

Dr hab. Małgorzata Samsel-Czekała, prof. INTiBS PAN

Oddział Teorii Materii Skondensowanej,

tel.: +48 71 3954 322

e-mail: m.samsel@intibs.pl

Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych

im. Włodzimierza Trzebiatowskiego Polskiej Akademii Nauk

ul. Okólna 2, 50-422 Wrocław

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr inż. Joanny Katarzyny Marciniak
pt.: „Magnetic properties of Fe-based ultrathin films – first principles calculations”

Przedmiotem recenzji jest rozprawa doktorska mgr inż. Joanny Katarzyny Marciniak, zatytułowana: „*Magnetic properties of Fe-based ultrathin films – first principles calculations*”. Doktorantka jest absolwentką dwóch kierunków studiów magisterskich, Fizyki technicznej (2019) oraz Inżynierii materiałowej (2021), na Politechnice Poznańskiej. Tematyka pracy magisterskiej w ramach drugiego kierunku, pt. „*Obliczenia z pierwszych zasad właściwości swoistych twardej magnetycznej fazy $L1_0$ FePt*”, której Promotorem był dr. hab. Mirosław Werwiński, prof. IFM PAN, zainspirowała Autorkę do kontynuacji badań w poszerzonym zakresie w trakcie doktoratu. Dysertacja doktorska Pani Joanny Marciniak obejmuje wyniki badań teoretycznych, uzyskanych pod kierunkiem Promotora prof. Mirosława Werwińskiego oraz Promotor pomocniczej dr Justyny Rychły-Gruszeckiej w Instytucie Fizyki Molekularnej PAN w Poznaniu podczas kształcenia w Poznańskiej Szkole Doktorskiej Instytutów PAN w latach 2020-2024. Rozprawa przedstawia wyniki obliczeń struktury elektronowej, wykonanych z użyciem standardowej metody FPLO (z ang. *Full-Potential Local-Orbital*) opartej na teorii funkcjonału gęstości (DFT, z ang. *Density Functional Theory*), dla cienkich warstw magnetycznych na bazie żelaza, w tym dla struktur $L1_0$ FePt i $L1_0$ FeNi oraz $\text{Fe}_{0,7}\text{Co}_{0,3}$ – domieszkowanych atomami boru, węgla i azotu.

Rozprawa doktorska Pani Joanny Marciniak, napisana w j. angielskim w 2024 r., stanowi cykl publikacji poprzedzonych „przewodnikiem” i zawiera prezentację oryginalnych wyników, opublikowanych w ostatnich 2 latach 2023 i 2024 w 3 międzynarodowych recenzowanych czasopismach z tzw. listy JCR (z ang. *Journal Citation Reports*):

- 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 (2024).

Co ważne, Doktorantka jest pierwszą Współautorką wszystkich 3 ww. publikacji z udziałem jedynie Promotora oraz Promotor Pomocniczej – tylko w ostatniej publikacji. Zatem wkład Doktorantki, o czym świadczą także odrębne oświadczenia współautorów, należy uznać za dominujący. Na szczególne podkreślenie zasługuje obszerna praca I, licząca 12 stron, która ukazała się w renomowanym Physical Review B i w ciągu roku zdobyła już 3 cytowania. Doktorantka zaprezentowała w niej oryginalne wyniki własnych obliczeń, przeprowadzonych dla wygenerowanych modelowych cienkich warstw L1₀ FePt o malejącej grubości, wychodząc od modelu 16 monowarstw atomowych, przygotowanych przez Promotora. Przeprowadziła także zasadniczą część analizy i graficznej prezentacji wyników oraz napisała „draft” manuskryptu. Kolejne prace II i III, liczące odpowiednio 10 i 5 stron, dotyczące oryginalnych wyników obliczeń, wykonanych i w dużej mierze opracowanych przez Doktorantkę dla cienkich warstw dwóch pozostałych rodzin materiałów na bazie żelaza, zostały opublikowane w uznanym branżowym czasopiśmie Journal of Magnetism and Magnetic Materials.

Rozprawa jest zwięzła i obejmuje 48 stron, łącznie z „przewodnikiem” po publikacjach i całymi publikacjami I-III oraz dodatkami. Rozpoczyna się od pojedynczych stron: tytułowej, podziękowań, streszczeń w j. angielski i polskim oraz spisu treści. Przydatny byłby wykaz skrótów i oznaczeń, którego zabrakło w rozprawie.

Pierwszym numerowanym rozdziałem jest dwustronicowy Rozdział 1. „*Aim and motivation*”, w którym Pani Joanna Marciniak zamieściła zwięzły opis celu i motywacji do napisania rozprawy i w ciekawy sposób przybliżyła czytelnikowi jej tematykę. Celem rozprawy było badanie ultracienkich warstw materiałów ferromagnetycznych o wysokiej energii anizotropii magnetokrystalicznej (MAE, z ang. *Magnetocrystalline Anisotropy Energy*) pod kątem możliwości dostrajania parametrów magnetycznych tych materiałów poprzez zmianę grubości i powierzchni tych warstw oraz domieszkowanie. Jest to aktualna tematyka o wysokim potencjale aplikacyjnym ze względu na projektowanie efektywnych

zminiaturyzowanych elektronicznych nośników pamięci w komputerach. Jednym z możliwych sposobów optymalizacji zapisu informacji na dysku twardym jest np. wykorzystanie odchylenia osi łatwej namagnesowania od kierunku pola magnetycznego stosowanego do zapisu.

Do omawianego rozdziału dołączony został wykaz ww. publikacji I-III, wchodzących w skład dysertacji. Zauważyłam tutaj oraz w niepotrzebnie powtórzonym wykazie tych prac na str. 46 błąd edytorski – rok publikacji III powinien być 2024 (a nie 2023).

Następnie Doktorantka w dwustronicowym Rozdziale 2 „*Researched materials*” scharakteryzowała struktury krystaliczne oraz unikalne właściwości magnetyczne badanych materiałów macierzystych. Na końcu wymieniła 3 grupy zbadanych materiałów w postaci ultracienkich (do 16 monowarstw atomowych) warstw magnetycznych: o uporządkowanej strukturze tetragonalnej $P4/mmm$ typu $L1_0$: FePt oraz FeNi, opisanych w publikacjach I i II, a także dla nieuporządkowanych stopów o strukturze tetragonalnej: $(Fe_{0,7}Co_{0,3})_{18}$ i $(Fe_{0,7}Co_{0,3})_{18}X$, domieszkowanych atomami $X = B, C, N$. Tutaj przydatne byłoby zamieszczenie schematów porównawczych tych struktur.

W kolejnym Rozdziale 3 „*Methods*”, liczącym 5 stron, Autorka omówiła umiejętnie podstawy formalizmu zastosowanej ogólnej metody DFT i jej implementacji FPLO, w szczególności w podejściu w pełni relatywistycznym, opartym na równaniu Kohna-Shama-Diraca (w Podrozdziale 3.2), co poprzedziła przeglądem różnorodnych metod obliczeniowych i przybliżeń (omówionych w Podrozdziale 3.1). Natomiast praktyczne aspekty wykonywanych obliczeń DFT Doktorantka przedyskutowała dodatkowo w Podrozdziale 3.3. Ponadto omówiła także najprostsze przybliżenia funkcjonału korelacyjno-wymennego typu LDA i GGA i zaznaczyła, że w rozprawie użyła przybliżenia GGA z parametryzacją PBE. Wspomniała dodatkowo o funkcjonalach hybrydowych. Czy Doktorantka testowała je w baniach własnych materiałów? Zabrakło tutaj informacji o przybliżeniach typu GGA+U czy GGA+OP z poprawkami na korelacje kulombowskie czy orbitalną polaryzację, które mogą znacząco zmieniać całkowity moment magnetyczny atomów żelaza. Czy Autorka próbowała użyć porównawczo takich przybliżeń do obliczeń dla badanych materiałów?

Pani Joanna Marciniak omówiła syntetycznie zasadnicze wyniki rozprawy, opublikowane w ww. pracach I-III, w sześciustronicowym Rozdziale 4 „*Research description*”, w którym dołączyła dodatkowo krótki opis (Podrozdział 4.1) wstępnej własnej publikacji, ale spoza cyklu doktorskiego, nt. wyników obliczeń dla macierzystej litej struktury $L1_0$ FePt, która dotyczyła Jej badań w ramach pracy magisterskiej i stała się inspiracją do powstania recenzowanej rozprawy doktorskiej. W Podrozdziałach 4.2 – 4.4 Autorka omówiła kolejne

najważniejsze wyniki dysertacji doktorskiej, prezentowane odpowiednio w publikacjach z cyklu I-III. Wyniki obliczeń w publikacjach zostały dogłębnie przedyskutowane z dostępnymi w literaturze wynikami obliczeń oraz eksperymentów dla podobnych układów.

W najważniejszej publikacji I Doktorantka przedstawiła wyniki badań wpływu grubości ultracienkich warstw $L1_0$ FePt na ich właściwości magnetyczne w zakresie od 4 do 16 warstw monoatomowych o powierzchniach (111) i (010) w próżni. Dlaczego jednak odległości pomiędzy warstwami atomowymi nie zostały tu w pełni zoptymalizowane? Jaki może mieć to wpływ na uzyskane wyniki?

Najciekawszym rezultatem tych badań, niezależnie od typu powierzchni, było otrzymanie najwyższych wartości średniego momentu magnetycznego dla najcieńszych rozpatrywanych warstw, które ze wzrostem grubości warstw, malały do wartości uzyskanej dla układu objętościowego. Zaobserwowany wzrost wynikał głównie z podwyższonych wartości momentów magnetycznych w dwóch monowarstwach atomowych, położonych najbliżej powierzchni zewnętrznej, co wiąże się z transferem ładunku. Łatwa oś namagnesowania warstw (111) preferowała pewne odchylenie od osi tetragonalnej. Warstwa o grubości 6 monowarstw atomowych (111) wykazała pochylenie osi łatwej namagnesowania pod kątem około 45° do płaszczyzny warstw, co może znaleźć praktyczne zastosowanie w projektowaniu pamięci komputerowych. Warstwy (010) wykazały orientację łatwej osi namagnesowania w płaszczyźnie w unikalnym kierunku tetragonalnym objętościowej struktury $L1_0$, co może także znaleźć zastosowanie.

W kolejnej publikacji II Autorka zaprezentowała wyniki badań wpływu grubości ultracienkich warstw $L1_0$ FeNi o powierzchniach (001), (010) i (111) w zakresie od 4 do 16 monowarstw atomowych na stabilność poszczególnych warstw, zmianę wartości MAE, zależność odchylenia łatwej osi namagnesowania dla warstw (111), a także przeanalizowała rozkład momentów spinowych i orbitalnych oraz transfer ładunku dla warstw o grubości 16 monowarstw atomowych. Wyniki obliczeń dla warstw skonfrontowała z wybranymi wynikami obliczeń, przeprowadzonych dla układu objętościowego z użyciem tzw. metody *fixed spin moment*, czyli dla zadanych wartości momentów spinowych.

Najważniejsze wyniki ujawniły dla warstw (001) prostopadłą anizotropię magnetyczną, podczas gdy warstwy (010) faworyzowały namagnesowanie w płaszczyźnie, z wyraźną preferencją uporządkowania wzdłuż osi tetragonalnej [001]. Natomiast warstwa o powierzchni (111) i grubości 4 monowarstw atomowych wykazała preferencję ustawienia łatwej osi namagnesowania prawie prostopadle do płaszczyzny warstwy (o odchyleniu ok. 10 %).

Wraz ze wzrostem grubości warstw (111) kierunek namagnesowania obracał się w kierunku osi tetragonalnej [001], usytuowanej pod kątem około 45° do płaszczyzny warstwy. Co więcej, największe zmiany w spinowych i orbitalnych momentach magnetycznych zachodziły na głębokości około trzech monowarstw atomowych najbliższych powierzchni. Ultracienkie warstwy $L1_0$ FeNi o zmiennej anizotropii magnetycznej okazały się obiecujące dla zastosowań w spintronice.

W ostatniej z cyklu publikacji III, Doktorantka przedstawiła wyniki przewidywania wpływu domieszek atomów B, C i N, umieszczonych w pozycjach międzywęzłowych pośrodku warstw złożonych z 9 monowarstw magnetycznych nieuporządkowanych stopów $Fe_{0,7}Co_{0,3}$ na zmiany właściwości magnetycznych tych warstw względem analogicznych warstw czystego żelaza i stopu bez domieszek. W przeciwieństwie do wyników uzyskanych dla układów objętościowych, wyniki warstwy złożonej z 9 monowarstw atomów $Fe_{0,7}Co_{0,3}$ domieszkowanych atomami B, C i N w pozycji oktaedrycznej wykazały znaczne zmniejszenie wartości MAE, prowadzące nawet do zmiany znaku na ujemny w przypadku warstwy stopu domieszkowanej atomami boru. Wyniki te okazały się obiecujące dla dalszych badań nad cienkimi warstwami magnetycznymi do zastosowań spintronicznych.

W krótkim Rozdziale 5 „*Summary*” Pani Joanna Marciniak podsumowała zawartość „przewodnika” oraz trafnie sformułowała najważniejsze wnioski rozprawy.

Natomiast w Rozdziale 6 „*Copies of the articles*” Doktorantka zamieściła kopie publikacji I-III.

Na końcu Autorka dołączyła Bibliografię innych publikacji, cytowanych w „przewodniku”, obejmującą jedynie 40, ale trafnie dobranych, pozycji literaturowych, w większości anglojęzycznych, oraz odnośników do stron internetowych.

Przydałoby się także dołączenie listy prezentacji konferencyjnych Pani Joanny Marciniak jako integralnej części rozprawy. Z odrębnych wykazów wynika, że Doktorantka ma w swoim dorobku 8 osobistych prezentacji ustnych na konferencjach i seminariach krajowych i międzynarodowych (w tym 6 z tematyki rozprawy) oraz 3 własne prezentacje plakatowe (w tym 2 z tematyki rozprawy), a także jest Współautorką 16 innych wystąpień konferencyjnych. Co istotne, Pani Joanna Marciniak w trakcie doktoratu odbyła roczny staż oraz dwa krótsze (łącznie 90 dni) na prestiżowym Uniwersytecie w Uppsali.

Zarówno związły „przewodnik” po publikacjach jak i same publikacje zostały napisane starannie i zrozumiale w dobrym stylu angielskim, a drobne skróty myślowe, błędy edytorskie

i literówki są nieliczne. Publikacje w przeciwieństwie do „przewodnika” w formie czystego tekstu są bogato ilustrowane kompleksowymi wykresami i diagramami.

Podsumowując oceniam, że rozprawa doktorska Pani mgr inż. Joanny Katarzyny Marciniak, przedstawiona w postaci cyklu 3 publikacji z listy JCR, jest monotematyczna i przedstawia oryginalne rozwiązanie ważnego problemu naukowego z pogranicza fizyki oraz inżynierii materiałów magnetycznych i elektroniki, które zostało niezależnie pozytywnie ocenione przez recenzentów ww. publikacji o zasięgu międzynarodowym. Ogólnie wysoko oceniam poziom merytoryczny niniejszej rozprawy doktorskiej, w szczególności 3 publikacji cyklu. Dokumentują one złożone opracowania i wizualizacje serii wartościowych wyników, otrzymanych dzięki nabytym przez Panią Joannę Marciniak specjalistycznym umiejętnościom modelowania obliczeń z użyciem metody DFT. Zawierają także ich zaawansowane dyskusje naukowe i wykazują wysoki potencjał aplikacyjny badanych materiałów, obejmujących ultracienkie warstwy magnetyczne na bazie żelaza, ze względu na możliwość modulowania i optymalizacji ich właściwości magnetycznych. Moim zdaniem rozprawa, pomimo niedużej objętości, zawiera wszystkie istotne elementy i spełnia zarówno ustawowe (w świetle obowiązujących przepisów) jak i zwyczajowe kryteria stawiane rozprawom doktorskim w dziedzinie nauk ścisłych i przyrodniczych w dyscyplinie nauk fizycznych.

W związku z powyższym oceniam bardzo pozytywnie rozprawę doktorską i wnoszę o dopuszczenie Pani mgr inż. Joanny Katarzyny Marciniak do dalszych etapów postępowania doktorskiego.

/podpisała: dr hab. Małgorzata Samsel-Czekała, prof. INTiBS PAN/