

Prof. dr hab. Józef Korecki  
Instytut Katalizy i Fizykochemii Powierzchni im. Jerzego Habera  
Polskiej Akademii Nauk

Recenzja rozprawy doktorskiej

mgr inż. Joanny Marciniak

pt. "Magnetic properties of Fe-based ultrathin films - first principles calculations"

Mgr inż. Joanna Marciniak jest absolwentką dwóch studiów magisterskich na dwóch wydziałach. Najpierw została magistrem fizyki kończąc w lipcu 2019 studia na Wydziale Fizyki Technicznej Politechniki Poznańskiej, na kierunku Fizyka Techniczna, a następnie podjęła studia II stopnia na kierunku Inżynieria Materiałowa na Wydziale Inżynierii Materiałowej i Fizyki Technicznej tej samej Uczelni. Ta druga praca magisterska wykonana pod kierunkiem obecnego promotora, dr hab. Mirosława Wyrwińskiego, zatytułowana "Obliczenia z pierwszych zasad właściwości swoistych twardej magnetycznie fazy  $L1_0$  FePt", obroniona w listopadzie 2021, jest blisko związana z recenzowaną rozprawą doktorską. Już w pierwszym roku tych drugich studiów magisterskich, mgr inż. Joanna Marciniak podjęła kształcenie w Poznańskiej Szkole Doktorskiej Instytutów Polskiej Akademii Nauk. Ukoronowaniem kształcenia w szkole doktorskiej, ukończonego w roku 2024 jest rozprawa doktorska wykonywana pod kierunkiem promotora, dr hab. Mirosława Wyrwińskiego i promotora pomocniczego dr Justyny Rychły-Gruszeckiej. Praca doktorska realizowana była w ramach projektu Sonata Bis 8, którego stypendystką była doktorantka. Obecnie mgr inż. Joanna Marciniak jest zatrudniona na stanowisku fizyka w Zakładzie Teorii Nanostruktur i Materiałów Kwantowych Instytutu Fizyki Molekularnej Polskiej Akademii Nauk w Poznaniu.

Na recenzowaną rozprawę składają się trzy opublikowane i powiązane tematycznie artykuły naukowe:

I. J. Marciniak and M. Werwiński, "L10 FePt thin films with tilted and in-plane magnetic anisotropy: a first-principles study", Phys. Rev. B 108, 214406 (2023).

II. J. Marciniak and M. Werwiński, "Magnetic anisotropy of L10 FeNi (001), (010), and (111) ultrathin films: a first-principles study", J. Magn. Magn. Mater. 609, 172455 (2024).

III. J. Marciniak, M. Werwiński, and J. Rychły-Gruszecka, "First-principles study of the magnetic anisotropy of ultrathin B-, C-, and N-doped FeCo films", J. Magn. Magn. Mater. 589, 171563 (2023).

Jak widać, we wszystkich artykułach Doktorantka jest pierwszym autorem, a ponadto, w artykule I, jest również autorem korespondencyjnym.

W dostarczonych mi materiałach znajdują się stosowne oświadczenia współautorów o ich wkładzie w powstanie artykułów, na podstawie których oceniam, że Doktorantka miała istotny, co najmniej równorzędny, dla artykułów I i II, a dominujący, dla artykułu III, wkład w ich powstanie.

Oprócz kopii powyższych artykułów rozprawa zawiera również 15-stronicowe wprowadzenie, napisane w języku angielskim.

Rozprawa ma charakter teoretyczny. Przedmiotem obliczeń z pierwszych zasad z wykorzystaniem teorii funkcjonału gęstości były właściwości magnetyczne ultracienkich warstw stopowych: momenty magnetyczne, spinowy i orbitalny oraz energia anizotropii magnetokrystalicznej (a ściślej jej gęstość). Prace I i II dotyczą stopów uporządkowanych, FePt i FeNi, o strukturze tetragonalnej  $L1_0$ . Praca III dotyczy warstwy nieuporządkowanego stopu FeCo i wpływu domieszkowania atomami boru, węgla i azotu.

Najpoważniejszą pozycję rozprawy stanowi praca I w najbardziej renomowanym czasopiśmie w fizyce materii skondensowanej, *Physical Review B*. Praca liczy ponad 11 stron (w tym 70 pozycji literatury, która zajmuje 2 strony). Zawiera bogaty przegląd opublikowanego materiału, zarówno eksperymentalnego jak i teoretycznego, w zasadzie wyczerpujący tematykę właściwości magnetycznych cienkowarstwowych, uporządkowanych stopów FePt o strukturze  $L1_0$ . W artykule przedstawiono wyniki obliczeń dla swobodnych ultracienkich warstw  $L1_0$  FePt o orientacji (111) i (010), o grubościach od 4 do 16 geometrycznych warstw atomowych. Szkoda chyba, że dla porównania nie przeprowadzono obliczeń dla orientacji (001). Pewnym usprawiedliwieniem jest fakt, że w literaturze można znaleźć tego typu obliczenia, ale były by one dobrym punktem odniesienia i testem zastosowanej metodyki. Ponadto, można by się dla tej orientacji spodziewać efektów związanych z różną terminacją, bo w odróżnieniu od orientacji (111) i (010), dla których występuje tylko jeden typ terminacji z jednakowym obsadzeniem powierzchni atomami Fe i Pt, dla orientacji (001) możliwe są terminacje albo atomami Fe albo Pt. Zgodnie z dotychczasową wiedzą pokazano wzrost momentu magnetycznego, zarówno spinowego, jak i orbitalnego w warstwach przypowierzchniowych. W szczególności, większe wartości momentów magnetycznych zaobserwowano dla powierzchni (111), co jest ciekawym wynikiem, bo uważa się raczej, że wyższych momentów magnetycznych spodziewać się należy na powierzchniach bardziej otwartych, czyli w tym przypadku chyba raczej dla powierzchni (010). Ciekawym wynikiem jest też oscylacja energii anizotropii magnetokrystalicznej w funkcji grubości warstwy, zaobserwowana zarówno doświadczalnie jak i teoretycznie w innych układach.

Dużo uwagi poświęca się w artykule symetrii anizotropii magnetokrystalicznej. Stwierdzono, że w warstwach o orientacji (111) oś łatwa namagnesowania jest nachylona względem powierzchni, co wynika z preferencji osi łatwej wzdłuż kierunku  $c$ , również nachylonego do powierzchni  $i$ , co istotniejsze, pokazano, że nachylenie zmienia się z grubością warstwy. W tym miejscu warto może wspomnieć, że nachylone („tilted” lub „canted”) namagnesowanie

zaobserwowane było w układach cienkowarstwowych znacznie wcześniej, niż można by to sądzić po literaturowym przeglądzie w artykule I.

W warstwie o orientacji (010) pokazano dość oczywisty wynik, że oś łatwa namagnesowania znajduje się w płaszczyźnie warstwy, w kierunku osi  $c$ , i że oś prostopadła w płaszczyźnie jest osią trudną. Nie mogę zgodzić się ze stwierdzeniem, zawartym już w streszczeniu, że mamy do czynienia z niezwykle typem anizotropii z silną preferencją szczególnego kierunku, bo tego typu preferencja jest normalna dla jednoosiowej anizotropii powierzchni z dwukrotną symetrią i liczne przykłady takiej anizotropii można znaleźć w literaturze. Nieścisłe jest też stwierdzenie zawarte w tekście, że konwencjonalna anizotropia z osiami łatwymi w płaszczyźnie pozwala na swobodną rotację namagnesowania.

We wstępie publikacji I zawarta jest szeroka dyskusja technologicznych, morfologicznych i strukturalnych aspektów rzutujących na właściwości stopów FePt o strukturze  $L1_0$ , które w publikacji nie są uwzględniane. Praca zawiera rzetelną dyskusję użytych w obliczeniach przybliżeń w strukturze krystalicznej i elektronowej i podzielam punkt widzenia autorów dotyczących trudności w uwzględnieniu często granularnej struktury rzeczywistych warstw. Przyjmuję też argumentację, że efekty rozmiarowe można przeanalizować dla warstw swobodnych, chociaż wiadomo, że to właśnie efekty oddziaływania na granicy warstwa-podłoże są specyficzne dla danego układu i niezwykle mocno różnicują zarówno charakter i symetrię anizotropii jak i momenty magnetyczne, zwłaszcza warstw przypowierzchniowych, a w szczególności orbitalny przyczynek. Za te efekty odpowiedzialna jest nie tylko struktura elektronowa warstw granicznych, ale, może nawet w większej mierze, relacje i naprężenia epitaksjalne, których oczywiście nie można uwzględnić w przyjętym modelu warstw swobodnych. Natomiast słabością publikacji jest, według mnie, to, że w modelu dyskutowane warstwy to po prostu „slaby” wycięte z litego kryształu, a jedyny dyskutowany parametr to orientacja tego slabu. Brakuje mi relaksacji strukturalnej w kierunku normalnym, którą można by uwzględnić, bo przecież w publikacjach II i III jest ona uwzględniona. Bazując na literaturze Autorzy tłumaczą, że relaksacja zewnętrznych warstw jest niewielka, około 2%, ale przecież tetragonalność w strukturze  $L1_0$  warstw FePt, odpowiedzialna za anizotropię jednoosiową, jest poniżej 3%. Z drugiej strony rozumiem, że relaksacja swobodnej warstwy nie będzie odzwierciedlała sytuacji w warstwach epitaksjalnych.

Zauważyłem też drobne nieścisłości w cytowaniach. Na przykład w cytowanej, „sztandarowej” dla warstw  $L1_0$  FePt, pracy [20] nie znalazłem informacji o tetragonalnej osi  $c$  w płaszczyźnie, a zgodnie z pracą [60] rzeczywiście najbardziej stabilna z punktu widzenia energii powierzchniowej jest powierzchnia  $L1_0$  FePt(111), ale druga w kolejności jest (001) [Table III,  $\gamma(J/m^2)$ ], a nie, jak napisano w pracy I, powierzchnie (100) i (010).

Mimo tego, że publikacja II jest w trochę mniej prestiżowym czasopiśmie, to model warstw jest bardziej zaawansowany, co nie znaczy, że nie mam w stosunku do niej uwag i zapytań, bo niektóre wnioski mnie zaskakują. W pracy tej, dla warstw stopu uporządkowanego  $L1_0$  FeNi zastosowano podobne podejście jak w pracy I dla FePt, badając właściwości magnetyczne, a

w szczególności anizotropię magnetyczną, w funkcji grubości dla warstw o różnych orientacjach: (001), (010) i (111). Dla porównania policzono też anizotropię magnetokrystaliczną dla litego stopu  $L1_0$  FeNi w funkcji momentu magnetycznego otrzymując nieoczywisty wynik, że energia anizotropii maleje ze wzrostem momentu magnetycznego. Na bazie tego wyniku Autorzy sugerują, że rozbieżności pomiędzy teoretycznymi i doświadczalnymi wartościami energii anizotropii magnetokrystalicznej wynikają z różnicy temperatur (obliczenia w 0 K dają zaniżone wartości w stosunku do eksperymentu). Z podręcznikowej wiedzy wiadomo, że energia anizotropii magnetokrystalicznej jest w bliskiej proporcjonalności do namagnesowania, co potwierdza też istotna praca teoretyczna dla stopu  $L1_0$  FePt [Staunton et al., DOI:10.1103/PhysRevB.74.144411], a w publikacji [40], na którą powołują się Autorzy, niemonotoniczna zależność stałej anizotropii  $K_1$  jest anomalią wynikająca z niestechiometrii stopu FeNi, która nie występuje dla stopu stechiometrycznego.

Przedmiotem badań cienkowarstwowych były układy zbudowane z 4 do 16 warstw atomowych. W odróżnieniu od pracy I warstwy były relaksowane w kierunku normalnym, co powodowało znaczącą różnicę strukturalną w stosunku do materiału litego. Tetragonalność struktury litej  $c/a$  wynosi zaledwie 1.0036, a z danych w Tabeli 1 wynika, że dla 16-warstwowego układu zmienia znak i co do bezwzględnej wartości znacząco wzrasta:  $c/a=0.966$ . Taka zmiana musi w istotny sposób wpływać na właściwości magnetyczne, ale nie znalazłem w pracy odnośnego komentarza.

Stwierdzono, że energetycznie preferowana jest warstwa o orientacji (111), przy czym warto sprawdzić czy jako kryterium przyjmowano energię liczoną na atom czy na jednostkę powierzchni. Jakościowo wyniki dotyczące tendencji zmian momentów magnetycznych oraz symetrii anizotropii magnetokrystalicznej są zbliżone do wyników dla stopu FePt. W warstwach o orientacji (001) i (010) kierunek łatwy jest zgodny z osią  $c$ ; podobnie dzieje się dla najgrubszych warstw o orientacji (111), co powoduje, że tworzy on kąt około  $45^\circ$  z płaszczyzną. Sytuacja zmienia się dla najcieńszych warstw, co Autorzy argumentują ciekawą dyskusją biorącą pod uwagę kompetycję anizotropii magnetokrystalicznej i anizotropii kształtu. Zaciekało mnie też w jaki sposób ustalono, że dla warstwy o orientacji (111), minimum energii jest dla magnetyzacji w płaszczyźnie (100)?

Publikacja III odbiega nieco tematycznie od I i II, bo przedmiotem teoretycznych badań są ultracienkie warstwy stopu nieuporządkowanego o strukturze regularnej przestrzennie centrowanej, a mianowicie stopu  $Fe_{0.7}Co_{0.3}$ , i wpływ na ich właściwości strukturalne i magnetyczne domieszek w postaci atomów pierwiastków sąsiadujących ze sobą w układzie okresowym, to jest boru, węgla i azotu. Tym razem obliczenia ograniczono do warstw o jednej grubości dziewięciu warstw atomowych o orientacji (001), dla której przeprowadzono też porównawcze obliczenia dla czystego Fe.

Atom domieszki umieszczony w pozycji międzywęzłowej, w centrum warstwy, powodował zmianę odległości międzypłaszczyznowej zależną od odległości od warstwy centralnej. Należy zauważyć, że już warstwa bez domieszki zostaje poddana znacznej kompresji w kierunku

normalnym wynoszącej ok. 12% w stosunku do wyjściowej komórki elementarnej, co powoduje wyindukowanie znaczącej prostopadłej anizotropii jednoosiowej i intuicyjnie oczekiwane wzmocnienie momentu magnetycznego. Domieszki znacząco osłabiają anizotropię, a w przypadku atomu boru zmieniają jej znak, co oznacza zmianę charakteru anizotropii z osi łatwej do łatwej płaszczyzny. Ten wynik zaskakuje, bo to właśnie bor w stopach FeCoB jest odpowiedzialny za prostopadłą anizotropię. Uważam, że praca ma duże znaczenie z punktu widzenia metodycznego, poszerzając obliczenia DFT na stopy trójskładnikowe.

Jeśli chodzi o wprowadzenie poprzedzające kopie publikacji, to jest w nim jasno przedstawiony cel rozprawy doktorskiej, omówiona metodyka obliczeń i streszczone publikacje wchodzące w skład rozprawy. Doktorantka zdecydowała się też na nieco niezgrabny, według mnie, zabieg, włączenia do enumeratywnie wymienionych prac pewnej publikacji, która formalnie nie wchodzi w skład rozprawy. Chodzi tu o publikację, która, przynajmniej częściowo, była wynikiem pracy magisterskiej Doktorantki, wykonanej na jej drugich studiach II stopnia, już w trakcie kształcenia w szkole doktorskiej. Bardziej właściwe byłoby po prostu omówienie właściwości strukturalnych i magnetycznych litych stopów  $L1_0$  FePt z przywołaniem prac teoretycznych, w tym wskazaniem własnego wkładu w odnośną wiedzę. Dzięki takiemu wprowadzeniu (może z rysunkami?) rozprawa byłaby znacznie bardziej czytelna i przejrzysta. Brakuje też ogólnego wprowadzenia dotyczącego właściwości magnetycznych cienkich warstw, które by wynikało z ogólnej, na pewno bardzo obszernej, wiedzy Doktorantki w tej tematyce.

Odnoszę też wrażenie, że w wielu miejscach w rozprawie brak jest wyraźnego rozróżnienia pomiędzy określeniem „prostopadła anizotropia” i „prostopadłe namagnesowanie”, co prowadzi czasami do błędnej interpretacji danych doświadczalnych, chociaż w pracy II takie rozróżnienie stanowi istotny element interpretacji.

**W podsumowaniu stwierdzam, że rozprawa doktorska mgr inż. Joanny Marciniak spełnia wszystkie ustawowe wymagania, stanowiąc oryginalne rozwiązanie problemu naukowego jakim jest teoretyczny opis wybranych ultracienkich stopowych warstw magnetycznych. Rozprawa wskazuje też na głęboką wiedzę Doktorantki w metodyce obliczeń z pierwszych zasad i umiejętność rozwiązania trudnego problemu naukowego. Wnioskuje więc o dopuszczenie mgr inż. Joanny Marciniak do dalszych etapów przewodu doktorskiego.**

Kraków, 7.01.2025

/podpisał: prof. dr hab. Józef Korecki/