

dr hab. Jerzy Goraus, prof. UŚ
Instytut Fizyki im. Augusta Chelkowskiego
Wydział Nauk Ścisłych i Technicznych
Uniwersytet Śląski
75 Pułku Picchoty 1a
41-500 Chorzów
Email: jerzy.goraus@us.edu.pl

Chorzów, 24 marca 2025

**Recenzja pracy doktorskiej mgr inż. Justyna Snarskiego-Adamskiego pt.
„Theoretical modelling of magnetic materials based on transition
metals”**

Praca doktorska mgr inż. Justyna Snarskiego-Adamskiego pt. „Theoretical modelling of magnetic materials based on transition metals” powstała w Instytucie Fizyki Molekularnej Polskiej Akademii Nauk w Poznaniu, a promotorem jest dr hab. prof. IFM PAN Mirosław Werwiński. Praca ma również promotora pomocniczego – jest nim dr Justyna Rychły-Gruszecka z tego samego instytutu. Powstała ona w ramach projektu PRELUDIUM BIS 1 o tytule “Design of future permanent magnets” finansowanego przez Narodowe Centrum Nauki. Praca ma charakter autoreferatu (zszywki) i napisana jest w języku angielskim, ma 72 strony i 34 referencje literaturowe. Praca ma charakter w większości teoretyczny, zawiera jednak odniesienia do wyników eksperymentalnych uzyskanych we współpracy z zespołami w Uppsali (Szwecja) lub opublikowanymi wcześniej w literaturze. Jej podstawą są 4 artykuły:

1. Opublikowany w Journal of Magnetism and Magnetic Materials (Elsevier, 100 punktów, IF=2.5) artykuł pod tytułem: „Magnetic properties of 3d, 4d, and 5d transition-metal atomic monolayers in Fe/TM/Fe sandwiches: Systematic first-principles study”. Doktorant był pierwszym autorem w tej publikacji. W artykule tym badane było zachowanie pojedynczej warstwy atomowej metalu przejściowego pomiędzy siecią atomów żelaza. W szczególności badana była anizotropia magnetokrystaliczna. W artykule napisano, że

nie były optymalizowane parametry sieciowe, a były optymalizowane pozycje Wyckoffa. Rysunek 1 sprawia wrażenie, że warstwy atomów Fe są równoodległe od siebie, nawet tam gdzie włożono pomiędzy nie warstwę innego metalu przejściowego. Jestem ciekawy, czy wobec tego te odległości między warstwami były optymalizowane i po prostu nie widać tego na rysunku, czy też przyjęto stałą odległość między warstwami. FPLO18 umożliwia wprowadzenie poprawek OPC. Wydaje się, że powinny zwiększyć wartość momentu orbitalnego – ciekawe byłoby porównanie wyników z ich użyciem. Artykuł wydaje mi się ogólnie rzecz biorąc bardzo ciekawy. Nasuwa się oczywiste pytanie jak jego przewidywania można sprawdzić eksperymentalnie.

2. Opublikowany w Physical Review Materials (APS, 70 punktów, IF=3.1) artykuł pod tytułem: „Boundary-induced phase in epitaxial iron layers”. W tym artykule doktorant był odpowiedzialny za wyjaśnienie zbadanych eksperymentalnie właściwości cienkiej warstwy epitaksialnej żelaza naniesionej na spinelu MgAl_2O_4 . Okazuje się, że żelazo w takiej sytuacji nie krystalizuje w typowej strukturze *bcc* i następuje dystorsja tetragonalna oraz redukcja momentu magnetycznego. Sam artykuł ma charakter głównie eksperymentalny i doktorant tutaj odpowiada za jeden akapit w którym potwierdził obliczeniowo tendencję do formowania się struktury tetragonalnej w zawieszonych w próżni warstwach żelaza o ile jest ich mniej niż 9, w przeciwnym razie struktura *bcc* dalej jest korzystna energetycznie. Te wyniki również uważam za interesujące.
3. Opublikowany w Ultramicroscopy (Elsevier, 140 punktów, IF=2.1) artykuł pod tytułem: „Simulations of magnetic Bragg scattering in transmission electron microscopy” w którym doktorant był pierwszym autorem publikacji, jednak sama praca powstała we współpracy z naukowcami z Uppsali i Sztokholmu którzy się tym tematem zajmowali wcześniej. Tematem artykułu było magnetyczne rozpraszanie Bragga w antyferromagnetycznych materiałach NiO i LaMnAsO, a konkretnie symulacja magnetycznego odbicia Bragga które jest subtelnym (cztery rzędy wielkości słabszym w monokryształe NiO niż wpływ struktury) zjawiskiem obserwowanym w transmisyjnej mikroskopii elektronowej gdy badane są materiały antyferromagnetyczne. Autor chciał tu zarówno odtworzyć eksperymentalne wyniki uzyskane w NiO przez J. C. Loudona, zbadać wpływ grubości próbki oraz napięcia przyspieszającego a także zbadać to w jaki sposób temperatura i obecność fononów wpływa na widoczność antyferromagnetycznych plamek Bragga. Autor użył metody wieloprzekrojowej (ang. multislice) opartej o równanie Pauliego aby symulować oddziaływanie strumienia elektronów z magnetycznymi i elektrostatycznymi potencjałami w badanych materiałach. Zastosowana metoda pozwala na precyzyjne modelowanie procesów zarówno magnetycznych jak i niemagnetycznych a także wpływu fononowego. Ten ostatni wprowadzono w oparciu o metodę kwantowych wzbudzeń fononów (ang. Quantum Excitation of Phonons). Rozważano w artykule zarówno model w którym atomy są statyczne, jak i model w którym atomy podlegają termicznym wibracjom. Dla NiO udało mu

się odtworzyć eksperymentalny wynik zaobserwowany przez Loudona. Wyniki symulacji potwierdziły również, wcześniejsze eksperymentalne obserwacje, że można ten efekt obserwować w temperaturze pokojowej. Dla LaMnAsO takie obserwacje muszą być jednak prowadzone w niższej temperaturze, autor symulacje przeprowadził dla $T=30\text{ K}$. Ponieważ efekty związane z magnetycznym rozpraszaniem Bragga są bardzo słabe i trudno obserwowalne eksperymentalnie, symulacje doktoranta wpływu kontrolowanych w pomiarze parametrów na powstanie magnetycznego obrazu dyfrakcyjnego są niezwykle cenne, gdyż mogą pomóc w takim zaprojektowaniu eksperymentu aby zakończył się sukcesem. Pracę tą oceniam bardzo wysoko.

4. Opublikowana w Journal of Magnetism and Magnetic Materials (Elsevier, 100 punktów, $\text{IF}=2.5$) praca pod tytułem : „Effect of transition metal doping on magnetic hardness of CeFe_{12} -based compounds” zajmowała się niezwykle istotnym obecnie problem znalezienia magnesów trwałych nie zawierających drogich lantanowców takich jak neodym, o porównywalnych do tych neodymowych właściwościach. Niektóre lantanowce są całkiem tanie i powszechnie występujące w przyrodzie, zwłaszcza gdy nie zależy nam na szczególnej czystości materiału pod względem aplikacyjnym. Taka sytuacja ma miejsce z cerem i lantanem (mieszanina, to dobrze znany miszmetal używany niegdyś w kamieniach do zapalniczek). Z tego względu materiały twarde magnetycznie, stanowiące modyfikowany CeFe_{12} są niezwykle ciekawe. Autor rozważał sytuację w której jeden z atomów żelaza jest podstawiany przez inny pierwiastek, taki jak W, Mo, Nb, Mn, Ti a także La jest podstawiany przez Ce. Badał jaki ma to wpływ na anizotropię magnetokrystaliczną oraz inne właściwości magnetyczne które można wydedukować z obliczeń ab-initio. Autor sugeruje również, że obecność lekkich pierwiastków może stabilizować strukturę oraz poprawiać właściwości magnetyczne. Warto tutaj wspomnieć, że znane i obecnie powszechnie używane magnesy neodymowe zostały odkryte w podobny sposób – próbowano zastąpić drogi i problematyczny kobalt w znanych wcześniej magnesach SmCo_5 i $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ niedrogim żelazem. Konieczny okazał się dodatek lekkiego pierwiastka jakim jest bor aby zmienić parametry sieciowe i ustabilizować strukturę krystaliczną. Doktorant, zastosował tu więc podejście które pionierom w dziedzinie pozwoliło odkryć magnesy neodymowe.

Poza artykułami zawartymi w pracy doktorskiej, autor opublikował jeszcze 5 innych:

- „Structural and Magnetic Properties of Ultrathin Films Calculated from First-Principles”, IEEE INTERMAG Short Papers 2024 - Proceedings 2024; jest to doniesienie konferencyjne.
- „Magnetic Hardness of Fe_3C -Based Alloys: A First-Principles Study”, IEEE INTERMAG Short Papers 2024 - Proceedings 2024; jest to doniesienie konferencyjne.
- „Iron and gold thin films: First-principles study”, IEEE INTERMAG Short Papers 2023 - Proceedings 2023; jest to doniesienie konferencyjne.

- „Simulations of magnetic Bragg scattering in transmission electron microscopy”, IEEE INTERMAG Short Papers 2023 - Proceedings 2023: jest to doniesienie konferencyjne.
- „Magnetic hardness of hexagonal and orthorhombic Fe_3C , Co_3C , $(\text{Fe-Co})_3\text{C}$, and their alloys with boron, nitrogen, and transition metals: A first-principles study”, APL Materials 13 (2025) 021117 (APS, 100 punktów, IF=5.3) – jest to regularny artykuł.

W rozdziale trzecim pracy doktorskiej autor opisuje dokładnie swój udział w każdym z artykułów będących podstawą rozprawy doktorskiej i nie można mieć wątpliwości, że jest on w znacznym stopniu samodzielny a opublikowane prace miały jego istotny udział. Rozdział ten ma 5 stron i następuje po nim mające półtorej strony podsumowanie. Rozdział piąty zawiera opublikowane artykuły, po którym mamy dodatek (Appendix) w którym autor opisuje wysłane, ale nie opublikowane jeszcze artykuły oraz informacje o sobie oraz swoich planach. W tym skróconym opisie układu pracy powinienem powrócić jeszcze do rozdziałów znajdujących się na początku pracy. Mamy streszczenie, wprowadzenie – czyli rozdział 1 oraz informacje o metodologii prowadzonych badań w rozdziale drugim, łącznie 13 stron. W metodologii autor opisuje zagadnienia takie jak: podstawy teorii funkcjonału gęstości, metodę FPLO, potencjały wymiennie-korelacyjne, sposoby modelowania stopów, anizotropie magnetokrystaliczną oraz to w jaki sposób prowadzone są obliczenia z ustalonymi momentami magnetycznymi. W osobnym podrozdziale opisuje metodę wieloprzekrojową symulacji transmisyjnej mikroskopii elektronowej, w tym metodę wieloprzekrojową Pauliego, rolę potencjału wektorowego \mathbf{A} oraz indukcji \mathbf{B} a także kwantowy opis wzbudzeń fononów (bardzo krótko, kilka zdań).

Układ pracy jest przejrzysty, dorobek autora wskazany jest jednoznacznie i precyzyjnie. Nie ma wielu niedociągnięć natury edytorskiej. Zauważyłem jedynie literówki na stronach 9 (alignment zamiast alignment) oraz 13 (parameterization zamiast parametrization). Sama problematyka pracy jest dość szeroka i niezwykle ciekawa. Autor zajmuje się problemami które ciesza się sporym zainteresowaniem.

Podczas modelowania materiałów zawierających metale przejściowe i metale ziem rzadkich, zwykle uwzględnia się dodatkowe korelacje Coulombowskie elektronów zajmujących orbitale d i f . Często, zwłaszcza w przypadku materiałów tlenkowych (w kontekście tej rozprawy chodzi o NiO i LaMnAsO) takie podejście jest niezbędne aby uzyskać zgodny z eksperymentem stan podstawowy. W przypadku cerowych związków, nie jest to aż tak niezbędne, chociaż w wielu przypadkach magnetyzm jest poprawnie odtwarzany dopiero gdy nawet relatywnie niewielkie dodatkowe korelacje $U \sim 2$ eV są dodane w obliczeniach. W przypadku metali zwykle używa się tu też nieco innego podejścia niż w przypadku tlenków (Around Mean Field vs. Fully Localized Limit). W pracy i publikacjach brakuje mi komentarza na ten temat. Również dodatkowe poprawki orbitalne pozwalające lepiej odtworzyć reguły Hunda byłyby ciekawym tematem do analizy, gdyż istotnie wpływają na obliczone wartości momentu orbitalnego. Te uwagi nie umniejszają jednak wartości pracy i myślę, że będą podstawą do dyskusji w czasie obrony doktorskiej.

W podsumowaniu, stwierdzam że przedstawiona mi do recenzji praca doktorska Pana mgr inż. Justyna Snarskiego-Adamskiego pt. „Theoretical modelling of magnetic materials based on transition metals” spełnia wszystkie zwyczajowe i ustawowe wymogi stawiane pracom doktorskim i wnioskuję do Rady Naukowej Instytutu Fizyki Molekularnej Polskiej Akademii Nauk w Poznaniu o dopuszczenie Pana mgr inż. Justyna Snarskiego-Adamskiego do dalszych etapów przewodu doktorskiego. Uważam również, że zasługuje ona na wyróżnienie ze względu na nowatorstwo i nietypowość tematyki (mam tu na myśli głównie symulacje transmisyjnej mikroskopii elektronowej dla materiałów magnetycznych).

/podpisał: dr hab. Jerzy Goraus, prof. UŚ/

dr hab. prof. UŚ Jerzy Goraus

Instytut Fizyki
Augusta Chelkowskiego
Wydział Nauk Ścisłych i Technicznych
Uniwersytet Śląski