

**Recenzja rozprawy doktorskiej mgr Justyna Snarskiego-Adamskiego pt.:**  
*Theoretical modelling of magnetic materials based on transition metals*

Praca doktorska dotyczy badań teoretycznych różnorodnych materiałów magnetycznych, warstwowych oraz litych, w aspekcie ich specyficznych zachowań takich jak wpływ anizotropii magnetycznej, magnetycznych przejść fazowych w układach cienkowarstwowych czy też modelowania namagnesowania w magnesach trwałych. W swoich badaniach Autor wychodzi poza standardowe obliczenia *ab initio* z polaryzacją spinową z wykorzystaniem dostępnych pakietów DFT, wykonując oryginalne symulacje kwantowe magnetycznego rozpraszania Bragga w cienkowarstwowym materiale antyferromagnetycznym czemu towarzyszyły niezbędne implementacje numeryczne.

Podstawą rozprawy doktorskiej mgr Justyna Snarskiego-Adamskiego są cztery prace wieloautorskie, opublikowane w lat 2022-2024 w renomowanych czasopismach fizycznych.

- [1] J. Snarski-Adamski, J. Rychły, and M. Werwiński, “Magnetic properties of 3d, 4d, and 5d transition-metal atomic monolayers in Fe/TM/Fe sandwiches: Systematic first-principles study,” *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 546, 168828 (2022).
- [2] A. L. Ravensburg, M. Werwiński, J. Rychły-Gruszecka, J. Snarski-Adamski, A. Elsukova, P. O. Å. Persson, J. Rusz, R. Brucas, B. Hjörvarsson, P. Svedlindh, G. K. Pálsson, and V. Kapaklis, “Boundary-induced phase in epitaxial iron layers,” *Physical Review Materials* 8, L081401 (2024).
- [3] J. Snarski-Adamski, A. Edström, P. Zeiger, José Ángel Castellanos-Reyes, Keenan Lyon, Mirosław Werwiński, Ján Rusz, “Simulations of magnetic Bragg scattering in transmission electron microscopy,” *Ultramicroscopy*, 247, 113698 (2023).
- [4] J. Snarski-Adamski and M. Werwiński, “Effect of transition metal doping on magnetic hardness of CeFe<sub>12</sub>-based compounds,” *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 554, 169309 (2022).

W trzech artykułach Doktorant jest pierwszym autorem, a w czwartej pracy, o przeważającym charakterze doświadczalnym, znalazł się na czwartym miejscu listy autorów, co łącznie daje bardzo dobre podstawy uznania wiodącego wkładu mgr J. Snarskiego-Adamskiego w uzyskanie wyników stanowiących podstawę rozprawy doktorskiej.

Doktorat został zrealizowany w Zakładzie Teorii Ciała Stałego IFM PAN w Poznaniu pod pod promotorską opieką prof. Mirosława Werwińskiego, a promotorem pomocniczym była dr Justyna Rychły-Gruszecka.

Pierwsze spojrzenie na publikacje stwarza wrażenie, że tematyka zawarta w indywidualnych pracach – mimo, że każda z nich dotyczy badania magnetyzmu w realnych układach krystalicznych – jest jednak dość odległa. Praca [1] dotyczy zagadnień o charakterze



podstawowym, w której w sposób systematyczny badane są stany elektronowe i oddziaływania magnetyczne pojedynczej warstwy atomów metali przejściowych (3d, 4d i 5d) ułożonej pomiędzy cienkimi warstwami atomów Fe (kilkaście komórek elementarnych). W pracy [2] o charakterze eksperymentalno-teoretycznym badane są zachowania warstwy Fe o zmiennej grubości, „budowanej” metodą epitaksjalną na podłożu  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ , również dotyczy magnetyzmu układów cienkowarstwowych. Z kolei praca [3] jest udaną próbą zasymulowania procesu magnetycznego rozpraszania Bragga, które można obserwować w wybranych układach antyferromagnetycznych o grubości setek nanometrów metodą transmisyjnej mikroskopii elektronowej. Natomiast praca [4] jest wynikiem poszukiwań metodami *ab initio* materiałów na tzw. twarde magnesy stałe w grupie układów  $\text{CeFe}_{12-x}\text{M}_x$  z podstawianiem metalami przejściowymi M. Są to więc układy typu *bulk*.

Prezentacja czterech artykułów poprzedzona została 20-stronicowym wprowadzeniem, na wstępie którego Autor oprócz przedstawienia hipotez badawczych, stara się znaleźć wspólną płaszczyznę czterech artykułów. Wydaje się, że argumentem przemawiającym za ich tematyczną spójnością, jest nie tylko zastosowanie do badań teoretycznych podobnych technik obliczeniowych DFT, ale przede wszystkim próba uchwycenia na podstawie wyników zaawansowanych obliczeń struktury elektronowej i wybranych wielkości fizycznych (strukturalnych i magnetycznych), relacji pomiędzy wymiarem i rozmiarem badanych układów, a różnorodnym charakterem zachowań magnetycznych. Stąd też dodanie w tytule rozprawy aspektu wymiarowości (czy rozmiarowości) rozważanych układów, nie tylko lepiej odzwierciedlałoby zawartość rozprawy, ale też bardziej podkreślałoby nowatorski charakter i oryginalność uzyskanych wyników.

Rozdział 2 przewodnika poświęcony jest zagadnieniom metodologicznym, w szczególności technikom DFT zastosowanym w obliczeniach numerycznych. Podstawowym używanym kodem do obliczeń struktury elektronowej jest metoda FPLO (*full-potential local orbital*) zaimplementowana pod koniec lat 90-tych przez Helmuta Eschriga, rozwijana obecnie w Institute for Theoretical Solid State Physics w Dreźnie przez grupę Klausa Koepnikera. FPLO należy do dobrze sprawdzonych i powszechnie stosowanych pakietów DFT, zarówno do badania układów opartych na okresowych warunkach brzegowych, ale też układów o skończonych rozmiarach. Podejście to uwzględnia ponadto pełne efekty relatywistyczne, co jest istotne m.in. z punktu widzenia badania anizotropowych własności magnetycznych. W obliczeniach anizotropii magnetokrystalicznej z zastosowaniem FPLO, możliwe są obliczenia wpływu sprzężenia spinowo-orbitalnego na kierunek osi magnetyzacji, co pozwala porównać energię dla różnych konfiguracji, na przykład wzdłuż osi łatwej oraz trudnej wektora namagnesowania. W rozdziale 2.2 doktorant przedstawia założenia tzw. metody *multislice*, która umożliwia symulację oddziaływań elektronów z krystalicznym ośrodkiem i interpretację obrazów TEM.

Przechodząc do bardziej szczegółowego omówienia zasadniczych rezultatów prac [1-4], warto podkreślić, że do uzyskania tak różnorodnych wyników zawartych w rozprawie, wymagane były od Doktoranta szerokie umiejętności teoretyczno-numeryczne, duża biegłość w obliczeniach DFT z zastosowaniem różnych podejść i przybliżeń, ale też dobre zrozumienie eksperymentalnych technik badawczych (TEM - elektronowa mikroskopia transmisyjna, XRD - dyfrakcja promieniowania X, MOKE - magnetoptyczny efekt Kerra), których wyniki starano się zinterpretować.

---

**Praca [1]** przedstawia wyniki obliczeń własności magnetycznych pojedynczej warstwy atomów metalu przejściowego M wprowadzonej do heterostruktury, zbudowanej z kilkunastu warstw Fe-bcc (układ typu *sandwich* Fe-M-Fe). Z uwagi na możliwość kontroli kierunku momentu magnetycznego oraz wpływ na wartość magnetorezystancji takiego układu, celem takich badań są m.in. możliwe zastosowania w urządzeniach spintronicznych. Dla monowarstw zbudowanych z metali 3d, 4d i 5d zbadano ewolucję własności magnetycznych porównując dla kolejnych warstw magnetyczne momenty spinowe i orbitalne oraz energię anizotropii magnetokrystalicznej. Na podstawie analizy struktury elektronowej, momentów magnetycznych oraz ich kierunku w funkcji odległości od centralnej warstwy M, stwierdzono znacznie większe wartości energii anizotropii magnetokrystalicznej (MAE) w przypadku monowarstw pierwiastków 5d, niż dla pierwiastków 3d i 4d. Najwyższe wartości anizotropii magnetycznej prostopadłej do warstwy otrzymano dla heterostruktur z Pt i W. Z kolei najwyższe wartości anizotropii magnetycznej w płaszczyźnie warstwy uzyskano dla Lu i Ir. Zależności momentów spinowych dla większości pierwiastków M ulegają obniżeniu. Wyjątkiem są Co i Ni, gdzie zaobserwowano wzrost, co jest zgodne z tendencją obserwowaną na krzywej Slatera-Paulinga. Interesującym przykładem zachowań momentu orbitalnego jest Pt, której wartość (maksymalna spośród wszystkich badanych przypadków) można skorelować z największą obliczoną wartością MAE. Sąsiadujące warstwy Fe również wykazują silną zmianę momentów magnetycznych od  $2.16 \mu_B$  (1-sza warstwa) do  $2.76 \mu_B$  (3-cia warstwa). Do interesujących i nieoczywistych wyników można zaliczyć obserwację ostrych pików DOS przy energii Fermiego dla pojedynczych warstw Ag, Pd, Ir, Pt i Au, co może mieć kluczowe znaczenie w elektronowym transporcie spinowo-spolaryzowanym. Czy tutaj można zaobserwować jakieś tendencję w zachowaniach elektronowych, np. w funkcji liczby elektronów walencyjnych? Czy w obliczeniach rozważano możliwy wpływ defektów ułożenia atomów w centralnej warstwie pojedynczej, bądź też zamiany atomów pomiędzy warstwami sąsiadującymi (Fe/M)? Jaki mogłoby mieć to wpływ na obliczenia MAE?

**Praca [2]** o charakterze eksperymentalno-teoretycznym przedstawia wyniki badań właściwości strukturalnych i magnetycznych cienkich warstw żelaza, które należą do najciekawszych rezultatów pracy doktorskiej. Udziałem Doktoranta były obliczenia DFT cienkich warstw Fe (001) *bcc* w funkcji liczby warstw, od jednej do kilkunastu monowarstw. Zaproponowany model komórki elementarnej wymagał optymalizacji parametrów sieci i pozycji Wyckoffa, co było krytyczne dla zaobserwowania przejścia fazowego przy zmianie grubości próbki. W przypadku zwiększania liczby warstw Fe znaleziono krytyczną grubość 9 warstw, poniżej której preferowana jest struktura tetragonalna przestrzennie centrowana tetragonalna (*bct*) o zaskakująco dużym stosunku *c/a*. Stwierdzono, że parametr sieci *c* wzrasta wraz ze zmniejszającą się liczbą monowarstw. Z uwagi na to, że próbki warstw Fe zostały wytworzone epitaksjalnie na podłożu  $MgAl_2O_4$  (001), w obliczeniach uwzględniono ten warunek stałym parametrem sieci ( $2.8 \text{ \AA}$ ) podłoża. Jak podkreślają autorzy, uzyskane wyniki teoretyczne pozostają w doskonałej zgodności z parametrami sieci zmierzonymi eksperymentalnie, gdzie porównano asymetryczne odbicia pików Bragga Fe (002) i (112) oraz skok parametru sieci *c* dla ustalonych parametrów *a* (obliczonych metodami DFT). Ponadto stwierdzono, że struktura Fe *bct* ultracienkich warstw Fe jest stabilna w wyniku nanoszenia epitaksjalnego, i nie jest to związane z naprężeniami (odkształceniem sprężystym). Myślę, że ta konkluzja wymagałaby doprecyzowania. Innymi interesującymi wynikami teoretycznymi są:

---

- (i) obserwacja wzrostu lokalnego momentu magnetycznego wraz ze zmniejszaniem się grubości warstwy Fe, od  $2.16 \mu_B$  w strukturze Fe (*bcc*) do  $2.8 \mu_B$  dla pojedynczej warstwy Fe,
- (ii) rozkłady energii anizotropii magnetokrystalicznej MAE dla kolejnych monowarstw Fe.

W **pracy [3]** badano teoretycznie magnetyczne rozpraszanie Bragga w układach antyferromagnetycznych, które zostało zaobserwowane eksperymentalnie w 2012 r. (J. C. Loundon, Phys. Rev. Lett., 109 (2012) 267204) w związku NiO z użyciem transmisyjnego mikroskopu elektronowego TEM. Bezpośrednim celem obliczeń DFT była próba odtworzenia wyników doświadczalnych, a także rozszerzenie zaproponowanej procedury na bardziej złożony układ LaMnAsO, zawierający cięższe pierwiastki. W obliczeniach Doktorant wykorzystał metodę wielowarstwową (*multislice*) opartą na równaniu Pauliego, w celu symulacji warunków eksperymentu TEM i uwzględnienia oddziaływań wiązki elektronów z potencjałami pochodzącymi od gęstości ładunkowych (elektrostatycznych) oraz gęstości spinowych (magnetycznych) w rozważanych materiałach. W efekcie metoda pozwala na modelowanie zarówno procesów rozpraszania magnetycznego, jak i niemagnetycznego, a przy pewnych modyfikacjach można też uwzględnić poprawki na rozpraszanie elektronów na fononach. W NiO symulacje potwierdziły obecność AFM pików Bragga, w obserwowanych eksperymentalnie położeniach, wskazując ponadto, że w temperaturze pokojowej magnetyczne odbicie Bragga jest znacznie silniejsze niż termiczne rozpraszanie dyfuzyjne (szczególnie dla wyższych napięć przyspieszających). Wynik ten potwierdził, że magnetyczne rozpraszanie Bragga można zaobserwować za pomocą transmisyjnej mikroskopii elektronowej, nawet w temperaturze pokojowej. W układzie LaMnAsO zawierającym cięższe pierwiastki typu La i As, termiczne rozpraszanie dyfuzyjne przewyższa magnetyczne rozpraszanie magnetyczne, co uniemożliwia jednoznaczną identyfikację AFM pików Bragga. Obliczenia z zadanymi mniejszymi odchyleniami średnio-kwadratowymi atomów, równoważne drganiom atomów w temperaturze  $\sim 30$  K pokazały, że można wykryć AFM piki Bragga, czym potwierdzono, że do eksperymentalnej detekcji rozpraszania magnetycznego w LaMnAsO konieczne są niskie temperatury lub dłuższy czas gromadzenia danych. Istotnym osiągnięciem Doktoranta jest pokazanie, że pomimo relatywnie małego natężenia magnetycznego rozpraszania Bragga w materiałach AFM w stosunku do efektów rozpraszania niemagnetycznego, dostosowanie parametrów eksperymentalnych (napięcie przyspieszające wiązkę elektronów, grubość próbki i temperatura) ma znaczenie kluczowe dla zwiększenia wykrywalności sygnału magnetycznego.

W **pracy [4]** przeprowadzono obliczenia *ab initio* dla wielu materiałów ferromagnetycznych (głównie podstawiając pozycje Fe innymi metalami przejściowymi) analizując tzw. twardość (*hardness*) magnetyczną i energię anizotropii magnetokrystalicznej. Doktorant badania teoretyczne motywował pragmatycznymi przesłankami ekonomicznymi, wskazującymi na potrzebę zastąpienia pierwiastków ziem rzadkich, takich jak Nd czy Sm, pierwiastkami takimi jak La i Ce, które są znacznie tańsze i częściej występują w rudach ziem rzadkich R. Wykonano obliczenia DFT właściwości magnetycznych związków na bazie  $\text{CeFe}_{12}$  (dobrze znana struktura  $\text{ThMn}_{12}$ ), gdzie pozycje Fe podstawiano pierwiastkami 3d, 4d i 5d, utrzymując stężenia zbliżone do próbek eksperymentalnych np.  $\text{RFe}_{11}\text{Ti}$  czy  $\text{RFe}_{10}\text{Mo}_2$ . Punktem wyjścia był stop  $\text{CeFe}_{11}\text{Ti}$ , referencyjny z punktu widzenia stabilności strukturalnej, ale przede wszystkim silnej anizotropii magnetokrystalicznej. Systematyczne obliczenia energii magnetokrystalicznej (MAE) dla całej grupy układów typu  $\text{CeFe}_{12-x}\text{M}_x$  umożliwiły selekcję materiałów o najlepszych parametrach na magnesy trwałe. W szczególności stopy  $\text{CeFe}_{11}\text{Re}$  i

---

CeFe<sub>10</sub>W<sub>2</sub> wykazują najwyższą twardość magnetyczną i największą wartość MAE. Interesujące są też obliczenia w ramach tzw. stałego momentu spinowego (FSM), wykazujące silną korelację między MAE a wartością momentu magnetycznego. Wybór funkcjonalów korelacyjno-wymiennych okazuje się czynnikiem krytycznym w dokładnym opisie MAE, co niestety jest sporym mankamentem przeprowadzonej analizy. Pojawia się pytanie jakie są przesłanki fizyczne zastosowania takiego a nie innego potencjału wymiennie-korelacyjnego? Drugim jak się wydaje dość krytycznym elementem obliczeń jest uwzględnienie (albo nieuwzględnienie!) nieporządku chemicznego na pozycji atomów Fe. Jakie kryteria zostały zastosowane przy budowaniu komórek elementarnych stopów, skoro wiadomo że w układach tych obserwuje się silną preferencję obsadzeń dla podstawień różnymi pierwiastkami M?

Innym istotnym wynikiem obliczeń, jest stwierdzenie drugorzędnej roli stanów 4f w pojawianiu się anizotropii magnetycznej na podstawie analizy struktury elektronowej i własności magnetycznych w układach (Ce/La)Fe<sub>12</sub>, gdzie cer podstawiany był lantanem. Szkoda, że Autorowi ostatecznie nie udało się skierować swoich badań w stronę domieszkowania lekkimi atomami (B, C, N lub H) na pozycjach międzywęzłowych, gdyż na taki wybór wskazywałyby silne przesłanki doświadczalne.

**Konkluzja końcowa.** Praca doktorska J. Snarskiego-Adamskiego stanowi bardzo ciekawy i istotny wkład w zrozumienie mechanizmów kwantowych odpowiedzialnych za kształtowanie się zachowań magnetycznych, na które w różnorodny sposób wpływa wymiarowość i/lub rozmiar badanych materiałów. Autor rozważył m.in. magnetyzm pojedynczych warstw metali przejściowych ułożonych w ośrodku magnetycznym, ultracienkie warstwy Fe o zmiennej grubości wzrastające na podłożu izolatora, modelował odpowiedź antyferromagnetycznego układu cienkowarstwowego poprzez analizę magnetycznego rozpraszania Bragga w eksperymencie TEM oraz badał anizotropię magnetokrystaliczną litych układów pod kątem poszukiwania materiałów na magnesy trwałe.

Biorąc pod uwagę (i) różnorodność badanych zjawisk z zastosowaniem zaawansowanych metod teoretycznych i numerycznych; (ii) uzyskanie oryginalnych wyników zarówno teoretycznych [1, 4], jak bezpośrednio związanych z rezultatami eksperymentów [2, 3] uważam, że rozprawa doktorska mgr Justyna Snarskiego-Adamskiego zasługuje na wyróżnienie. W swoich obliczeniach Autor odważnie wychodzi poza standardowe podejścia proponując oryginalne rozwiązania, takie jak symulacja magnetycznego rozpraszania Bragga na próbkach antyferromagnetycznych [3] czy interpretacja magnetokrystalicznego przejścia fazowego dla krytycznej grubości warstwy Fe [2]. Warto zaznaczyć, że prace zostały opublikowane w bardzo dobrych czasopismach fizycznych, w czym udział doktoranta był dominujący [1, 4] lub znaczący [2, 3].

Podsumowując stwierdzam, że recenzowana rozprawa spełnia wymagania określone w art. 187 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (z późn. zm.) i wnioskuję o jej dopuszczenie do dalszych etapów postępowania o nadanie stopnia doktora w dziedzinie nauk ścisłych i przyrodniczych w dyscyplinie nauki fizyczne.

/podpisał: prof. dr hab. Janusz Tobała/