

Kraków, 30.01.2023

dr hab. Małgorzata Sternik
Instytut Fizyki Jądrowej
Polskiej Akademii Nauk
ul. Radzikowskiego 152
31-342 Kraków

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr inż. Kingi Jasiewicz
pt. „Teoretyczne badania struktury elektronowej i wybranych właściwości stopów o
wysokiej entropii na bazie metali przejściowych”.
wykonanej pod kierunkiem prof. dr hab. inż. Janusza Tobiły
na Wydziale Fizyki i Informatyki Stosowanej,
Akademii Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie

Rozprawa doktorska pani mgr inż. Kingi Jasiewicz jest poświęcona badaniu stopów o wysokiej entropii konfiguracyjnej przy użyciu złożonych obliczeń numerycznych. Materiały te są zbudowane z co najmniej pięciu głównych składników, których poszczególne atomy rozłożone są w sposób nieuporządkowany w prostej sieci krystalograficznej typu fcc, bcc lub hcp. W ostatnich latach inżynieria materiałowa skupia na nich coraz większą uwagę, gdyż ich własności dalece różnią się od konwencjonalnych stopów. Do szczególnych właściwości stopów wysokoentropowych należą m.in.: wysoka twardość, odporność na ścieranie, czy też odporność termiczna. Autorka omawia dwie grupy stopów wysokoentropowych, stopy TaNbHfZrTi należące do materiałów nadprzewodzących oraz posiadające własności magnetyczne stopy CoCrFeNiAl.

Recenzowana rozprawa doktorska składa się ze wstępu, w którym przedstawiono tezę, cel i zakres pracy, oraz trzech części: Części I zawierającej wstęp teoretyczny, Części II opisującej wyniki obliczeń struktury elektronowej i innych wielkości fizycznych dla dwóch rodzin HEA: CrCoFeNiAl i TaNbHfZrTi, oraz dwóch dodatków zawartych w Części III. Podsumowanie z dobrze uzasadnionymi i metodycznie uporządkowanymi wnioskami końcowymi kończy rozprawę. Wprowadzenie teoretyczne, obejmuje trzy rozdziały. Rozdział pierwszy rozpoczyna się wprowadzeniem definicji stopów wysokoentropowych. Autorka omawia cechy szczególne tych materiałów, m.in., entropię konfiguracyjną, strukturę krystaliczną i odkształcenie sieci. Przedstawia najnowsze informacje na ten temat pokazując jednocześnie, że kryterium wysokiej entropii nie jest wystarczające do opisu tych materiałów. W podrozdziale „Mechanizmy formowania stopów wysokoentropowych” zostały przedstawione także inne parametry

termodynamiczne i strukturalne, które opisują możliwość utworzenia stopu wysokoentropowego. Rozdział drugi przedstawia podstawy teoretyczne użytych metod obliczeniowych: czyli teorii funkcjonału gęstości (DFT, density functional theory), metody KKR (Korringi, Kohna i Rostokera) oraz przybliżenia koherentnego potencjału (CPA, coherent potential approximation). Kolejny rozdział zawiera elementy teorii nadprzewodnictwa ze szczególnym uwzględnieniem teorii BCS. Przedstawia też teoretyczny opis oddziaływania elektron-fonon. Autorka omawia tutaj przybliżenia pozwalające na efektywne wyznaczenie stałej sprzężenia elektron-fonon w badanych układach bez wyliczania fononowych krzywych dyspersji.

W Części II zawarte są wyniki obliczeń przeprowadzonych dla nadprzewodzących stopów TaNbHfZrTi (Rozdział 4) oraz magnetycznych stopów CoCrFeNiAl (Rozdział 5). W obu przypadkach została przeprowadzona bardzo szczegółowa analiza gęstości stanów elektronowych otrzymanych przy użyciu metody KKR-CPA. Dodatkowo przy pomocy metody pasm zespolonych wyznaczono elektronowe krzywe dyspersji oraz szerokości pasm elektronowych. Dla stopów $(\text{Ta Nb})_{0.67}(\text{Hf Zr Ti})_{0.33}$ szczegółowo omówiono problem wyznaczania stałej sprzężenia elektron-fonon. Bardzo dokładnie zostały uzasadnione przybliżenia dotyczące oszacowania wkładu fononowego. Wyliczona została stała sprzężenia elektron-fonon. Ostatecznie wyniki obliczeń potwierdzają konwencjonalny mechanizm nadprzewodnictwa w tym układzie, a wyliczona temperatura krytyczna jest zgodna z danymi eksperymentalnymi dla nieco wyższej niż zwykle wartości pseudopotencjału kulombowskiego μ^* . Przeprowadzono również obliczenia mające na celu sprawdzenie, jak na nadprzewodnictwo wpływa zmiana stężeń pierwiastków składowych, równoważna zmianie liczby elektronów walencyjnych.

Zbadano też wpływ ciśnienia na strukturę elektronową i nadprzewodnictwo w $\text{Ta}_{0.34}\text{Nb}_{0.33}\text{Hf}_{0.11}\text{Zr}_{0.11}\text{Ti}_{0.11}$. Przy czym wyznaczenie zależności temperatury krytycznej od ciśnienia wymagało znalezienia formuły łączącej temperaturę Debye'a z ciśnieniem. Przedstawiono metodę Debye'a-Grüneisena, która została przetestowana dla czystych kryształów Nb i Ta (Dodatek A). Ostatecznie uzyskano dobrą zgodność pomiędzy teoretyczną i doświadczalną zależnością temperatury krytycznej od ciśnienia.

Dodatkowo autorka przedstawiła wyniki obliczeń dla pięciu superkomórek, aby pokazać wpływ uporządkowania bliskiego zasięgu i dystorsji sieci krystalicznej na strukturę elektronową i parametry nadprzewodnictwa. Wykazano, że uwzględnienie dystorsji pozwala na odtworzenie eksperymentalnej temperatury krytycznej przy założeniu standardowej wartości μ^* .

W rozdziale 6 omówiono wyniki dotyczące magnetycznych stopów CoCrFeNiAl. Zależność struktury elektronowej, krystalicznej i magnetycznej zostały omówione dla różnych stężeń atomów w składzie stopu. Obliczenia zostały wykonane przy użyciu

metody KKR-CPA z uwzględnieniem polaryzacji spinowej. Zbadano stabilność struktury bcc i fcc w stopach o różnych stężeniach poszczególnych składników. Przeanalizowano wpływ uporządkowania magnetycznego atomów na formowanie określonej fazy krystalicznej. W Dodatku B zaprezentowano wykresy zależności energii całkowitej układów CrCoFeNiAl od stałej sieci.

Podsumowując stwierdzam, że Autorka przedstawiła w rozprawie doktorskiej bardzo obszerny zestaw wyników obliczeń, które pozwoliły na opisanie najważniejszych własności badanych materiałów, tzn. nadprzewodnictwa w stopach TaNbHfZrTi oraz własności magnetycznych stopów CrCoFeNiAl. Ich opracowanie wymagało metodycznej pracy nad analizą danych i prezentacją wyników. Użyte metody obliczeniowe i zastosowane przybliżenia są adekwatne do rozwiązywanych problemów. Duża część przedstawionych w rozprawie wyników badań została opublikowana w czasopiśmie o renomie międzynarodowej. Rozprawa zawiera bardzo duży materiał faktograficzny, co nie sprzyja przejrzystości i łatwości czytania, niemniej autorka dobrze sobie poradziła z przedstawieniem bardzo obszernych obliczeń numerycznych oraz metod obliczeniowych stosowanych w rozprawie, jak również wcześniejszych prac naukowych. Układ pracy jest przejrzysty, praca jest starannie zredagowana, napisana poprawnym językiem, z obszerną bibliografią, zawierającą najważniejsze dane literaturowe dotyczące badanych systemów.

Drobne braki i nieścisłości w pracy jednak występują:

1. Niektóre wzory w rozdziale 4 (m.in. 4.1, 4.2, 4.4) pojawiają się w nie do końca właściwych miejscach.
2. Brak odwołania w tekście do Rysunku 4.5.
4. Skróty TNHZZT ze strony 86 i BM użyty w podsumowaniu (str 115) nie zostały w pracy wyjaśnione.

Moim zdaniem rozprawa doktorska mgr inż. Kingi Jasiewicz zawiera bardzo szeroki, dobrze opracowany materiał badawczy oraz stanowi znaczny wkład do badań nad magnetycznymi oraz nadprzewodzącymi stopami wieloskładnikowymi.

Uważam, że rozprawa spełnia wymagania stawiane osobom ubiegającym się o stopień naukowy doktora, zgodnie z ustawą o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach w zakresie sztuki, i wnoszę o dopuszczenie mgr inż. Kingi Jasiewicz do dalszych etapów przewodu doktorskiego.



Małgorzata Sternik