniu do trywialności zastosowanego podejścia – o ile jednokrotne użycie tego typu wyrażenia nadaje opisowi nonszalanckiego charakteru, o tyle nadużywanie go sprawia już wrażenie negatywne;
- Z rozprawy można dowiedzieć się, iż poza 5 artykułami wchodzącymi w skład cyklu, Doktorant jest również autorem/współautorem kolejnych 4 prac (w tym jednej w materiałach konferencyjnych i jednej oczekującej na publikację) – nie ma w niej natomiast informacji o innej działalności Doktoranta (z podziękowań wynioskować, iż Doktorant był laureatem projektu w programie Bekker NAWA i odbył roczny staż na Uniwersytecie w Uppsali w Szwecji – nie ma natomiast informacji na temat uczestnictwa w konferencjach naukowych oraz innej działalności okołonaukowej Doktoranta); wspomniane informacje są oczywiście możliwe do pozyskania z innych źródeł, ale zamieszczenie ich bezpośrednio w rozprawie dałoby czytelnikom szerszy wgląd w działalność naukową Autora;
- W streszczeniu i streszczeniu popularnonaukowym w języku polskim w sposób niepoprawny zastosowana została zasada dzielenia wyrazów i przenoszenia ich części do następnego wiersza.

Podsumowując, mogę stwierdzić, że przedstawiona do recenzji rozprawa zawiera wysokiej jakości wyniki obliczeń teoretycznych dotyczących struktury i właściwości elektronowych oraz magnetycznych stopów ważnych z punktu widzenia potencjalnych zastosowań. Większość analiz jest bardzo kompleksowa, dzięki czemu stanowią one cenne źródło wiedzy przydatnej w projektowaniu nowych materiałów magnetycznych. Imponująca jest również mnogość stosowanych przez Autora podejść teoretycznych (metody obliczeniowe, potencjały, przybliżenia), które dobierane są w sposób racjonalny i przemyślany. Wyniki badań zostały w większości opublikowane w cenionych czasopismach naukowych, a zgodnie z załączonymi w rozprawie oświadczeniami wkład Doktoranta w realizację badań teoretycznych do poszczególnych prac był wiodący lub co najmniej znaczący (poza pracą (IV), w przypadku której wkład Autora zdaje się być stosunkowo niewielki – uzupełnia ona jednak w sposób wartościowy cały przedstawiony cykl).

Stwierdzam, iż przedstawiona mi do recenzji rozprawa doktorska spełnia wymagania art. 187 Ustawy Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce z dnia 20 lipca 2018 r. (Dz. U. 2018 poz. 1668) i wnoszę do Rady Naukowej Dyscypliny Inżynieria Materiałowa Politechniki

Poznańskiej o dopuszczenie mgr. inż. Wojciecha M. Marciniaka do dalszych etapów postępowania doktorskiego w celu nadania mu stopnia naukowego doktora.

Poznań, 20.01.2025