

Załącznik nr 2 w postępowaniu habilitacyjnym

AUTOREFERAT

Modelowanie materiałów magnetycznych z wykorzystaniem teorii funkcjonału gęstości

Mirosław Werwiński

Instytut Fizyki Molekularnej
Polskiej Akademii Nauk

Poznań 2019

1. Imię i Nazwisko

Mirosław Werwiński

2. Posiadane dyplomy, stopnie naukowe – z podaniem nazwy, miejsca i roku ich uzyskania oraz tytułu rozprawy doktorskiej

1. **Magister inżynier fizyki technicznej**, Politechnika Poznańska, Wydział Fizyki Technicznej, 2006, tytuł pracy magisterskiej: *Badanie własności elektronowych i magnetycznych związków uranu: $UCoAs_2$, UCo_4B i U_5Ge_4 w oparciu o obliczenia ab initio struktury elektronowej*, promotor pracy: dr hab. Andrzej Szajek, prof. IFM PAN.
2. **Doktor nauk fizycznych**, Instytut Fizyki Molekularnej Polskiej Akademii Nauk, 2011, tytuł rozprawy doktorskiej: *Obliczenia z pierwszych zasad własności elektronowych i magnetycznych wybranych związków międzymetalicznych zawierających cer, samar i uran*, promotor rozprawy: dr hab. Andrzej Szajek, prof. IFM PAN.

3. Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych

1. 11. 2012 – 04. 2015, badacz ze stopniem doktora (postdoctoral researcher) na Wydziale Fizyki i Astronomii Uniwersytetu w Uppsali, Szwecja.
2. 02. 2012 – obecnie, adiunkt w Zakładzie Teorii Ciała Stałego w Instytucie Fizyki Molekularnej Polskiej Akademii Nauk w Poznaniu.

4. Wskazanie osiągnięcia wynikającego z art. 16 ust. 2 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. 2016 r. poz. 882 ze zm. w Dz. U. z 2016 r. poz. 1311.)

Osiągnięciem naukowym stanowiącym podstawę postępowania habilitacyjnego jest cykl publikacji powiązanych tematycznie.

a) Tytuł osiągnięcia naukowego

Modelowanie materiałów magnetycznych z wykorzystaniem teorii funkcjonału gęstości

b) Publikacje wchodzące w skład osiągnięcia naukowego

- [H1] M. Werwiński, A. Szajek, A. Marczyńska, L. Smardz, M. Nowak i M. Jurczyk, “Effect of substitution La by Mg on electrochemical and electronic properties in $\text{La}_{2-x}\text{Mg}_x\text{Ni}_7$ alloys: a combined experimental and ab initio studies”, [J. Alloys Compd. **763**, 951 \(2018\).](#)
- [H2] M. Werwiński, A. Szajek, A. Marczyńska, L. Smardz, M. Nowak i M. Jurczyk, “Effect of Gd and Co content on electrochemical and electronic properties of $\text{La}_{1.5}\text{Mg}_{0.5}\text{Ni}_7$ alloys: A combined experimental and first-principles study”, [J. Alloys Compd. **773**, 131 \(2019\).](#)
- [H3] M. Werwiński i A. Szajek, “Occupation deficiency in layered structures of UNi_xSb_2 ($0 \leq x \leq 1$) studied by density functional theory supercell calculations”, [Comput. Mater. Sci. **134**, 166 \(2017\).](#)
- [H4] M. Werwiński, A. Szajek i J. A. Morkowski, “First principles calculations of electronic structure and magnetic properties of UCuSb_2 ”, [Comput. Mater. Sci. **81**, 402 \(2014\).](#)

- [H5] M. Werwiński, J. Rusz, J. A. Mydosh i P. M. Oppeneer, “Exceptional Ising magnetic behavior of itinerant spin-polarized carriers in URu_2Si_2 ”, *Phys. Rev. B* **90**, 064430 (2014).
- [H6] M. Werwiński i W. Marciniak, “Ab initio study of magnetocrystalline anisotropy, magnetostriction, and Fermi surface of L1_0 FeNi (tetraenaite)”, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **50**, 495008 (2017).
- [H7] M. Werwiński, S. Kontos, K. Gunnarsson, P. Svedlindh, J. Cedervall, V. Högl, M. Sahlberg, A. Edström, O. Eriksson i J. Rusz, “Magnetic properties of Fe_5SiB_2 and its alloys with P, S, and Co”, *Phys. Rev. B* **93**, 174412 (2016).
- [H8] M. Werwiński, A. Edström, J. Rusz, D. Hedlund, K. Gunnarsson, P. Svedlindh, J. Cedervall i M. Sahlberg, “Magnetocrystalline anisotropy of Fe_5PB_2 and its alloys with Co and 5d elements: A combined first-principles and experimental study”, *Phys. Rev. B* **98**, 214431 (2018).

Cykl publikacji obejmuje 8 prac z lat 2014 – 2019. Połowa spośród nich ma charakter wyłącznie teoretyczny i obliczeniowy, natomiast druga połowa powstała we współpracy z grupami eksperymentalnymi. Opis mojego wkładu w wyżej wymienione publikacje znajduje się w załączniku: *Wykaz opublikowanych prac naukowych oraz informacja o osiągnięciach dydaktycznych, współpracy naukowej i popularyzacji nauki*. Oświadczenia współautorów powyższych prac dotyczące ich wkładów znajdują się w załączniku: *Oświadczenia współautorów*.

c) Omówienie celu naukowego wyżej wymienionych prac i osiągniętych wyników wraz z omówieniem ich ewentualnego wykorzystania

Wstęp

Już w latach sześćdziesiątych XX wieku studenci fizyki mogli dowiedzieć się, iż

[...] należy oczekiwać, że kombinacja sił elektrycznych i efektów kwantowo-mechanicznych będzie określać szczegółową strukturę substancji materialnych, a więc i ich właściwości.

(R. P. Feynman, Feynmana Wykłady z Fizyki [1])

Niniejsza praca jest praktyczną formą realizacji tych przewidywań i skupia się na właściwościach materiałów definiowanych poprzez ich strukturę. Fakt, iż od wygłoszenia słynnych wykładów przez ojca elektrodynamiki kwantowej upłynęło blisko 60 lat, nie oznacza wcale że zagadnienia tutaj poruszane są anachroniczne. Bynajmniej, obserwowany na przestrzeni ostatnich lat postęp w wydajności komputerów oraz towarzyszący jej rozwój dedykowanych kodów obliczeniowych pozwoliły na wykonanie obliczeń wielu niedostępnych wcześniej parametrów fizycznych rozważanych materiałów, takich jak np. energia anizotropii magnetokrystalicznej czy współczynnik magnetostrykcji.

Obliczenia opierające się na fundamentalnych prawach fizyki, niewymagające użycia uzyskanych z eksperymentu parametrów dopasowania, określane są terminem „z pierwszych zasad”. W przypadku ciał stałych, obliczenia z pierwszych zasad opisują oddziaływające elektrony i jądra atomowe w ramach teorii mechaniki kwantowej. Odpowiedzią na numeryczną złożoność problemu wielu oddziałujących elektronów jest teoria funkcjonału gęstości (density functional theory (DFT)) [2] w ramach której właściwości wieloelektronowego układu mogą zostać wyznaczone jako funkcjonał gęstości elektronowej (skalarnej funkcji trzech zmiennych przestrzennych). W praktyce DFT nie może być jednak zastosowana bez użycia przybliżenia funkcjonału korelacyjno-wymennego. Popularnymi najprostszymi przybliżeniami tego funkcjonału są przybliżenie lokalnej gęstości (local density approximation (LDA) [3]) oraz przybliżenie uogólnionego gradientu (generalized gradient approximation (GGA) [4]).

W przedstawionej pracy do obliczania własności materiałów magnetycznych stosowałem metody oparte o teorię funkcjonału gęstości. Badałem materiały ferromagnetyczne i antyferromagnetyczne, to znaczy posiadające momenty magnetyczne ulegające uporządkowaniu poniżej temperatury krytycznej. Część spośród moich prac obejmowała również opis wyżej wymienionych materiałów w stanie paramagnetycznym, do którego materiały przechodzą powyżej temperatury krytycznej. Nie zajmowałem się natomiast zjawiskiem diamagnetyzmu, obserwowanym np. w bizmucie.

Aby nieco lepiej wyjaśnić tytuł osiągnięcia, krótko omówię co rozumiem się pod pojęciem „modelowanie”. W niniejszym przypadku obejmuje ono: przygotowanie komputerowego modelu komórki elementarnej rozważanego kryształu, ustalenie konfiguracji magnetycznej (ferro-, antyferro- lub paramagnetycznej) oraz dobór najlepszego poziomu przybliżeń na którym rozwiązywane będzie zagadnienie (np. uwzględnienie pełnego potencjału, sprzężenia spin-orbita, orbitalnej polaryzacji). W dalszej kolejności

stosuje odpowiednie procedury numeryczne do wyznaczenia z gęstości elektronowej interesujących mnie właściwości fizycznych materiału. Szereg procedur jest domyślnie zaimplementowany w kodach obliczeniowych (jak np. wyznaczenie momentów magnetyczny czy gęstości stanów elektronowych (DOS)), jednak w celu obliczenia mniej popularnych parametrów (np. współczynnika magnetostrykcji czy wkładów do energii anizotropii magnetokrystalicznej) korzystałem z samodzielnie opracowanych algorytmów. Uzyskane w ten sposób wyniki pozwalają zarówno interpretować rezultaty eksperymentalne, jak i wskazywać kierunek nowym pracom doświadczalnym.

Cel Naukowy

W moich pracach nad modelowaniem materiałów magnetycznych można określić następujące cele naukowe:

- wyjaśnienie obserwowanych doświadczalnie właściwości fizycznych (strukturalnych, elektronowych i magnetycznych) rozważanych materiałów na podstawie wyników obliczeń struktury elektronowej (wszystkie prace [H1–H8]);
- wyjaśnienie wpływu domieszek Mg, Co i Gd na właściwości elektrochemiczne stopów opartych o La_2Ni_7 - materiały na elektrody kolejnej generacji do akumulatorów niklowo-metalowo-wodorkowych (prace [H1, H2]);
- określenie wymaganych poziomów przybliżeń stosowanych do opisu f elektronów w modelach DFT związków uranu (UNi_xSb_2 , UCuSb_2 , URu_2Si_2) pozwalających na przewidywanie ich właściwości magnetycznych (prace [H3–H5]);
- określenie możliwości zastosowania związków Fe_5SiB_2 , Fe_5PB_2 , L1_0 FeNi i ich stopów jako magnesów trwałych niezawierając pierwiastków ziem rzadkich (prace [H6–H8]).

Przedmiot badań

Jak to zarysowano podczas prezentacji celów naukowych, materiały magnetyczne stanowiące przedmiot omawianych badań można podzielić na trzy grupy: (i) stopy La_2Ni_7 , (ii) związki zawierające uran oraz (iii) związki żelaza niezawierające pierwiastków ziem rzadkich. Poniżej scharakteryzuję trzy wymienione grupy oraz szczegółowo wyjaśnię motywacje do podejmowania tej tematyki. Moim zamysłem jest, aby omówienie przedmiotu badań było jednocześnie odpowiedzią na pytanie o ewentualne wykorzystanie uzyskanych wyników.

Stopy La_2Ni_7 badałem w celu zastosowania ich jako materiałów na elektrody do akumulatorów niklowo-metalowo-wodorkowych (Ni-MH). Akumulatory Ni-MH są obecnie powszechnie stosowane, np. jako tzw. baterie paluszki, a swą popularność zawdzięczają między innymi niskiej cenie, wysokiej pojemności i długiej żywotności (w praktyce ilość cykli ładowania-rozładowania może przekroczyć tysiąc). Katodę akumulatorów Ni-MH stanowi materiał zawierający nikiel. Natomiast metalem „M”, czyli elektrodą ujemną jest najczęściej stop typu AB_5 , gdzie A to mieszanina kilku pierwiastków ziem rzadkich, natomiast na B składają się Ni, Co, Mn oraz Al. Najistotniejszą cechą metalu formującego anodę jest jego zdolność do tworzenia wodorków. Podczas ładowania akumulatora materiał anody wbudowuje wodór, a podczas rozładowania pozwala na jego uwolnienie. Obecnie prowadzone są badania nad materiałami typu A_2B_7 na nową generację anody do akumulatorów Ni-MH. Obejmują one m.in. badania nad trójskładnikowymi stopami typu $(\text{RE-Mg})_2\text{Ni}_7$ zawierającymi pierwiastki ziem rzadkich (RE). Tym co charakteryzuje te stopy, jest ich zdolność do magazynowania wodoru oraz względnie niska cena substancji składowych [5–7]. Wykazano, że w klasie materiałów typu La_2Ni_7 podstawienie za La pierwiastka z rodziny ziem rzadkich [8] oraz za Ni innego pierwiastka z grupy 3d [9] może korzystnie wpływać na właściwości elektrochemiczne [10].

W moich badaniach nad stopami La_2Ni_7 zajmowałem się ustaleniem optymalnej zawartości Mg w stopach $\text{La}_{2-x}\text{Mg}_x\text{Ni}_7$, a następnie nad określeniem wpływu domieszek Gd i Co na właściwości elektrochemiczne i elektronowe stopu $\text{La}_{1.5}\text{Mg}_{0.5}\text{Ni}_7$. Część obliczeniowa prac skupiała się na strukturalnych aspektach rozważanych stopów (określenie stabilności faz i preferowanych pozycji domieszek) oraz na analizie ich pasma walenicyjnego (wyznaczenie gęstości stanów elektronowych oraz widm fotoemisyjnych XPS). Wykonywanym przeze mnie obliczeniom DFT towarzyszyły wysiłki grup eksperymentalnych obejmujące syntezę próbek oraz pomiary interesujących właściwości fizycznych, takich jak stabilność cykliczna czy pojemność wyładowcza.

Drugą klasą materiałów, które modelowałem z wykorzystaniem metod DFT, są związki magnetyczne zawierające uran. Z uranem kojarzone są głównie zastosowania izotopu ^{235}U w reaktorach jądrowych oraz broni jądrowej. Zubożony uran, zawierający poniżej 0.3% izotopu ^{235}U , wykorzystywany jest głównie w specjalnych rozwiązaniach wymagających materiałów o najwyższej gęstości, która dla czystego uranu wynosi 19.1 g cm^{-3} . Szkodliwość zubożonego uranu wynikająca z jego promieniotwórczości jest zanedbywalna na tle wyjątkowo silnej toksyczności (chemicznej). Stąd uran i

jego związki nie są powszechnie stosowane, a prace nad nimi mają głównie charakter badań podstawowych. Związki uranu charakteryzują się natomiast wyjątkowymi właściwościami fizykochemicznymi zawdzięczanymi między innymi obecności elektronów na otwartej powłoce $5f$ [11, 12]. Szczególnie intensywnie badane są ich właściwości magnetyczne [13, 14] i nadprzewodzące [15]. Do wyjątkowej klasy należą związki wykazujące współlistnienie ferromagnetyzmu i nadprzewodnictwa UGe_2 , $URhGe$, $UCoGe$ oraz UIr [P6, 16, 17]. Jeszcze jednym związkiem uranu, na który warto zwrócić uwagę, jest URu_2Si_2 stanowiący poligon doświadczalny fizyków ciała stałego starających się od ponad 30 lat wyjaśnić obserwowane w temperaturze 17.5 K przejście fazowe do stanu tzw. ukrytego porządku (hidden order) [18]. Niniejsze opracowanie obejmuje badania nad właściwościami magnetycznymi i strukturalnymi związków uranu: UNi_xSb_2 , $UCuSb_2$ oraz URu_2Si_2 . Wyniki zostaną omówione w dalszej części pracy.

Trzecią klasą materiałów, które modelowałem z wykorzystaniem metod DFT, są związki żelaza niezawierające pierwiastków ziem rzadkich rozważane jako kandydaci na magnesy trwałe. Twarde materiały magnetyczne znajdują zastosowanie między innymi w procesie wytwarzania i przetwarzania energii elektrycznej. Wykorzystuje się je w generatorach elektrowni wiatrowych oraz silnikach elektrycznych – począwszy od miniaturowych rozwiązań w dyskach twardych komputerów, po gigantyczne silniki przemysłowe. Natomiast pojedyncza turbina wiatrowa może zawierać do ośmiu ton materiału magnetycznego. Warto w tym miejscu zwrócić uwagę iż silniki elektryczne coraz częściej używane są jako napędy pojazdów hybrydowych i elektrycznych.

Obecnie najczęściej stosowanymi materiałami twardymi magnetycznie są stopy alnico, heksagonalne ferryty oraz stopy neodym-żelazo-bor (Nd-Fe-B) zawierające pierwiastek ziem rzadkich – neodym. Pierwiastki ziem rzadkich obejmują głównie lantanowce, w skład których, poza neodymem, wchodzi np. cer, samar i gadolin. Wydobycie metali ziem rzadkich zostało w ostatnich latach zdominowane przez Chiny, skąd w 2009 roku pochodziło 94% światowej produkcji [19]. Wynikające z takiej sytuacji ekonomicznej wysokie i zmienne ceny omawianych metali stymulują poszukiwania magnesów trwałych niezawierających pierwiastków ziem rzadkich [20–24].

W 2007 roku światowy rynek magnesów trwałych oszacowany został na około 8 miliardów dolarów amerykańskich, a tempo jego wzrostu na około 12% rocznie [21]. Szacuje się, iż w samym sektorze przemysłowym USA poprawa wydajności silników elektrycznych opartych o magnesy trwałe o 1% spowodowałaby oszczędności rzędu setek

milionów dolarów i redukcję emisji CO₂ o prawie 2.2 miliona ton ekwiwalentu dwutlenku węgla [21]. Działania badawcze koncentrujące się na znalezieniu zamienników dla obecnie stosowanych magnesów trwałych wnoszą istotny wkład do poprawy wydajności energetycznej i ochrony środowiska na całym świecie.

W niniejszym opracowaniu przedstawiam wyniki badań nad właściwościami związku L₁₀ FeNi oraz stopów Fe₅SiB₂ i Fe₅PB₂. Prace nad materiałami na magnesy trwałe prowadziłem w ramach projektów *Rare Earth Free Permanent Magnets* (REFREEPERMAG) oraz *Influence of chemical disorder on the properties of selected rare-earth free permanent magnets* (CoFe-B). W pierwszym projekcie zatrudniony byłem na Uniwersytecie w Uppsali na stanowisku badacza (postdoctoral researcher). Drugi realizowałem jako kierownik projektu w Instytucie Fizyki Molekularnej PAN w Poznaniu.

Projekt REFREEPERMAG finansowany z funduszy 7 Programu Ramowego Unii Europejskiej, był zgłoszony jako odpowiedź na temat zamawiany przez Komisję Europejską *NMP.2011.2.2-4 Novel materials for replacement of critical materials (platinum group metals and rare earths)* w ramach kategorii *Innowacyjne materiały do zaawansowanych zastosowań*. Celem projektu było uzyskanie materiałów pozwalające zastąpić powszechnie stosowane magnesy neodymowe i samarowe (zawierające pierwiastki ziem rzadkich) materiałami tańszymi o wystarczających właściwościach. Powyższy cel był podyktowany wielokrotnym wzrostem cen rud samaru i neodymu, który nastąpił na przełomie 2010 i 2011 roku [25]. W ramach projektu badałem teoretyczne możliwości podniesienia parametru stałej anizotropii magnetokrystalicznej poprzez: (i) wprowadzenie do materiału wyjściowego nieporządku chemicznego, (ii) domieszkowanie pierwiastkami z grupy metali przejściowych 5*d* oraz (iii) modyfikacje strukturalne wywołane umieszczeniem atomów boru i węgla w pozycjach międzywęzłowych stopów żelaza i kobaltu. Wyniki dotyczące struktur z domieszkami międzywęzłowymi C, B i N [P18, P19] (zawierające również część eksperymentalną) zostały uznane przez kierownika projektu REFREEPERMAG za jedno z trzech najważniejszych osiągnięć projektu. Pozostałymi dwoma głównymi osiągnięciami projektu było uruchomienie silnika elektrycznego opartego na materiale magnetycznym MnBi oraz opracowanie pierwszych magnesów trwałych o strukturze nano- i mikrodrutów (microwires) [26].

Doświadczenia zdobyte w Uppsali wykorzystuję w ramach kierowanego przeze mnie projektu CoFe-B, który realizuję we współpracy z badaczami ze Szwecji. Projekt CoFe-B uzyskał finansowanie Fundacji na rzecz Nauki Polskiej w ramach Programu HOMING.

W ramach projektu modelowałem głównie materiały na bazie stopów żelazo-kobalt-bor. Wynikiem przeprowadzonych obliczeń są wartości parametrów technicznych dla twar-
dych materiałów magnetycznych: namagnesowanie, temperatura Curie oraz energia ani-
zotropii magnetokrystalicznej. Obliczenia wykonane dla pełnych zakresów stężeń oraz
szerokiego zbioru domieszek pozwoliły przewidzieć optymalne skład, które w kolejnym
kroku zostały uzyskane eksperymentalnie i scharakteryzowane strukturalnie i magnetycz-
nie. Etap doświadczalny pozwolił na weryfikację przewidywań teoretycznych oraz okre-
ślenie wpływu mikrostruktury na własności próbek.

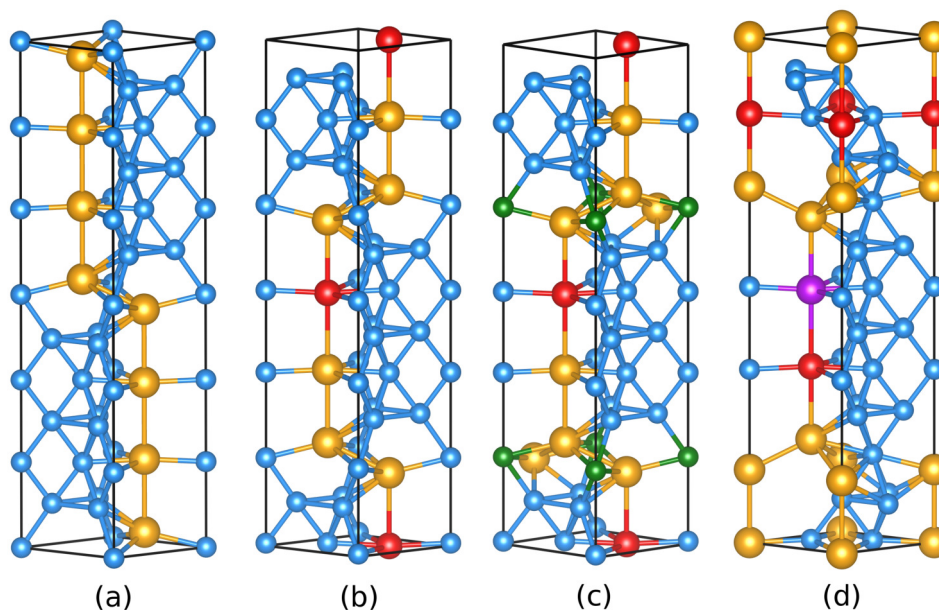
W tej pracy skupiam się na modelowaniu i modelach, choć moje badania są mocno
związane z eksperymentem i u swych podstaw dotyczą realnych materiałów. Cztery z
ośmiu publikacji z dyskutowanego cyklu, poza wynikami teoretycznymi, zawierają rezul-
taty badań eksperymentalnych (syntezy i pomiarów właściwości fizycznych). Pozostałe
cztery prace, choć czysto obliczeniowe, są silnie motywowane pracami eksperymental-
nymi oraz ściśle odnoszą się do wyników pomiarów.

Metody badawcze, teoretyczne modele materiałów, obliczane wielkości fizyczne

Szeroko rozumiane modelowanie materiałów obejmuje skale makro, mikro oraz ato-
mową. Jednym z typów modelowania w skali atomowej są obliczenia z pierwszych za-
sad w ramach teorii funkcjonału gęstości (DFT). W przedstawianej pracy modelowałem
materiały magnetyczne z wykorzystaniem DFT. Obliczenia DFT pozwalały mi zarówno
wyjaśniać obserwowane właściwości materiałów, jak i projektować nowe materiały o po-
żądanych parametrach.

Prowadząc badania, poruszam się w ramach ścisłych związków pomiędzy realnymi
materiałami, ich modelami teoretycznymi oraz metodami zastosowanymi do wykonania
obliczeń. W przypadku badań teoretycznych istnieje ryzyko pomylenia przedmiotu badań
z modelem. Powyżej starałem się wyjaśnić problematykę związaną z samymi materia-
łami, motywacje oraz cele badań, poniżej natomiast skupię się na modelach materiałów
oraz wykorzystywanych metodach teoretycznych. Model w podejściu teoretycznym jest
tym, czym próbka w praktyce eksperymentalnej. Warto w tym miejscu dokonać rozróż-
nienia pomiędzy samym modelem a jego właściwościami, które określa się, wykonując
odpowiednie obliczenia wielkości fizycznych.

W modelu DFT materiału magnetycznego można wyróżnić trzy *warstwy*, którymi
są struktura krystaliczna, struktura elektronowa oraz struktura magnetyczna. Na pozio-
mie struktury krystalicznej, materiały modeluje się na podstawie komórek elementarnych



Rysunek 1: Modele struktur krystalicznych (a) La_2Ni_7 ; (b) $\text{La}_{1.5}\text{Mg}_{0.5}\text{Ni}_7$; (c) $\text{La}_{1.5}\text{Mg}_{0.5}\text{Ni}_{6.5}\text{Co}_{0.5}$; (d) $\text{La}_{1.25}\text{Gd}_{0.25}\text{Mg}_{0.5}\text{Ni}_7$. Wszystkie modele w strukturze typu Ce_2Ni_7 . Różne pierwiastki oznaczone są różnymi kolorami: La – żółty, Ni – niebieski, Co – zielony, Gd – purpurowy. Rysunek pochodzi z pracy [H2].

z okresowymi warunkami brzegowymi. Aby opisać strukturę krystaliczną, definiuje się sieć przestrzenną oraz bazę określając (i) grupę przestrzenną, (ii) parametry sieciowe oraz (iii) pozycje nierównoważnych atomów. Większość struktur rozważanych w niniejszej pracy należy albo do tetragonalnego układu krystalograficznego ($c \neq a$, $\alpha = 90^\circ$), albo do układu heksagonalnego ($c \neq a$, $\alpha = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$). Przykładowe modele struktur krystalicznych zaprezentowane są na Rys. 1. Większość omawianych w pracy struktur poddana została procesowi optymalizacji, tzn. ich parametry sieciowe oraz położenia atomów zostały zrelaksowane. Nieporządek chemiczny modelowałem wykorzystując trzy metody: (i) przybliżenie wirtualnego kryształu (virtual crystal approximation VCA) [27], (ii) przybliżenie potencjału koherentnego (coherent potential approximation CPA) [28] oraz (iii) metodę superkomórek nazywaną również metodą związku uporządkowanego [29].

Przybliżenie wirtualnego kryształu (VCA) stosowałem do badania pełnego zakresu stężeń pomiędzy parami pierwiastków Fe i Co, Si i P oraz S i P [H7]. VCA może być zastosowane w przypadku gdy dwa pierwiastki wchodzące w skład stopu sąsiadują w układzie okresowym. VCA imituje losowe obsadzenia dwóch rodzajów pierwiastków na węzłach sieci za pomocą wirtualnego atomu z uśrednioną wartością ładunku jądowego Z_{VCA} . W przypadku stopów Fe-Co jest to $Z_{VCA} = (1-x) \cdot Z_{Fe} + x \cdot Z_{Co} = 26 + x$, gdzie x to

stężenie Co. Proporcjonalnej zmianie podlega również liczba elektronów walencyjnych na węźle VCA.

Bardziej wyrafinowaną metodą modelowania stopów jest przybliżenie potencjału koherentnego (CPA), które, w odróżnieniu od VCA, pozwala na umieszczenie na jednym węźle dowolnych pierwiastków w liczbie większej lub równej dwa. W CPA każdy typ pierwiastków na danym węźle umieszczany jest w efektywnym uśrednionym otoczeniu, natomiast wynikowy stop opisany jest przez średnią ważoną różnych roztworów.

Trzecią metodą, którą wykorzystywałem do modelowania nieporządku chemicznego, jest metoda superkomórek [29], nazywana również metodą uporządkowanego związku (ordered compound) [27]. Polega ona na powieleniu komórki elementarnej niezbędną ilość razy, a następnie wymianie odpowiedniej ilości atomów w komórce na atomy nowego typu. Wprowadzenie domieszki łamie symetrię komórki elementarnej, a małe stężenia domieszek wymagają dużych superkomórek, co istotnie zwiększa czas obliczeń względem komórek bez nieporządku. Dodatkową wadą tego rozwiązania jest wprowadzenie sztucznego periodycznego uporządkowania pierwiastków formujących stop, co może prowadzić do niereprezentatywnych wyników. Sposobem na pokonanie tego ograniczenia jest rozwiązanie większej ilości modeli dla zadanego stężenia oraz uśrednienie wyników.

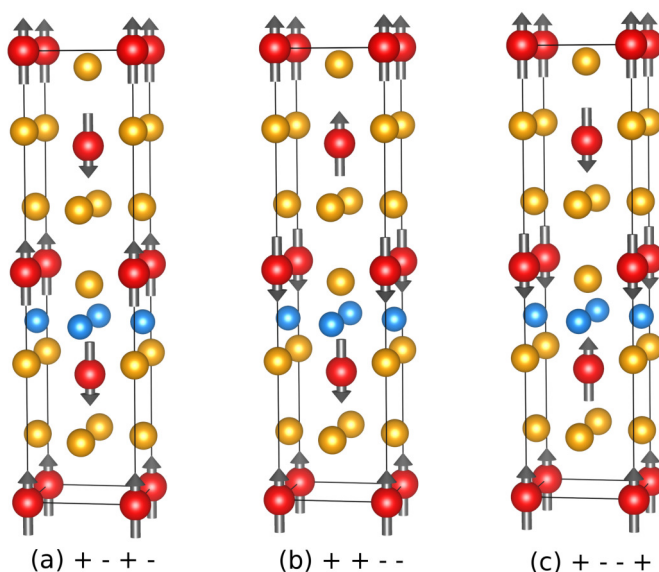
Opisane powyżej modele struktury krystalicznej są odpowiednikami próbek monokrystalicznych i nie uwzględniają elementów mikrostruktury takich jak wielofazowość czy obecność domen krystalicznych i amorficznych. Stąd, uzyskiwane przeze mnie wyniki mieszczą się w kategorii tzw. właściwości swoistych (intrinsic) – niezależnych od rozmiaru, kształtu i mikrostruktury próbki.

W dalszej kolejności krótko omówię kolejną warstwę w modelowaniu DFT materiału magnetycznego, jaką jest struktura elektronowa. Modelowanie na tym poziomie obejmuje wybór metody i jej parametrów. W związku ze specyfiką moich badań każdorazowo wybierałem niestosujące przybliżenia kształtu potencjału krystalicznego metody pełnopotencjałowe [2] charakteryzujące się najwyższą precyzją [30]. Spośród gotowych kodów obliczeniowych najczęściej wybierałem te z orbitalami bazy w postaci stowarzyszonych fal płaskich [31] lub zlokalizowanymi orbitalami typu atomowego [32] oraz metody wykorzystujące formalizm funkcji Greena [33]. Analiza porównawcza różnych metod obliczeniowych w ramach DFT wykazała, że nowoczesne kody zapewniają bardzo dobrą zgodność nawet pomiędzy bardzo odmiennymi implementacjami [30].

Zastosowanie DFT wymaga użycia przybliżenia potencjału korelacyjno-wymennego. W tym celu najczęściej stosowałem przybliżenie lokalnej gęstości LDA (local density approximation) w parametryzacji Perdew i Wanga (PW92) [3] oraz przybliżenie uogólnionego gradientu GGA (generalized gradient approximation) w parametryzacji Perdew-Burke-Ernzerhofa [4]. Niestety układy silnie skorelowane opisywane są w niedoskonały sposób poprzez przybliżenia typu lokalnego. Stąd, przede wszystkim do opisu układów *f*-elektronowych z uranem, stosowałem poprawki w postaci dodatkowego członu funkcjonału energii opisującego wewnątrzatomowe odpychanie typu Hubbarda *U* [34, 35] lub dodatkowy potencjał opisujący poprawki orbitalnej polaryzacji (OPC) [36, 37]. Uwzględnienie poprawek wpływa na kształt pasma walencyjnego w okolicy kilku eV od poziomu Fermiego, a stąd również na momenty magnetyczne.

Po strukturze krystalicznej i elektronowej ostatnią warstwą w modelowaniu DFT materiału magnetycznego jest struktura magnetyczna. Aby modelować aspekty magnetyczne, na poziomie definicji bazy zakłada się podział orbitali na dwa typy, ze względu na spin. Obliczone momenty magnetyczne oraz pozostałe właściwości magnetyczne, zależą od obsadzenia tych orbitali. Obliczenia warto rozpocząć od przewidywanej konfiguracji magnetycznej, która w toku obliczeń zostanie poddana procedurze usamozgodnienia. Rozszczepienie spinowe na danym węźle, definiowane jako różnica w obsadzeniach dwóch kanałów spinowych, jest jednym z parametrów dostępnych w ramach przygotowywania modelu. W przypadku najprostszych ferromagnetyków wystarczy na pojedynczym węźle ustawić niezerowe rozszczepienie spinowe. W przypadku bardziej skomplikowanych struktur magnetycznych i komórek elementarnych (ferrimagnetycznych lub antyferromagnetycznych), zarówno więcej węzłów wymaga ustawienia rozszczepienia, jak i większa jest liczba możliwych konfiguracji magnetycznych. Realizacja niektórych konfiguracji antyferromagnetycznych wymaga powrotu do etapu przygotowania struktury krystalicznej, redukcji grupy przestrzennej lub przygotowania superkomórki. Przykładowe struktury antyferromagnetyczne zaprezentowane są na Rys. 2.

W materiałach magnetycznych uporządkowane konfiguracje magnetyczne są stabilne do temperatury magnetycznego przejścia fazowego, powyżej której momenty magnetyczne rozporządkowują się, a stan taki określa się jako paramagnetyczny. W praktyce obliczeniowej stan paramagnetyczny można modelować wykorzystując moduł CPA, oryginalnie dedykowany do modelowania nieporządku chemicznego. Zakładając na pojedynczym węźle po 50% obsadzenia atomami z przeciwnym rozszczepieniem spino-



Rysunek 2: Trzy struktury antyferromagnetyczne $\text{UNi}_{0.5}\text{Sb}_2$ zrealizowane na podstawie proponowanego modelu superkomórki z niedoborem obsadzeń. Rozważane jednoosiowe konfiguracje antyferromagnetyczne to (a) $+ - + -$, (b) $+ + --$, and (c) $+ - - +$. Rysunek pochodzi z pracy [H3].

wym, można przygotować model typu Isinga o wypadkowym zerowym namagnesowaniu, jednak z dwoma typami przeciwnie ustawionych niezerowych momentów magnetycznych [H8]. W uzasadnionych przypadkach materiały w stanie paramagnetycznym modeluje się na podstawie modeli niemagnetycznych – zakładając tylko jeden typ gęstości elektronowej. Tego typu podejście przyczynia się do istotnego uproszczenia obliczeń i jest szczególnie korzystne w przypadku, gdy interesują nas głównie właściwości niemagnetyczne materiału [H1, H2].

Zamodelowanie struktur krystalicznej, elektronowej i magnetycznej pozwala w rezultacie na wykonanie obliczeń właściwości materiałów magnetycznych, które to właściwości mogą być przypisane do trzech kategorii ww. struktur. Do kategorii obliczonych właściwości strukturalnych zalicza się np. moduł objętościowy oraz zrelaksowane parametry struktury krystalicznej, tj. parametry sieciowe, pozycje atomowe oraz grupa przestrzenna. W ramach struktury elektronowej oblicza się strukturę pasmową, gęstości stanów elektronowych (DOS), trójwymiarowe gęstości ładunkowe, powierzchnie Fermiego czy widma fotoemisyjne XPS pasma walencyjnego. Do kategorii obliczonych właściwości związanych ze strukturą magnetyczną zalicza się spinowy moment magnetyczny oraz temperatura Curie. Wykonanie obliczeń z uwzględnieniem sprzężenia spin-orbita

pozwała również wyznaczyć orbitalny moment magnetyczny, energię anizotropii magnetycznej (MAE), stałe anizotropii oraz współczynniki magnetostrykcji.

Spośród prezentowanych wyników na szczególną uwagę zasługuje parametr MAE będący swoistą (intrinsic) właściwością materiałów magnetycznych określającą sprzężenie pomiędzy kierunkiem namagnesowania a wyróżnionym kierunkiem w sieci krystalograficznej. W dalszej kolejności MAE odpowiada za magnetyczną twardość materiału, określającą możliwość jego zastosowania jako magnesu trwałego. W najprostszym przypadku MAE wyznaczana jest jako różnica energii całkowitych układu obliczanych dla dwóch prostopadłych kierunków namagnesowania (osi kwantyzacji). Przeprowadzenie obliczeń dla większej liczby kierunków pozwala wyznaczyć stałe anizotropii K_1 , K_2 i K_3 (dla przypadku układu tetragonalnego). Ponadto, wykorzystując metody modelowania nieporządku chemicznego, możliwe jest obliczenie MAE dla stopów. Chociaż oczekuje się, iż przybliżenie wirtualnego atomu (VCA) pozwoli otrzymać odpowiedni jakościowy trend zmian MAE ze stężeniem Fe/Co, dokładne wartości MAE są zwykle zawyżone w porównaniu z eksperymentem o współczynnik między 2 a 4. Precyzyjniejsze wyniki MAE uzyskiwano w ramach CPA lub metody superkomórek [29, 38, 39].

W prezentowanej pracy stosowałem trzy kody obliczeniowe z pierwszych zasad: WIEN2k [31], FPLO [32] i SPRKKR [33]. W kodzie WIEN2k [31] zaimplementowana jest pełnopotencjałowa metoda linearyzowanych stowarzyszonych fal płaskich (full potential linearized augmented plane wave method FP-LAPW), a efekty relatywistyczne mogą zostać uwzględnione poprzez włączenie sprzężenia spin-orbita metodą wariacyjną. Kod FPLO pozwala na wykonanie w pełni relatywistycznych obliczeń elektronowej struktury pasmowej z wykorzystaniem metody full-potential local-orbital [32]. Szersze omówienie DFT i FPLO można znaleźć w rozdziale książki autorstwa prof. Eschriga [2]. Spośród kodów DFT, kod FPLO wyróżnia się wysoką wydajnością, jednocześnie zapewniając najdokładniejsze wyniki numeryczne [30]. Swoją wysoką precyzję kod FPLO zawdzięcza między innymi zastosowaniu metody pełnego potencjału i rozwinięcia stanów rozszerzonych (extended states) do postaci zlokalizowanych (typu atomowego) orbitali bazy [2, 32].

SPRKKR jest spinowo-spolaryzowanym relatywistycznym pakietem KKR pozwalającym obliczyć strukturę pasmową, opartym na formalizmie funkcji Greena, bazującym na teorii wielokrotnego rozpraszania (multiple scattering theory) [33]. Wspólną cechą trzech powyższych metod jest możliwość wykonywania obliczeń ze sprzężeniem spin-orbita

(full relativistic) pozwalających na wyznaczenie MAE. Aktualna wersja kodu FPLO, pozwalająca wykonywać obliczenia ze sprzężeniem spin-orbita, nie pozwala niestety na jednoczesne zastosowanie CPA. Obliczenia CPA były więc wykonywane przy użyciu pakietu SPRKKR [33] lub bez sprzężenia spin-orbita.

Wyniki

Osiem publikacji wchodzących w skład omawianego cyklu można podzielić na trzy grupy według stawianych celów naukowych. Prace [H1, H2] omawiają wpływ domieszek na właściwości stopów opartych o La_2Ni_7 , prace [H3–H5] zajmują się teoretyczną analizą związków uranu (UNi_xSb_2 , UCuSb_2 , URu_2Si_2), natomiast prace [H6–H8] dotyczą związków żelaza rozważanych jako kandydaci na magnesy trwałe niezawierające pierwiastków ziem rzadkich. W poniższym opracowaniu, omawiającym pokrótce każdą pozycję z cyklu, będę starał się zaprezentować różnorodność uzyskiwanych wyników, a przede wszystkim zwrócę uwagę na nowatorskie aspekty każdej publikacji. Równocześnie zaprezentuję uzyskane rezultaty w ramach trójwarstwowego schematu struktur, który starałem się wcześniej naszkicować (struktury krystaliczna, elektronowa i magnetyczna). Prezentując wyniki z prac [H1, H2] skupię się na strukturze krystalicznej, następnie omawiając prace [H3–H5] skoncentruję się na strukturze elektronowej, aby przechodząc do prac [H6–H8] omówić wyniki związane głównie ze strukturą magnetyczną, ze szczególnym uwzględnieniem energii anizotropii magnetokrystalicznej (MAE).

Badania wpływu domieszek na właściwości stopów opartych o La_2Ni_7

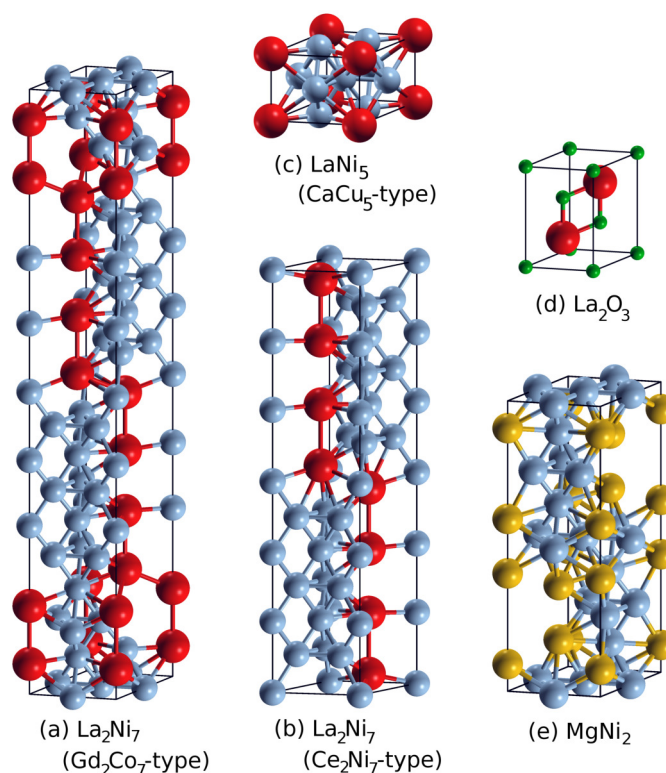
- [H1] M. Werwiński, A. Szajek, A. Marczyńska, L. Smardz, M. Nowak i M. Jurczyk, “Effect of substitution La by Mg on electrochemical and electronic properties in $\text{La}_{2-x}\text{Mg}_x\text{Ni}_7$ alloys: a combined experimental and ab initio studies”, *J. Alloys Compd.* **763**, 951 (2018).

W pracach [H1] i [H2] badałem wpływ domieszek Mg, Co, Gd i Cu na właściwości elektrochemiczne stopów opartych o La_2Ni_7 . Powyższe materiały rozważaliśmy ze współpracownikami jako kandydatów na elektrody następnej generacji do akumulatorów niklowo-metalowo-wodorkowych. Podstawowe aspekty związane z tematyką materiałów na elektrody omówiłem we wstępnej części tego opracowania. Prace [H1] i [H2] obejmują wyniki badań zarówno teoretycznych, jak i eksperymentalnych. Poniżej przedstawię podstawowe właściwości rozważanych materiałów, a następnie zaprezentuję najciekawsze rezultaty obliczeń za które byłem osobiście odpowiedzialny.

Najpowszechniejszymi fazami wielofazowych stopów na bazie La-Mg-Ni są $(\text{La,Mg})\text{Ni}_3$, $(\text{La,Mg})_2\text{Ni}_7$ oraz $(\text{La,Mg})_5\text{Ni}_{19}$ [40, 41]. Każda z faz składa się z podjednostek $[\text{A}_2\text{B}_4]$ i $[\text{AB}_5]$ ułożonych naprzemiennie wzdłuż osi c [42]. Fazy typu $(\text{La,Mg})_2\text{Ni}_7$ krystalizują w dwóch strukturach: z symetrią typu rombowego (Gd_2Co_7) oraz typu heksagonalnego (Ce_2Ni_7). Heksagonalna faza La_2Ni_7 wykazuje antyferromagnetyczne przejście fazowe w temperaturze $T_N = 51 \text{ K}$ [43]. Ponieważ docelowo rozważane materiały mają pracować w temperaturze pokojowej, obliczenia dla stopów $(\text{La,Mg})_2\text{Ni}_7$ przeprowadzone były dla fazy paramagnetycznej (nie uwzględniały konfiguracji antyferromagnetycznej) [H1, H2]. Wyjątkiem są obliczenia dla stopów La_2Ni_7 z Gd, które ze względu na magnetyczną naturę domieszek Gd przeprowadzone były z uwzględnieniem polaryzacji spinowej. Analiza strukturalna wykazała, że badane przez nas próbki La_2Ni_7 mają charakter wielofazowy i zawierają głównie fazy $(\text{La,Mg})_2\text{Ni}_7$ typu Ce_2Ni_7 oraz Gd_2Co_7 , z niewielkimi dodatkami faz LaNi_5 oraz La_2O_3 [H1].

Analiza z pierwszych zasad miała na celu zbadanie stabilności energetycznej fazy $\text{La}_{2-x}\text{Mg}_x\text{Ni}_7$ oraz wyznaczenie pasma walencyjnego faz $\text{La}_{1.5}\text{Mg}_{0.5}\text{Ni}_7$. Obliczenia wykonane w pracy [H1] koncentrują się na czterech składach, mianowicie: (i) La_2Ni_7 (typu Ce_2Ni_7), (ii) $\text{La}_{1.5}\text{Mg}_{0.5}\text{Ni}_7$ (typu Ce_2Ni_7), (iii) La_2Ni_7 (typu Gd_2Co_7) oraz (iv) $\text{La}_{1.5}\text{Mg}_{0.5}\text{Ni}_7$ (typu Gd_2Co_7). Wobec braku danych eksperymentalnych pozycji atomowych dla fazy La_2Ni_7 o strukturze typu Gd_2Co_7 , w pierwszej kolejności wykonałem optymalizację tych pozycji, otrzymując w ten sposób pełny model struktury krystalicznej. Zarówno dla fazy La_2Ni_7 , jak i dla $\text{La}_{1.5}\text{Mg}_{0.5}\text{Ni}_7$ zidentyfikowałem struktury typu Gd_2Co_7 jako nieco bardziej stabilne niż typu Ce_2Ni_7 . Obliczenia dla różnych konfiguracji wykonane dla układów domieszkowanych wykazały, że atomy Mg preferują pozycje $\text{La } 4f_1$ dla fazy $\text{La}_{1.5}\text{Mg}_{0.5}\text{Ni}_7$ typu Ce_2Ni_7 oraz pozycje $\text{La } 6c_2$ dla fazy $\text{La}_{1.5}\text{Mg}_{0.5}\text{Ni}_7$ typu Gd_2Co_7 . Następnie przygotowałem zbiór modeli struktur krystalicznych, potencjalnie obecnych w wielofazowych próbkach $(\text{La,Mg})_2\text{Ni}_7$, patrz Rys. 3, w celu określenia najbardziej prawdopodobnych wkładów do zmierzonych widm XPS. Wniosuję, iż obserwowane w eksperymencie zwięźenie pasma walencyjnego $\text{La}_{1.5}\text{Mg}_{0.5}\text{Ni}_7$ w stosunku do pasma La_2Ni_7 jest spowodowane obecnością fazy tlenku lantanu La_2O_3 . Omawiana praca zawiera również obszerną analizę pasma walencyjnego. Podsumowując, najważniejsze wyniki obliczeń z pracy [H1] to:

(i) uzyskanie pełnej informacji na temat struktury krystalicznej fazy La_2Ni_7 typu Gd_2Co_7 ,



Rysunek 3: Struktury krystaliczne kilku układów związanych z rozważanymi fazami $(\text{La,Mg})_2\text{Ni}_7$: (a) La_2Ni_7 w strukturze typu Gd_2Co_7 ; (b) La_2Ni_7 w strukturze typu Ce_2Ni_7 ; (c) LaNi_5 w strukturze typu CaCu_5 ; (d) La_2O_3 ; (e) MgNi_2 (C36). Różne pierwiastki oznaczone są różnymi kolorami: La – czerwony, Ni – niebieski, O – zielony, Mg – żółty. Rysunek pochodzi z pracy [H1].

(ii) określenie stabilności faz oraz preferowanych pozycji domieszek Mg dla stopów $(\text{La,Mg})_2\text{Ni}_7$,

(iii) analiza siedmiu składów pozwalająca na określenie ich wkładów do widma XPS stopów $(\text{La,Mg})_2\text{Ni}_7$.

[H2] M. Werwiński, A. Szajek, A. Marczyńska, L. Smardz, M. Nowak i M. Jurczyk, “Effect of Gd and Co content on electrochemical and electronic properties of $\text{La}_{1.5}\text{Mg}_{0.5}\text{Ni}_7$ alloys: A combined experimental and first-principles study”, *J. Alloys Compd.* **773**, 131 (2019).

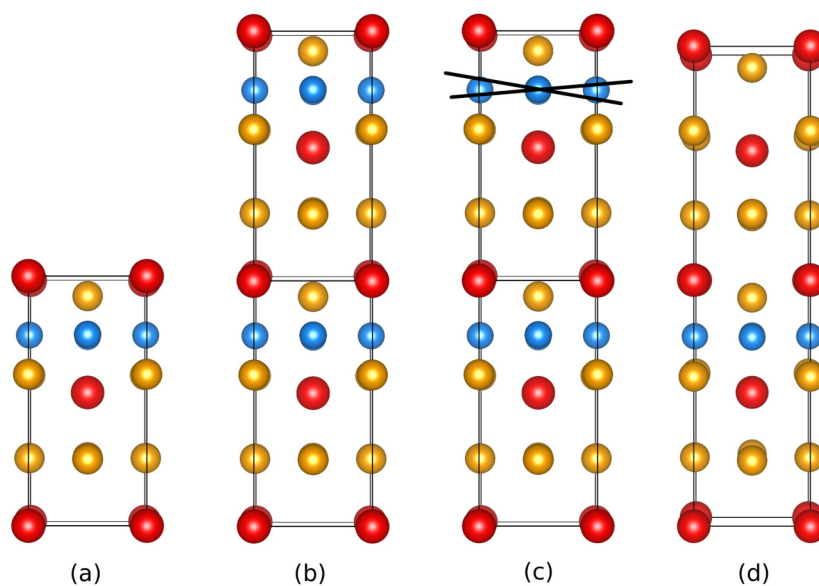
W omówionej właśnie pracy [H1] ustaliliśmy, że optymalny skład spośród badanych stopów posiada trójskładnikowy stop $\text{La}_{1.5}\text{Mg}_{0.5}\text{Ni}_7$. W kolejnej pracy [H2] kontynuowaliśmy badania i rozważaliśmy, jak na właściwości elektrochemiczne i elektro- nowe wskazanego stopu $\text{La}_{1.5}\text{Mg}_{0.5}\text{Ni}_7$ wpływa podstawienia La przez Gd oraz podsta-

wienie Ni przez Co. Rysunek 1 prezentuje przygotowane w tym celu modele struktur krystalicznych La_2Ni_7 , $\text{La}_{1.5}\text{Mg}_{0.5}\text{Ni}_7$, $\text{La}_{1.5}\text{Mg}_{0.5}\text{Ni}_{6.5}\text{Co}_{0.5}$ oraz $\text{La}_{1.25}\text{Gd}_{0.25}\text{Mg}_{0.5}\text{Ni}_7$ (wszystkie modele w strukturze typu Ce_2Ni_7). Podobnie jak w poprzednim przypadku, praca [H2] składa się z części eksperymentalnej i obliczeniowej. Eksperymentalnie otrzymano dwie serie stopów: $\text{La}_{1.5-x}\text{Gd}_x\text{Mg}_{0.5}\text{Ni}_7$ ($x = 0.0, 0.25, 1.0$) i $\text{La}_{1.5}\text{Mg}_{0.5}\text{Ni}_{7-y}\text{Co}_y$ ($y = 0.0, 0.5, 1.5$). Pomiary techniką dyfrakcji rentgenowskiej XRD potwierdziły wielofazowy charakter próbek. Najbardziej obiecujące właściwości elektrochemiczne zidentyfikowano eksperymentalnie dla elektrod wykonanych ze stopów $\text{La}_{1.25}\text{Gd}_{0.25}\text{Mg}_{0.5}\text{Ni}_7$ i $\text{La}_{1.5}\text{Mg}_{0.5}\text{Ni}_{6.5}\text{Co}_{0.5}$. Te dwa optymalne składy stanowiły następnie przedmiot pomiarów rentgenowskiej spektroskopii fotoelektronowej (XPS), a zmierzone widma XPS pasma walencyjnego były interpretowane na podstawie widm obliczonych z pierwszych zasad. Stwierdzono, iż pasmo walencyjne $\text{La}_{1.25}\text{Gd}_{0.25}\text{Mg}_{0.5}\text{Ni}_7$ zdominowane jest przez wkład od elektronów Ni $3d$, natomiast około -4.0 eV obserwowany jest wkład od elektronów Gd $4f$. Dokładniejsza analiza obliczonych pasm walencyjnych rozważanych składów ujawnia w niektórych przypadkach obecność w okolicy poziomu Fermiego ostrego maksimum określonego jako osobliwość van Hove'a. Przeprowadzone pomocnicze obliczenia podstawiania atomów Ni atomami Cu (o liczbie atomowej wyższej o 1) pokazały, w jaki sposób ostrożne stopniowe wypełnianie struktury elektronowej może wpływać na wzajemną pozycję poziomu Fermiego względem położenia osobliwości van Hove'a, a w ten sposób na właściwości elektrochemiczne układów z podstawieniami. Podsumowując, najważniejsze wyniki obliczeń z pracy [H2] to:

(i) wyznaczenie teoretycznych widm fotoemisyjnych XPS pasma walencyjnego stopów La_2Ni_7 , $\text{La}_{1.5}\text{Mg}_{0.5}\text{Ni}_7$, $\text{La}_{1.5}\text{Mg}_{0.5}\text{Ni}_{6.5}\text{Co}_{0.5}$ oraz $\text{La}_{1.25}\text{Gd}_{0.25}\text{Mg}_{0.5}\text{Ni}_7$, jak również

(ii) analiza wpływu domieszek na gęstości stanów elektronowych (DOS) w okolicy poziomu Fermiego.

Materiały wodorkowe do zastosowań w akumulatorach niklowo-metalowo-wodorkowych badałem również w pracach [P1–P3] – niewchodzących w skład omawianego cyklu prac. Ponadto byłem promotorem pomocniczym pracy doktorskiej poświęconej tej tematyce. Wraz ze współpracownikami badałem również zachowanie anizotropii magnetokrystalicznej w izostrukturnym wobec La_2Ni_7 związku La_2Co_7 [P17], dla którego stwierdziliśmy, iż posiada on anizotropię jednoosiową z



Rysunek 4: Cztery etapy przygotowywania modelu superkomórki z niedoborem obsadzenia, na przykładzie struktury krystalicznej $\text{UNi}_{0.5}\text{Sb}_2$. Przyjęto następującą konwencję kolorów: czerwony – atomy U, niebieski – atomy Ni, pomarańczowy – atomy Sb. Rysunek pochodzi z pracy [H3].

wysoką stałą anizotropii magnetycznej K_1 wynoszącą ponad 2 MJ m^{-3} .

Badania nad związkami uranu

[H3] M. Werwiński i A. Szajek, “Occupation deficiency in layered structures of UNi_xSb_2 ($0 \leq x \leq 1$) studied by density functional theory supercell calculations”, *Comput. Mater. Sci.* **134**, 166 (2017).

Wspólnym celem prac [H3–H5], poświęconych związkom uranu UNi_xSb_2 , UCuSb_2 oraz URu_2Si_2 , było ustalenie wymaganych poziomów przybliżeń opisu f -elektronów pozwalających na przewidywanie ich właściwości magnetycznych. W odróżnieniu od dwóch wcześniej omówionych publikacji, prace [H3–H5] nie obejmują badań eksperymentalnych, jakkolwiek ściśle się do nich odnoszą.

Omówienie materiałów uranowych rozpoczne od pracy [H3] poświęconej układom z deficytem obsadzenia: UNi_xSb_2 , gdzie $x = 1, 2/3, 1/2, 1/3, 0$. Komórka elementarna UNiSb_2 , patrz Rys. 4(a), o symetrii tetragonalnej wykazuje budowę warstwową, przy czym atomy Ni występują w formie jednorodnych warstw. Dla izostrukturalnego układu UCu_xSb_2 , Ringe i Ibers [44] wykazali eksperymentalnie, że parametr sieciowy c zależy liniowo od stężenia Cu. Identyfikacyjny efekt dla Ni zaobserwowaliśmy po zestawieniu do-

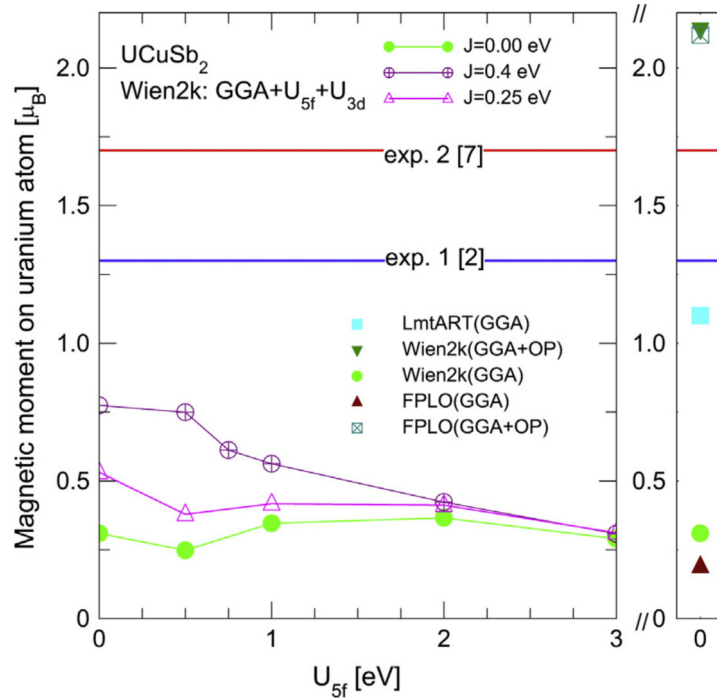
stępnych wyników pomiarów dla faz UNi_xSb_2 [H3]. Moim celem było przygotowanie modeli strukturalnych dla układów z niepełną obsadą Ni oraz próba wyjaśnienia liniowej zależności parametru sieciowego od stężenia Ni. Problem modelowania struktur warstwowych z niedoborem obsadzenia rozwiązałem za pomocą opracowanej przeze mnie metody opartej na superkomórkach, którą można podsumować w czterech krokach: (a) zacznij od w pełni obsadzonej pojedynczej komórki, (b) powiel ją wzdłuż kierunku z, (c) usuń odpowiednią ilość warstw atomowych, (d) zoptymalizuj uzyskaną strukturę krystaliczną, patrz Rys. 4. Potwierdzeniem użyteczności opracowanej metody jest fakt, iż przygotowane przy jej pomocy modele posiadają identyczną liniową zależność $c(x)$ jak obserwowana w eksperymencie. Ponadto uwzględniając na poziomie struktury elektronowej poprawki orbitalnej polaryzacji [36, 37] otrzymałem zależność wartości momentów magnetycznych na atomach uranu od stężenia Ni bardzo dobrze odtwarzającą wyniki pomiarów. Dominujący wpływ na konfigurację magnetyczną $\text{UNi}_{0.5}\text{Sb}_2$ mają właśnie momenty magnetyczne na atomach uranu. Obserwujemy silne ferromagnetyczne sprzężenie tych momentów w warstwach uranu prostopadłych do osi z kryształu, natomiast między sobą warstwy sprzężone są antyferromagnetycznie. Spośród rozważanych jednoosiowych konfiguracji antyferromagnetycznych $(+ - + -, + + --, + - - +)$ związku $\text{UNi}_{0.5}\text{Sb}_2$ najniższą energię otrzymałem dla uporządkowania momentów typu $+ - + -$.

Podsumowując, najważniejsze wyniki obliczeń z pracy [H3] to:

- (i) opracowanie metody modelowania układów warstwowych z deficytem obsadzenia,
- (ii) wyznaczenie modelu struktury krystalicznej fazy $\text{UNi}_{0.5}\text{Sb}_2$,
- (iii) zamodelowanie liniowej zależności $c(x)$ dla układów UNi_xSb_2 ,
- (iv) ustalenie dla związku $\text{UNi}_{0.5}\text{Sb}_2$ podstawowej konfiguracji antyferromagnetycznej $+ - + -$ oraz
- (v) uzyskanie zgodnej z eksperymentem zależności wartości momentu magnetycznego na atomach uranu od stężenia na podstawie metody z poprawkami orbitalnej polaryzacji.

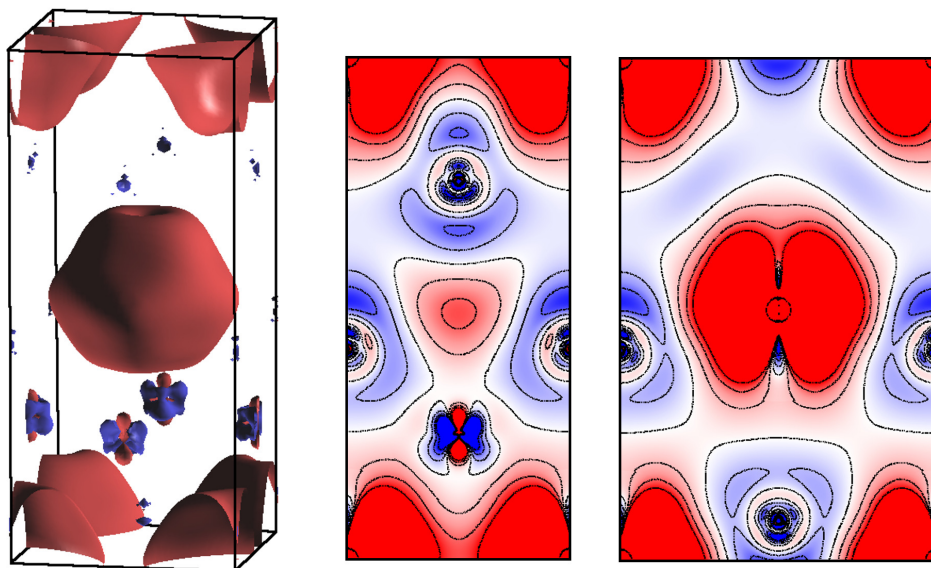
[H4] M. Werwiński, A. Szajek i J. A. Morkowski, "First principles calculations of electronic structure and magnetic properties of UCuSb_2 ", *Comput. Mater. Sci.* **81**, 402 (2014).

W pracy [H4] zaprezentowane zostały wyniki obliczeń dla związku UCuSb_2 . Jest on izostrukturalny wobec omówionego w poprzedniej pracy związku UNiSb_2 i podobnie jak UNiSb_2 może tworzyć związki z deficytem obsadzenia na pozycji metalu przejściowego.



Rysunek 5: Momenty magnetyczne dla $UCuSb_2$ obliczone w zależności od wartości parametru Hubbarda U_{5f} w ramach metody GGA + U oraz wyniki z metod GGA i GGA+OP. Eksperymentalne wartości momentów magnetycznych pochodzą z prac [46] i [47]. Rysunek pochodzi z pracy [H4].

Praca [H4] koncentruje się jednak na przypadku z pełną obsadą i jego właściwościach elektronowych i magnetycznych, nie angażując się w rozważania aspektów związanych ze strukturą krystaliczną. Z perspektywy właściwości magnetycznych istotną różnicą pomiędzy $UCuSb_2$ i $UNiSb_2$ jest fakt, iż $UCuSb_2$ jest ferromagnetykiem z temperaturą Curie pomiędzy 106 a 114 K [45–47] a nie antyferromagnetykiem jak $UNiSb_2$. Opis elektronów $5f$ w modelu $UCuSb_2$ został uzupełniony o dodatkowy człon funkcjonału energii uwzględniający wewnątrzatomowe odpychanie typu Hubbarda U [34] (metoda LDA + U / GGA + U) lub dodatkowy potencjał uwzględniający wpływ orbitalnej polaryzacji [36, 37]. Wyniki obliczeń całkowitego momentu magnetycznego zostały zestawione na Rys. 5. Widzimy, że obliczenia w ramach GGA + U dają znacznie zaniżone wyniki, natomiast zastosowanie poprawki na polaryzację orbitalną pozwala osiągnąć wartość momentu możliwie najbliższą eksperymentalnej, nie wymagając zarazem dodatkowych parametrów, jak metoda GGA + U. Rysunek 6 prezentuje gęstości spinowe dla $UCuSb_2$ wyznaczone z poprawkami na polaryzację orbitalną. Gęstości spinowe interpretuje się jako wkłady do spinowego momentu magnetycznego w przestrzeni rzeczywistej, na ry-



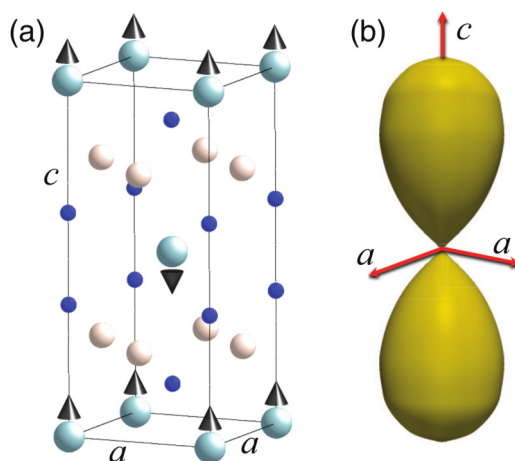
Rysunek 6: Gęstości spinowe dla UCuSb_2 wyznaczone w przybliżeniu GGA+OP. Widok izometryczny w granicach komórki elementarnej oraz przekroje. Kolory czerwony i niebieski oznaczają przeciwne kierunki polaryzacji spinowej. Przekroje komórki elementarnej w płaszczyznach 100 i 110. Rysunek na podstawie pracy [H4].

sunku przedstawione w granicach komórki elementarnej. Widoczne są zarówno różnice w wielkościach (średnicach), jak i intensywnościach gęstości spinowych pomiędzy różnymi pierwiastkami. Odpowiadają one rozmiarom orbitali oraz wartościom momentów magnetycznych. Ponadto małe momenty magnetyczne na atomach miedzi (kolor niebieski) mają kierunek przeciwny do momentów na uranie (kolor czerwony). Poza momentami magnetycznymi i gęstościami spinowymi wyliczyłem również powierzchnie Fermiego oraz gęstości stanów (DOS), z których w następnej kolejności zostały wyznaczone teoretyczne widma fotoemisyjne.

Podsumowując, najważniejsze wyniki z pracy obliczeniowej [H4] to:

- (i) określenie wpływu poprawek typu Hubbard (GGA + U) oraz orbitalnej polaryzacji na strukturę elektronową i właściwości magnetyczne UCuSb_2 oraz
- (ii) wyznaczenie teoretycznych widm fotoemisyjnych XPS pasma walencyjnego UCuSb_2 (patrz Rys. 1 w pracy [H4]).

[H5] M. Werwiński, J. Rusz, J. A. Mydosh i P. M. Oppeneer, “Exceptional Ising magnetic behavior of itinerant spin-polarized carriers in URu_2Si_2 ”, *Phys. Rev. B* **90**, 064430 (2014).



Rysunek 7: (a) Model struktury krystalicznej oraz (b) trójwymiarowy wykres wielkości całkowitego momentu magnetycznego na atom U obliczonego w funkcji kątów θ i ϕ dla związku URu_2Si_2 . Rysunek pochodzi z pracy [H5].

W pracy [H5] przedstawione zostały wyniki obliczeń z pierwszych zasad dla związku URu_2Si_2 . Natura przejścia fazowego zachodzącego w tym związku w temperaturze 17.5 K pozostaje od ponad trzydziestu lat zagadką [48, 49]. Ponieważ wieloletnie wysiłki nie doprowadziły do wyjaśnienia typu uporządkowania oraz przyczyny wystąpienia przejścia fazowego zyskało ono miano ukrytego porządku (hidden order). Obszerny przegląd badań związanych z zagadnieniem ukrytego porządku w URu_2Si_2 znajduje się na przykład w opracowaniu Mydosha i Oppeneera [50]. Natomiast obraz ukrytego porządku URu_2Si_2 z perspektywy teorii struktury elektronowej został zaprezentowany przez Oppeneera i wsp. [51].

W dyskusji nad zagadnieniem ukrytego porządku w URu_2Si_2 jednym z najważniejszych pytań jest, czy elektrony U $5f$ są zlokalizowane, czy zdelokalizowane. Obszerny rozdział w pracy Oppeneera i wsp. [51] prowadzi do wniosku, iż obraz struktury elektronowej można pogodzić z danymi eksperymentalnymi, jedynie opierając się na modelu zdelokalizowanych stanów $5f$. Pomiar oscylacji kwantowych [52, 53] zwróciły uwagę na fakt, iż ukrytemu porządkowi w URu_2Si_2 towarzyszy formowanie kwazicząstek z gigantyczną anizotropią typu Isinga. Podążając tym tropem w pracy [H5] wykonałem obliczenia momentu magnetycznego w zależności od kierunku w komórce elementarnej, w ramach obrazu zdelokalizowanych elektronów U $5f$. Wynik obliczeń zaprezentowany jest na Rys. 7(b). Obliczenia wykazały, że obraz elektronów zdelokalizowanych prowadzi w URu_2Si_2 do anizotropii momentu magnetycznego typu Isinga. Dowodzi to, że anizo-

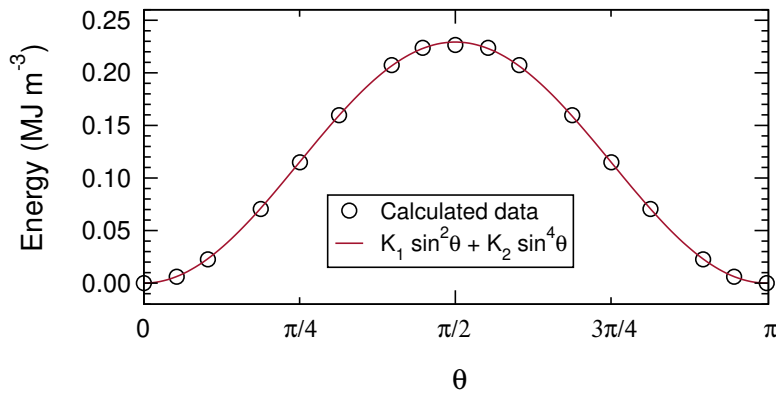
tropia typu Isinga w URu_2Si_2 nie wymaga modelu cząstek zlokalizowanych. Ponadto w pracy [H5] wykonałem obliczenia struktury pasmowej w wąskim otoczeniu poziomu Fermiego dla wybranych kierunków namagnesowania oraz zbadałem wpływ sprzężenia spin-orbita na uzyskiwane wyniki momentów magnetycznych. W pracy analizowaliśmy również uzyskane obrazy powierzchni Fermiego. Podsumowując, najważniejszym wynikiem z pracy obliczeniowej [H5] jest wykazanie, iż obraz zdelokalizowanych elektronów może prowadzić do anizotropii momentu magnetycznego typu Isinga.

Badania wybranych związków żelaza jako kandydatów na magnesy trwałe

[H6] M. Werwiński i W. Marciniak, “Ab initio study of magnetocrystalline anisotropy, magnetostriction, and Fermi surface of L1_0 FeNi (tetrataenite)”, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **50**, 495008 (2017).

Powszechnie stosowane materiały magnetycznie twarde o najlepszych właściwościach to magnesy neodymowe oraz samarowe. Obserwowany w 2011 r. gwałtowny wzrost cen metali ziem rzadkich stał się motywacją do poszukiwań nowych materiałów magnetycznych dorównujących tym wyżej wymienionym pod względem parametrów technicznych, lecz niezawierających drogich pierwiastków ziem rzadkich. Prace [H6–H8] omawiają wyniki badań nad nowymi materiałami na magnesy trwałe na bazie Fe. Parametrem dobroci magnesów trwałych jest twardość magnetyczna, która zależy od swoistej (intrinsic) właściwości materiałowej, którą jest energia anizotropii magnetycznej (MAE). Zagadnienia związane z wyznaczaniem wartości energii anizotropii stanowią trzon omawianych prac [H6–H8]. Praca [H6] poświęcona L1_0 FeNi ma charakter czysto teoretyczny, natomiast dwie kolejne prace [H7, H8], omawiające właściwości stopów Fe_5SiB_2 oraz Fe_5PB_2 , prezentują również wyniki empiryczne.

Faza L1_0 FeNi zbudowana jest z naprzemiennie ułożonych warstw Fe i Ni. Taka budowa prowadzi do wyróżnienia osi prostopadłej do płaszczyzny warstw. Jednocześnie w tym kierunku obserwuje się niewielki wzrost parametru sieciowego. Za tym, że L1_0 FeNi jest obiecującym kandydatem na magnesy trwałe, przemawiają m.in. wysokie namagnesowanie nasycenia (M_S) zbliżone do wartości dla magnesów neodymowych i wynoszące około 1.3 MA m^{-1} [54] oraz stała anizotropii magnetycznej $K_1 \sim 1.0 - 1.3 \text{ MJ m}^{-3}$ [55] prowadząca do stosunkowo wysokiej wartości pola koercji $H_c = 120 \text{ mT}$ [56]. Momenty magnetyczne na atomach Fe i Ni wynoszą odpowiednio $m_{Fe} \sim 2.5 \mu_B$ oraz $m_{Ni} \sim 0.7 \mu_B$ [54]. Natomiast dużo poniżej obiecującej wartości temperatury Curie, wy-



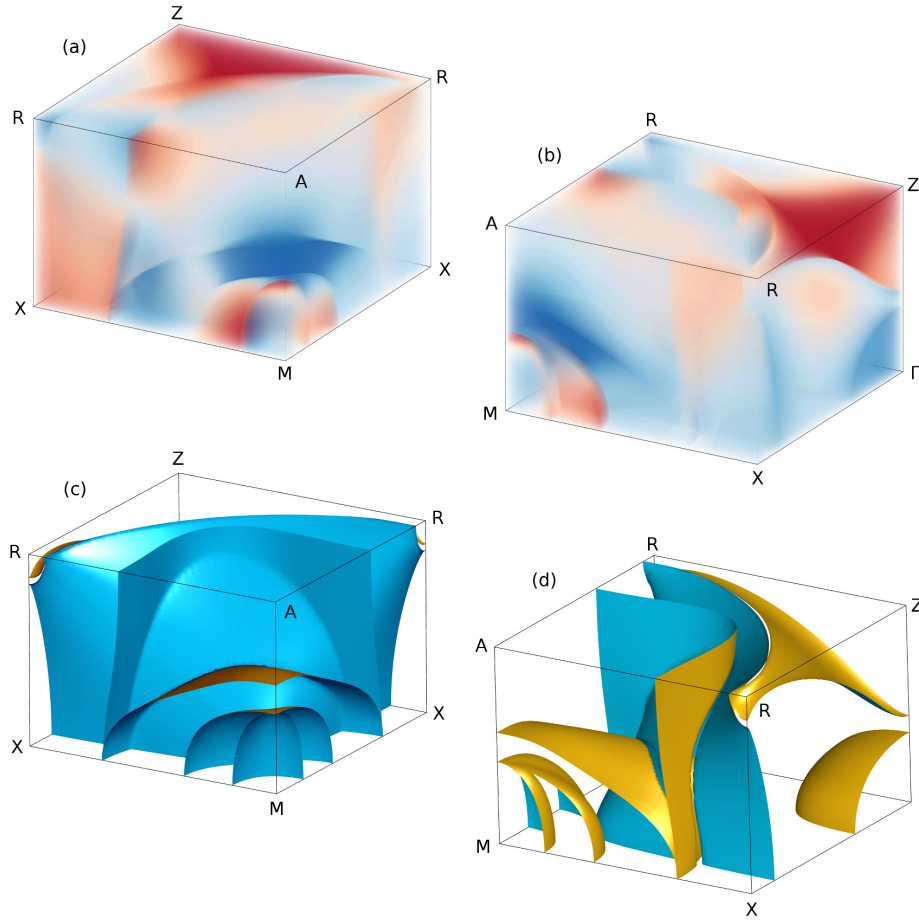
Rysunek 8: Energia jako funkcja kąta biegunowego θ pomiędzy kierunkiem namagnesowania a osią c dla $L1_0$ FeNi. $K_1 = 0.23 \text{ MJ m}^{-3}$, $K_2 = -2.0 \text{ kJ m}^{-3}$. Do obliczeń wykorzystywano wersję kodu FP-SPR-KKR z pełnym potencjałem. Rysunek pochodzi z pracy [H6].

noszącej około 550°C [57], znajduje się krytyczna temperatura formowania stanu uporządkowanego ($L1_0$) wynosząca około 320°C [58], powyżej której układ przechodzi do fazy nieuporządkowanej. Z perspektywy zastosowań poważną trudność stanowi wytworzenie w związku FeNi atomowego uporządkowania typu $L1_0$ [59, 60]. Jednak przełomową w tej kwestii może być praca z 2017 r. omawiająca nową metodę syntezy $L1_0$ FeNi w formie jednofazowego magnetycznego proszku polegającą na wprowadzeniu azotu i ekstrakcji topotaktycznej [61].

W pracy [H6] wykonałem optymalizację struktury fazy $L1_0$ FeNi, obliczyłem moduł objętościowy B_0 , współczynnik magnetostrykcji λ_{001} , stałe anizotropii magnetycznej K_1 , K_2 i K_3 , strukturę pasmową, powierzchnię Fermiego oraz zależność MAE od wektora falowego (k).

Obliczenia stałych anizotropii wymagają użycia metody pełnego potencjału. Rysunek 8 prezentuje w jaki sposób uzyskuje się stałe K_1 i K_2 poprzez dopasowanie ogólnym równaniem obliczonych punktów zależności energii od kierunku namagnesowania. Na szczególną uwagę zasługuje wyznaczenie stałej $K_3 \sim 110 \text{ J m}^{-3}$, którą po raz pierwszy w literaturze (dla jakiegokolwiek związku) obliczyłem, stosując metodę pełnego potencjału. Obliczenia wymagały wyjątkowej precyzji i dużych nakładów czasu obliczeniowego, ponieważ w tym przypadku stała K_3 jest jeszcze o trzy rzędy wielkości niższa od stałej K_1 .

Za najważniejsze osiągnięcie niniejszej pracy uważam opracowanie metody analizy energii anizotropii magnetokrystalicznej w zestawieniu z powierzchnią Fermiego, patrz Rys. 9. W analizie właściwości materiałów magnetycznych konwencjonalnie wkłady do energii anizotropii magnetokrystalicznej (MAE) przedstawiane są jako wartości obli-



Rysunek 9: (a), (b): Wkłady do MAE w zależności od wektora falowego \mathbf{k} dla fazy $L1_0$ FeNi wraz z odpowiadającą im (c), (d): powierzchnią Fermiego w widokach z dwóch perspektyw. Zaprezentowane wyniki ograniczone są do jednej ósmej części pełnej strefy Brillouina. Natężenie kolorów niebieskiego i czerwonego wskazuje wielkość ujemnych i dodatnich wartości MAE. Rysunek pochodzi z pracy [H6].

czone wzdłuż ścieżki punktów \mathbf{k} (wektorów falowych w przestrzeni odwrotnej). W pracy pokazaliśmy zarówno trójwymiarowy obraz wkładów do energii anizotropii $MAE(\mathbf{k})$, jak również zestawienie 3D $MAE(\mathbf{k})$ z powierzchnią Fermiego. Analiza wiążąca $MAE(\mathbf{k})$ z powierzchnią Fermiego daje istotne wskazówki, w jaki sposób metodami inżynierii powierzchni Fermiego wpływać na MAE, a przez to uzyskać wzrost twardości magnetycznej badanych materiałów. Po raz kolejny zastosowałem ww. metodę w pracy [H8] do analizy właściwości magnetycznych związku Fe_5PB_2 .

Podsumowując, najważniejszymi wynikami z pracy obliczeniowej [H6] są:

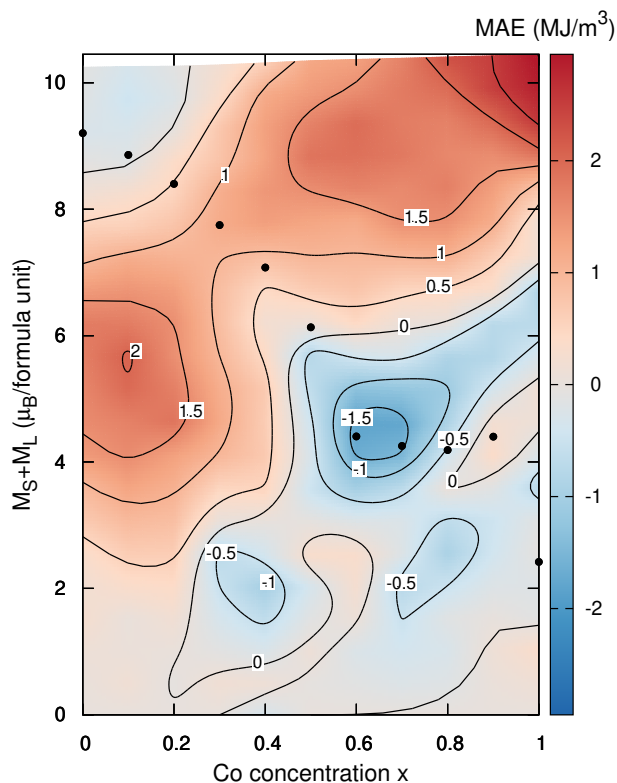
(i) obliczenie właściwości fizycznych fazy $L1_0$ FeNi: modułu objętościowego, współczynnika magnetostrykcji λ_{001} oraz stałych anizotropii magnetycznej K_1 , K_2 i K_3 oraz

(ii) ustanowienie relacji pomiędzy powierzchnią Fermiego a wkładami do anizotropii magnetokrystalicznej fazy $L1_0$ FeNi.

[H7] M. Werwiński, S. Kontos, K. Gunnarsson, P. Svedlindh, J. Cedervall, V. Höglín, M. Sahlberg, A. Edström, O. Eriksson i J. Rusz, “Magnetic properties of Fe_5SiB_2 and its alloys with P, S, and Co”, *Phys. Rev. B* **93**, 174412 (2016).

Strategia poszukiwania optymalnych składów magnesów trwałych niezawierających pierwiastków ziem rzadkich polega na rozpoczęciu od wyboru materiału bogatego w pierwiastki magnetyczne $3d$ (Mn, Fe, Co lub Ni). Warunkiem uzyskania wysokich wartości energii anizotropii magnetokrystalicznej MAE, parametru materiału istotnego z perspektywy jego zastosowań jako magnesów trwałych, jest występowanie w kryształach wyróżnionej osi, obecnej w układach tetragonalnych, heksagonalnych lub rombicznych. Rozpoczynając od spełniającej powyższe warunki struktury stechiometrycznej, takiej jak np. Fe_5SiB_2 , kolejnym krokiem w poszukiwaniu optymalnego składu jest zbadanie zależności MAE w funkcji liczby elektronów w układzie. Zmiana liczby elektronów może wywołać zarówno spadek, jak i wzrost wartości parametru MAE [P16, 62]. Dokładny wynik nie jest możliwy do przewidzenia na podstawie prostych rozważań i w celu stwierdzenia, w jaki sposób liczba elektronów wpływa na MAE, konieczne jest przeprowadzenie dokładnych obliczeń struktury elektronowej. W praktyce zmianę ilości elektronów w układzie uzyskuje się poprzez podstawienie nowego pierwiastka. Dla materiałów magnetycznych opartych na Fe najczęściej wykorzystuje się w tym celu pierwiastki magnetyczne, takie jak Mn, Co lub Ni. W przypadku Fe_5SiB_2 (oraz Fe_5PB_2) do wykonywania stopów wybrany został Co. Fe i Co to pierwiastki z 26 i 27 elektronami na atom, a pośrednie koncentracje Fe i Co prowadzą do pośredniej liczby elektronów, co w dalszej kolejności pozwala wpływać na wartość MAE.

Poza omawianymi pracami [H7] i [H8] jestem współautorem dwóch kolejnych artykułów poświęconych związkom Fe_5SiB_2 i Fe_5PB_2 [P13, P14]. Wszystkie cztery prace powstały we współpracy z badaczami z Uniwersytetu w Uppsali. W ostatnich latach w tematyce związków typu Fe_5XB_2 aktywne są również grupy badaczy ze Stanów Zjednoczonych, prace [63–65]. W pracy [H7] badałem stopy $\text{Fe}_5\text{Si}_{1-x}\text{P}_x\text{B}_2$, $\text{Fe}_5\text{P}_{1-x}\text{S}_x\text{B}_2$ oraz $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_5\text{SiB}_2$. W części eksperymentalnej wytworzono próbkę Fe_5SiB_2 , którą następnie scharakteryzowano strukturalnie i magnetycznie. Wykonana przeze mnie część teoretyczna obejmuje optymalizację struktur krystalicznych oraz wyznaczenie momentów magnetycznych dla faz Fe_5SiB_2 , Fe_5PB_2 , Co_5SiB_2 oraz hipotetycznej fazy Fe_5SB_2 .



Rysunek 10: Energia anizotropii magnetokrystalicznej (MAE) jako funkcja stężenia x i całkowitego momentu magnetycznego (M_S+M_L) dla $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_5\text{SiB}_2$. Nieporządek był modelowany za pomocą przybliżenia wirtualnego kryształu (VCA). Moment całkowity (M_S+M_L) był stabilizowany z wykorzystaniem metody ustalonego momentu spinowego (fixed spin moment (FSM)). Równowagowe momenty całkowite są oznaczone czarnymi kropkami. Rysunek pochodzi z pracy [H7].

Ponadto dla fazy Fe_5SiB_2 obliczyłem gęstości stanów elektronowych (DOS), strukturę pasmową oraz zależności MAE i momentu magnetycznego od objętości.

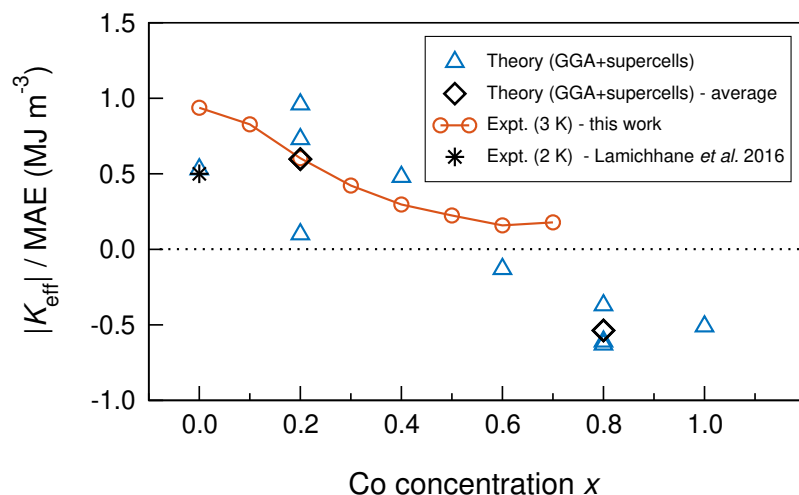
Za najważniejsze osiągnięcie opisane w publikacji [H7] uważam opracowanie metody pozwalającej na określanie optymalnych składów stopów do zastosowań jako magnesy trwałe na podstawie dwuwymiarowej mapy $\text{MAE}(x, m)$, patrz Rys. 10. Konwencjonalną metodę obliczania zależności MAE od stężenia pierwiastków wchodzących w skład stopu rozszerzyłem o równoczesne obliczanie zależności MAE od wartości ustalonego momentu magnetycznego m (fixed spin moment), tworząc w ten sposób dwuwymiarowe mapy $\text{MAE}(x, m)$. Wykorzystując to podejście, jestem w stanie zasugerować jakie dodatkowe domieszki powinny zostać dodane do stopów typu Fe-Co w celu podwyższenia wartości MAE. Dla stopów $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_5\text{SiB}_2$ optymalny skład wyznaczyłem jako $(\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3})_5\text{SiB}_2$ z domieszką Mo, W lub Re.

- [H8] M. Werwiński, A. Edström, J. Rusz, D. Hedlund, K. Gunnarsson, P. Svedlindh, J. Cedervall i M. Sahlberg, “Magnetocrystalline anisotropy of Fe_5PB_2 and its alloys with Co and 5d elements: A combined first-principles and experimental study”, *Phys. Rev. B* **98**, 214431 (2018).

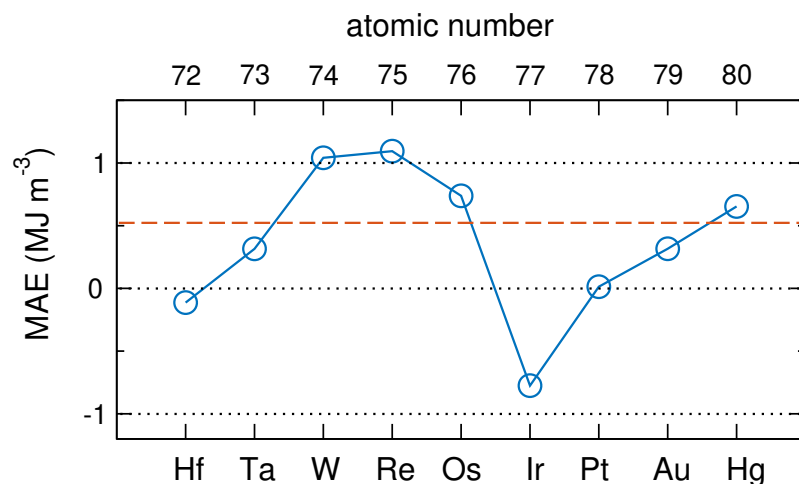
Praca [H8] kontynuuje tematykę stopów typu Fe_5XB_2 do zastosowań jako magnesy trwałe niezawierające pierwiastków ziem rzadkich i koncentruje się na związku Fe_5PB_2 i jego stopach z Co oraz pierwiastkami 5d. Praca [H8] składa się również z części eksperymentalnej i obliczeniowej. W części eksperymentalnej dla serii próbek $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_5\text{SiB}_2$ zmierzona została w temperaturze 3 K efektywna stała anizotropii $|K_{\text{eff}}|$, którą, mając w pamięci określone ograniczenia, można zestawiać z obliczonymi wartościami MAE. Wykonana przeze mnie część teoretyczna obejmuje (i) optymalizację struktur krystalicznych faz Fe_5PB_2 i Co_5PB_2 , (ii) obliczenia momentów magnetycznych, temperatur Curie oraz MAE w funkcji stężenia Co dla faz $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_5\text{PB}_2$, (iii) obliczenia struktury pasmowej oraz MAE w funkcji ustalonego momentu spinowego (fixed spin moment) dla Fe_5PB_2 oraz (iv) wykazanie relacji pomiędzy dwuwymiarowymi przekrojami $\text{MAE}(\mathbf{k})$ a powierzchnią Fermiego dla Fe_5PB_2 . Ponadto zbadałem wpływ domieszek X metali przejściowych 5d na MAE i momenty magnetyczne stopów $(\text{Fe}_{0.95}\text{X}_{0.05})_5\text{PB}_2$.

Jednym z najważniejszych wyników pracy [H8] jest obliczona zależność MAE od stężenia dla stopów $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_5\text{PB}_2$, patrz Rys. 11. Zamiast, jak w pracy [H7], stosować metodę VCA, do modelowania nieporządku chemicznego wykorzystano metodę superkomórek, po której oczekuje się dokładniejszych wyników MAE [29], niestety kosztem istotnego wzrostu czasu obliczeń. W przypadku stopów $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_5\text{PB}_2$ dodatkowym ograniczeniem jest ilość nierównoważnych atomów w komórce elementarnej, która istotnie wzrasta po podstawieniu atomu domieszki (Co), uniemożliwiając w praktyce wykonanie obliczeń dla przypadków powyżej 20 nierównoważnych atomów na komórkę. Pod względem obserwowanego trendu, uzyskane wyniki pozostają w zgodzie z równoległe przeprowadzonymi pomiarami i pozwalają stwierdzić, iż domieszkowanie Fe_5PB_2 kobaltom nie jest dobrą strategią na podniesienie MAE. Najwyższą wartość MAE uzyskałem dla czystego związku Fe_5PB_2 bez dodatku Co.

Wielkość MAE jest bezpośrednio związana z parametrem sprzężenia spin-orbita, który to z kolei zależy od liczby atomowej jak Z^4 . Taka relacja promuje ciężkie pier-



Rysunek 11: Eksperymentalna efektywna stała anizotropii $|K_{\text{eff}}|$ dla stopów $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_5\text{PB}_2$ zmierzona w temperaturze 3 K (znak K_{eff} nie jest rozważany), razem z obliczonymi wartościami energii anizotropii magnetokrystalicznej. Do modelowania nieporządku chemicznego wykorzystano metodę superkomórek. Dla x równego 0.2 i 0.8 rozważanych jest kilka nierównoważnych superkomórek. Dla porównania podano wartość stałej K_1 zmierzoną dla Fe_5PB_2 przez Lamichhane'a i wsp. [64]. Rysunek pochodzi z pracy [H8].



Rysunek 12: Energie anizotropii magnetokrystalicznej (MAE) dla różnych domieszek 5d (X) w stopie $(\text{Fe}_{0.95}\text{X}_{0.05})_5\text{PB}_2$ obliczone z wykorzystaniem metody superkomórek. Linia przerywana wskazuje MAE dla związku Fe_5PB_2 bez domieszek (0.52 MJ m^{-3}). Rysunek pochodzi z pracy [H8].

wiastki f -elektronowe (pierwiastki ziem rzadkich i aktynowce) jako wprowadzające do systemu duże wartości MAE. Z tego powodu najczęściej stosowane magnesy są oparte o pierwiastki ziem rzadkich, takich jak wcześniej wymieniane SmCo_5 i $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. Bez użycia pierwiastków f -elektronowych podobny efekt wzrostu MAE można uzyskać poprzez domieszkowanie pierwiastkami ciężkimi niebędącymi pierwiastkami ziem rzad-

kich, ale wciąż posiadającymi wysokie wartości stałej sprzężenia spin-orbita. Mogą to być np. pierwiastki $5d$ lub $6p$. Na Rys. 12 przedstawiony jest wpływ domieszek X metali przejściowych $5d$ na MAE stopów $(\text{Fe}_{0.95}\text{X}_{0.05})_5\text{PB}_2$. Wyniki obliczeń wskazują, iż 5% domieszki W oraz Re podnosi wartość MAE dwukrotnie. Ponadto, w pracy [H8] pokazałem, iż obniżenie momentu magnetycznego związku Fe_5PB_2 prowadzi do podniesienia jego MAE do wartości powyżej 2 MJ m^{-3} (w 0 K).

Podsumowując, najważniejszymi wynikami obliczeniowymi z pracy [H8] są:

- (i) stwierdzenie, iż domieszkowanie Fe_5PB_2 kobaltem nie prowadzi do podniesienia wartości MAE,
- (ii) obliczenie dla stopów $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_5\text{PB}_2$ wszystkich trzech krytycznych parametrów swoistych (MAE, M_s , T_C) istotnych z perspektywy zastosowań jako magnesów trwałych,
- (iii) obliczenie które domieszki $5d$ (W i Re) istotnie podnoszą wartość MAE związku Fe_5PB_2 oraz
- (iv) wykazanie, iż obniżenie momentu magnetycznego Fe_5PB_2 podnosi czterokrotnie jego MAE (do wartości powyżej 2 MJ m^{-3}).

Podsumowanie

W moich pracach nad modelowaniem materiałów magnetycznych [H1–H8] każdorazowo wyjaśniałem obserwowane doświadczalnie właściwości fizyczne rozważanych materiałów, opierając się na wynikach obliczeń struktury elektronowej.

W pracach [H1, H2], badając z perspektywy struktury elektronowej wpływ domieszek Mg , Co i Gd na właściwości elektrochemiczne związku La_2Ni_7 , stwierdziłem obecność osobliwości van Hove’a w pobliżu poziomu Fermiego i związanej z tym wyjątkowej wrażliwości właściwości fizykochemicznych badanych materiałów na stężenie i rodzaj domieszek. Pokazałem również jak ostrożnie i stopniowo wypełniając strukturę elektronową, można sterować odległością osobliwości van Hove’a od poziomu Fermiego, a co za tym idzie właściwościami materiałów.

Na podstawie prac [H3–H5] dotyczących związków uranu: UNi_xSb_2 , UCuSb_2 oraz URu_2Si_2 stwierdzam, iż optymalnym wyborem poziomu przybliżeń struktury elektronowej, w celu uzyskania najbliższych doświadczeniu momentów magnetycznych na atomach uranu, jest zastosowanie poprawki orbitalnej polaryzacji [36, 37]. Niemniej jednak

szereg wartościowych wyników uzyskałem stosując przybliżenia LDA + U / GGA+ U oraz samo LDA bez poprawek.

W pracach [H6–H8] przedstawiłem wyniki badań związków $L1_0$ FeNi, Fe_5SiB_2 , Fe_5PB_2 oraz ich stopów jako kandydatów na magnesy trwale niezawierające pierwiastków ziem rzadkich.

Za najważniejsze wyniki spośród całego cyklu prac, uznaję:

- wykazanie, iż w układzie URu_2Si_2 obraz zdelokalizowanych elektronów może prowadzić do anizotropii momentu magnetycznego typu Isinga (praca [H5]),
- opracowanie metody analizy energii anizotropii magnetokrystalicznej w połączeniu z analizą powierzchni Fermiego (prace [H6] i [H8]) oraz
- opracowanie metody pozwalającej na określanie optymalnych składów stopów do zastosowań jako magnesy trwale na podstawie dwuwymiarowej mapy $MAE(x, m)$ (praca [H7]).

Bibliografia

- [1] R. P. Feynman, R. B. Leighton i M. Sands, *Feynmana wykłady z fizyki Tom 2 część 1* (Warszawa, sty. 1974).
- [2] H. Eschrig, en, w *Computational Materials Science*, wyd. W. Hergert, M. Däne i A. Ernst, 642 (Springer Berlin Heidelberg, 2004), s. 7–21.
- [3] J. P. Perdew i Y. Wang, “Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy”, *Phys. Rev. B* **45**, 13244 (1992).
- [4] J. P. Perdew, K. Burke i M. Ernzerhof, “Generalized gradient approximation made simple”, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
- [5] Y.-H. Zhang, L.-C. Chen, T. Yang, C. Xu, H.-P. Ren i D.-L. Zhao, “The electrochemical hydrogen storage performances of Si-added La-Mg-Ni-Co-based A_2B_7 -type electrode alloys”, *Rare Met.* **34**, 569 (2015).
- [6] J. Liu, S. Han, D. Han, Y. Li, S. Yang, L. Zhang i Y. Zhao, “Enhanced cycling stability and high rate dischargeability of $(La,Mg)_2Ni_7$ -type hydrogen storage alloys with $(La,Mg)_5Ni_{19}$ minor phase”, *J. Power Sources* **287**, 237 (2015).
- [7] L. Zhang, Y. Ding, Y. Li, Y. Zhao, X. Zhao, B. Liu i S. Han, “Hydrogen absorption-desorption characteristics of a Gd_2Co_7 -type $Sm_{1.6}Mg_{0.4}Ni_7$ compound”, en, *J. Mater. Chem. A* **4**, 9419 (2016).

- [8] J. Liu, S. Han, Y. Li, L. Zhang, Y. Zhao, S. Yang i B. Liu, "Phase structures and electrochemical properties of La-Mg-Ni-based hydrogen storage alloys with superlattice structure", [Int. J. Hydrogen Energy](#) **41**, 20261 (2016).
- [9] W. Li, B. Zhang, J. Yuan, Y. Yan i Y. Wu, "Effect of Mo content on the microstructures and electrochemical performances of $\text{La}_{0.75}\text{Mg}_{0.25}\text{Ni}_{3.2-x}\text{Co}_{0.2}\text{Al}_{0.1}\text{Mo}_x$ ($x = 0, 0.10, 0.15, 0.20$) hydrogen storage alloys", [J. Alloys Compd.](#) **692**, 817 (2017).
- [10] Z. Cao, L. Ouyang, L. Li, Y. Lu, H. Wang, J. Liu, D. Min, Y. Chen, F. Xiao, T. Sun, R. Tang i M. Zhu, "Enhanced discharge capacity and cycling properties in high-samarium, praseodymium/neodymium-free, and low-cobalt A_2B_7 electrode materials for nickel-metal hydride battery", en, [Int. J. Hydrogen Energy](#) **40**, 451 (2015).
- [11] A. J. Arko, J. J. Joyce, A. B. Andrews, D. Mandrus, E. Moshopoulou, Z. Fisk i P. C. Canfield, "The 5f band structure of antiferromagnetic USb_2 from angle-resolved photoemission spectroscopy: Application to heavy fermions", en, [Phil. Mag.](#) **75**, 603 (1997).
- [12] K. T. Moore i G. van der Laan, "Nature of the 5f states in actinide metals", en, [Rev. Mod. Phys.](#) **81**, 235 (2009).
- [13] P. Fischer, A. Murasik, D. Kaczorowski i R. Troć, "Antiferromagnetism of UNi_2P_2 and UNiAs_2 by neutron diffraction", [Physica B](#) **156**, 829 (1989).
- [14] A. Andreev, S. Daniš, J. Šebek, M. Henriques, J. Vejpravová, D. Gorbunov i L. Havela, "Crystal structure and magnetism of UOsAl ", en, [J. Magn. Magn. Mater.](#) **428**, 144 (2017).
- [15] H. R. Ott, F. Hulliger, H. Rudigier i Z. Fisk, "Superconductivity in uranium compounds with Cu_3Au structure", [Phys. Rev. B](#) **31**, 1329 (1985).
- [16] D. Aoki i J. Flouquet, "Ferromagnetism and Superconductivity in Uranium Compounds", [J. Phys. Soc. Jpn.](#) **81**, 011003 (2011).
- [17] V. P. Mineev, "Superconductivity in uranium ferromagnets", en, [Phys.-Usp.](#) **60**, 121 (2017).
- [18] J. A. Mydosh i P. M. Oppeneer, "Hidden order behaviour in URu_2Si_2 (A critical review of the status of hidden order in 2014)", [Phil. Mag.](#) **94**, 3642 (2014).
- [19] Z. Chen, "Global rare earth resources and scenarios of future rare earth industry", en, [J. Rare Earth.](#) **29**, 1 (2011).
- [20] J. M. D. Coey, "Hard Magnetic Materials: A Perspective", [IEEE Trans. Magn.](#) **47**, 4671 (2011).
- [21] O. Gutfleisch, M. A. Willard, E. Brück, C. H. Chen, S. G. Sankar i J. P. Liu, "Magnetic Materials and Devices for the 21st Century: Stronger, Lighter, and More Energy Efficient", [Adv. Mater.](#) **23**, 821 (2011).
- [22] M. D. Kuz'min, K. P. Skokov, H. Jian, I. Radulov i O. Gutfleisch, "Towards high-performance permanent magnets without rare earths", [J. Phys.: Condens. Matter](#) **26**, 064205 (2014).

- [23] D. Niarchos, G. Giannopoulos, M. Gjoka, C. Sarafidis, V. Psycharis, J. Rusz, A. Edström, O. Eriksson, P. Toson, J. Fidler, E. Anagnostopoulou, U. Sanyal, F. Ott, L.-M. Lacroix, G. Viau, C. Bran, M. Vazquez, L. Reichel, L. Schultz i S. Fähler, “Toward Rare-Earth-Free Permanent Magnets: A Combinatorial Approach Exploiting the Possibilities of Modeling, Shape Anisotropy in Elongated Nanoparticles, and Combinatorial Thin-Film Approach”, *JOM* **67**, 1318 (2015).
- [24] S. Hirose, “Current Status of Research and Development toward Permanent Magnets Free from Critical Elements”, *J. Magn. Soc. Jpn.* **3**, 85 (2015).
- [25] K. Bourzac, “The rare-earth crisis”, *Techn. Rev.* **114**, 58 (2011).
- [26] *Magnetic Nano- and Microwires: Design, Synthesis, Properties and Applications*, en, Manuel Vazquez (Woodhead Publishing, maj 2015).
- [27] O. Eriksson, B. Johansson, M. S. S. Brooks i H. L. Skriver, “Electronic structure and magnetic properties of selected lanthanide and actinide intermetallic Laves-phase alloys”, *Phys. Rev. B* **40**, 9519 (1989).
- [28] P. Soven, “Application of the coherent potential approximation to a system of muffin-tin potentials”, *Phys. Rev. B* **2**, 4715 (1970).
- [29] M. Däne, S. K. Kim, M. P. Surh, D. Åberg i L. X. Benedict, “Density functional theory calculations of magnetocrystalline anisotropy energies for $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{B}$ ”, *J. Phys.: Condens. Matter* **27**, 266002 (2015).
- [30] K. Lejaeghere i in., “Reproducibility in density functional theory calculations of solids”, en, *Science* **351**, aad3000 (2016).
- [31] Peter Blaha, Karlheinz Schwarz, Georg Madsen, Dieter Kvasnicka i Joachim Luitz, *WIEN2k An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties*, 2014.
- [32] K. Koepernik i H. Eschrig, “Full-potential nonorthogonal local-orbital minimum-basis band-structure scheme”, *Phys. Rev. B* **59**, 1743 (1999).
- [33] H. Ebert, D. Ködderitzsch i J. Minár, “Calculating condensed matter properties using the KKR-Green’s function method—recent developments and applications”, en, *Rep. Prog. Phys.* **74**, 096501 (2011).
- [34] M. T. Czyżyk i G. A. Sawatzky, “Local-density functional and on-site correlations: the electronic structure of La_2CuO_4 and LaCuO_3 ”, *Phys. Rev. B* **49**, 14211 (1994).
- [35] E. R. Ylvisaker, W. E. Pickett i K. Koepernik, “Anisotropy and magnetism in the LSDA + U method”, en, *Phys. Rev. B* **79**, 035103 (2009).
- [36] M. S. S. Brooks, “Calculated ground state properties of light actinide metals and their compounds”, *Physica B+C* **130**, 6 (1985).
- [37] O. Eriksson, M. S. S. Brooks i B. Johansson, “Orbital polarization in narrow-band systems: Application to volume collapses in light lanthanides”, *Phys. Rev. B* **41**, 7311 (1990).

- [38] I. Turek, J. Kudrnovsky i K. Carva, “Magnetic anisotropy energy of disordered tetragonal Fe-Co systems from *ab initio* alloy theory”, *Phys. Rev. B* **86**, 174430 (2012).
- [39] Y. Kota i A. Sakuma, “Degree of Order Dependence on Magnetocrystalline Anisotropy in Body-Centered Tetragonal FeCo Alloys”, *Appl. Phys. Express* **5**, 113002 (2012).
- [40] X. Ma, X. Xie, P. Liu, L. Xu i T. Liu, “Synergic catalytic effect of Ti hydride and Nb nanoparticles for improving hydrogenation and dehydrogenation kinetics of Mg-based nanocomposite”, *Prog. Nat. Sci.-Mater.* **27**, 99 (2017).
- [41] R. Li, J. Wan, F. Wang, C. Ding i R. Yu, “Effect of non-stoichiometry on microstructure and electrochemical performance of $\text{La}_{0.8}\text{Gd}_x\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_{3.15}\text{Co}_{0.25}\text{Al}_{0.1}$ ($x = 0-0.4$) hydrogen storage alloys”, *J. Power Sources* **301**, 229 (2016).
- [42] V. Yartys i R. Denys, “Structure-properties relationship in $\text{RE}_{3-x}\text{Mg}_x\text{Ni}_9\text{H}_{10-13}$ (RE = La, Pr, Nd) hydrides for energy storage”, *J. Alloys Compd.* **645**, S412 (2015).
- [43] F. T. Parker i H. Oesterreicher, “Magnetic properties of La_2Ni_7 ”, *J. Less Common Met.* **90**, 127 (1983).
- [44] E. Ringe i J. A. Ibers, “Partial Cu occupancy in uranium copper diantimonide, $\text{UCu}_{0.60(4)}\text{Sb}_2$ ”, *Acta Crystallogr. C* **64**, i76 (2008).
- [45] D. Kaczorowski, “Structural and magnetic properties of some new uranium ternary pnictides: UTX_2 (T = Fe, Co, Ni, Cu; X = P, As, Sb, Bi)”, *J. Alloys Compd.* **186**, 333 (1992).
- [46] D. Kaczorowski, R. Kruk, J. P. Sanchez, B. Malaman i F. Wastin, “Magnetic and electronic properties of ternary uranium antimonides UTSb_2 (T = 3 d-, 4 d-, 5 d-electron transition metal)”, *Phys. Rev. B* **58**, 9227 (1998).
- [47] Z. Bukowski, R. Troć, J. Stępień-Damm, C. Sułkowski i V. H. Tran, “Single-crystalline study of the ferromagnetic kondo compound $\text{UCu}_{0.9}\text{Sb}_2$ ”, *J. Alloys Compd.* **403**, 65 (2005).
- [48] P. Chandra, P. Coleman i R. Flint, “Hastatic order in the heavy-fermion compound URu_2Si_2 ”, en, *Nature* **493**, 621 (2013).
- [49] H.-. H. Kung, R. E. Baumbach, E. D. Bauer, V. K. Thorsmolle, W.-. L. Zhang, K. Haule, J. A. Mydosh i G. Blumberg, “Chirality density wave of the "hidden order" phase in URu_2Si_2 ”, en, *Science* **347**, 1339 (2015).
- [50] J. A. Mydosh i P. M. Oppeneer, “*Colloquium* : Hidden order, superconductivity, and magnetism: The unsolved case of URu_2Si_2 ”, en, *Rev. Mod. Phys.* **83**, 1301 (2011).
- [51] P. M. Oppeneer, J. Rusz, S. Elgazzar, M.-T. Suzuki, T. Durakiewicz i J. A. Mydosh, “Electronic structure theory of the hidden-order material URu_2Si_2 ”, en, *Phys. Rev. B* **82**, 205103 (2010).
- [52] M. M. Altarawneh, N. Harrison, S. E. Sebastian, L. Balicas, P. H. Tobash, J. D. Thompson, F. Ronning i E. D. Bauer, “Sequential Spin Polarization of the Fermi Surface Pockets in URu_2Si_2 and Its Implications for the Hidden Order”, *Phys. Rev. Lett.* **106**, 146403 (2011).

- [53] M. M. Altarawneh, N. Harrison, G. Li, L. Balicas, P. H. Tobash, F. Ronning i E. D. Bauer, “Superconducting Pairs with Extreme Uniaxial Anisotropy in URu₂Si₂”, *Phys. Rev. Lett.* **108**, 066407 (2012).
- [54] J. W. Cable i E. O. Wollan, “Magnetic-moment distribution in NiFe and AuFe alloys”, *Phys. Rev. B* **7**, 2005 (1973).
- [55] L. H. Lewis, F. E. Pinkerton, N. Bordeaux, A. Mubarak, E. Poirier, J. I. Goldstein, R. Skomski i K. Barmak, “De Magnete et Meteorite: Cosmically Motivated Materials”, *IEEE Magn. Lett.* **5**, 1 (2014).
- [56] R. Skomski, en, w *Novel Functional Magnetic Materials*, t. 231, wyd. A. Zhukov (Springer International Publishing, Cham, 2016), s. 359–395.
- [57] P. Wasilewski, “Magnetic characterization of the new magnetic mineral tetrataenite and its contrast with isochemical taenite”, *Phys. Earth Planet. Inter.* **52**, 150 (1988).
- [58] L. Néel, J. Pauleve, R. Pauthenet, J. Laugier i D. Dautreppe, “Magnetic Properties of an Iron-Nickel Single Crystal Ordered by Neutron Bombardment”, *J. Appl. Phys.* **35**, 873 (1964).
- [59] A. Frisk, B. Lindgren, S. D. Pappas, E. Johansson i G. Andersson, “Resonant x-ray diffraction revealing chemical disorder in sputtered L1₀ FeNi on Si(0 0 1)”, en, *J. Phys.: Condens. Matter* **28**, 406002 (2016).
- [60] A. Frisk, T. P. A. Hase, P. Svedlindh, E. Johansson i G. Andersson, “Strain engineering for controlled growth of thin-film FeNi L1₀”, en, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **50**, 085009 (2017).
- [61] S. Goto, H. Kura, E. Watanabe, Y. Hayashi, H. Yanagihara, Y. Shimada, M. Mizuguchi, K. Takanashi i E. Kita, “Synthesis of single-phase L1₀-FeNi magnet powder by nitrogen insertion and topotactic extraction”, en, *Sci. Rep.* **7**, 13216 (2017).
- [62] T. Burkert, L. Nordström, O. Eriksson i O. Heinonen, “Giant Magnetic Anisotropy in Tetragonal FeCo Alloys”, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 027203 (2004).
- [63] M. A. McGuire i D. S. Parker, “Magnetic and structural properties of ferromagnetic Fe₅PB₂ and Fe₅SiB₂ and effects of Co and Mn substitutions”, *J. Appl. Phys.* **118**, 163903 (2015).
- [64] T. N. Lamichhane, V. Taufour, S. Thimmaiah, D. S. Parker, S. L. Bud’ko i P. C. Canfield, “A study of the physical properties of single crystalline Fe₅B₂P”, *J. Magn. Magn. Mater.* **401**, 525 (2016).
- [65] B. Lejeune, R. Barua, I. McDonald, A. Gabay, L. Lewis i G. Hadjipanayis, “Synthesis and processing effects on magnetic properties in the Fe₅SiB₂ system”, *J. Alloys Compd.* **731**, 995 (2018).

5. Omówienie pozostałych osiągnięć naukowo-badawczych

Poza omówionym cyklem ośmiu prac jestem współautorem kolejnych 34 prac, w których każdorazowo mój udział związany był z zagadnieniami modelowania materiałów na podstawie teorii funkcjonału gęstości. Niemal w każdym przypadku modelowane materiały

były magnetyczne. 34 prace niewchodzące w skład omawianego cyklu mogą przyporządkować do następujących zagadnień:

- materiały do magazynowania wodoru (docelowo jako elektrody) (3 prace [P1–P3]),
- materiały zawierające uran (9 prac [P4–P12]),
- magnesy trwałe niezawierające pierwiastków ziem rzadkich (7 prac [P13–P19]),
- magnetokaloryki - fazy Lavesa YCo_2 (4 prace [P20–P23]),
- materiały zawierające cer (6 prac [P24–P29]),
- pozostałe (5 prac [P30–P34]).

Prace opublikowane do 2011 r. pochodzą z okresu przed uzyskaniem stopnia doktora. Ponieważ trzy pierwsze zagadnienia (materiały do magazynowania wodoru, materiały zawierające uran oraz magnesy trwałe) były już w referacie omawiane, nie będę do nich wracał i wymienię jedynie prace wchodzące w ich skład. Dodam jedynie że prace [P1–P3] dotyczące materiałów do magazynowania wodoru powstały w latach 2016 – 2018, już po uzyskaniu przeze mnie stopnia doktora. Poniżej omówię natomiast podstawowe aspekty badań związanych z zagadnieniami magnetokaloryków oraz materiałów zawierających cer. Szczegółowy opis mojego udziału w poszczególnych publikacjach znajduje się w załączniku: *Wykaz opublikowanych prac naukowych lub twórczych prac zawodowych oraz informacja o osiągnięciach dydaktycznych, współpracy naukowej i popularyzacji nauki.*

Prace dotyczące materiałów na elektrody następnej generacji do akumulatorów niklowo-metalowo-wodorkowych

- [P1] S. Pacanowski, J. Skoryna, A. Szajek, A. Marczyńska, H. Dawczak-Dębicki, M. Werwiński, Ł. Majchrzycki i L. Smardz, “XPS and UPS Valence Band Studies of Nanocrystalline Ni-Ti Alloy Thin Films”, *Acta Phys. Pol., A* **133**, 613 (2018).
- [P2] B. Jabłoński, S. Pacanowski, M. Werwiński, A. Marczyńska, H. Dawczak-Dębicki, A. Szajek i L. Smardz, “Influence of Valence Band Modifications on Hydrogen Absorption in Zr-Pd Alloy Thin Films”, *Acta Phys. Pol., A* **133**, 620 (2018).

- [P3] J. Skoryna, S. Pacanowski, A. Marczyńska, M. Werwiński, A. Rogowska, M. Wachowiak, Ł. Majchrzycki, R. Czajka i L. Smardz, “XPS valence band studies of nanocrystalline ZrPd alloy thin films”, *Surf. Coat. Technol.* **303**, 125 (2016).

Prace dotyczące materiałów zawierających uran

- [P4] M. Werwiński i A. Szajek, “Electronic Structure and Magnetic Properties of the UPdAs₂ Compound”, *Acta Phys. Pol., A* **121**, 1148 (2012).
- [P5] J. A. Morkowski, G. Chełkowska, M. Werwiński, A. Szajek, R. Troć i C. Neise, “X-ray photoemission spectrum, electronic structure, and magnetism of UCu₂Si₂”, *J. Alloys Compd.* **509**, 6994 (2011).
- [P6] M. Samsel-Czekala, M. Werwiński, A. Szajek, G. Chełkowska i R. Troć, “Electronic structure of UGe₂ at ambient pressure: Comparison with X-ray photoemission spectra”, *Intermetallics* **19**, 1411 (2011).
- [P7] M. Werwiński, A. Szajek, P. Leśniak i W. L. Malinowski, “The Electronic and Magnetic Properties of UNiAs₂ Antiferromagnet”, *Acta Phys. Pol., A* **118**, 413 (2010).
- [P8] M. Werwiński i A. Szajek, “The Electronic and Magnetic Properties of UGe Compound”, *Acta Phys. Pol., A* **118**, 886 (2010).
- [P9] M. Werwiński i A. Szajek, “Electronic Structure and Magnetic Properties of the UCoAs₂ Compound”, *Acta Phys. Pol., A* **115**, 244 (2009).
- [P10] A. Szajek, M. Werwiński, W. L. Malinowski i P. Leśniak, “Magnetic Properties of the U₅Ge₄ Compound Based on Ab initio Calculations”, *Acta Phys. Pol., A* **115**, 251 (2009).
- [P11] A. Szajek, M. Werwiński, J. A. Morkowski, G. Chełkowska i R. Troć, “Photoemission spectra of some uranium compounds”, *Mater. Sci. Poland* **26**, 995 (2008).

- [P12] A. Szajek i M. Werwiński, “Electronic structure and photoemission spectrum of UCo_4B compound”, *J. Alloys Compd.* **442**, 272 (2007).

Prace dotyczące materiałów na magnesy trwale niezawierające pierwiastków ziem rzadkich

- [P13] J. Cedervall, E. Nonnet, D. Hedlund, L. Häggström, T. Ericsson, M. Werwiński, A. Edström, J. Rusz, P. Svedlindh, K. Gunnarsson i M. Sahlberg, “Influence of Cobalt Substitution on the Magnetic Properties of Fe_5PB_2 ”, *Inorg. Chem.* **57**, 777 (2018).
- [P14] D. Hedlund, J. Cedervall, A. Edström, M. Werwiński, S. Kontos, O. Eriksson, J. Rusz, P. Svedlindh, M. Sahlberg i K. Gunnarsson, “Magnetic properties of the Fe_5SiB_2 - Fe_5PB_2 system”, *Phys. Rev. B* **96**, 094433 (2017).
- [P15] A. Edström, M. Werwiński, D. Iuşan, J. Rusz, O. Eriksson, K. P. Skokov, I. A. Radulov, S. Ener, M. D. Kuz'min, J. Hong, M. Fries, D. Y. Karpenkov, O. Gutfleisch, P. Toson i J. Fidler, “Erratum: Magnetic properties of $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{B}$ alloys and the effect of doping by 5d elements [Phys. Rev. B 92, 174413 (2015)]”, *Phys. Rev. B* **93**, 139901(E) (2016).
- [P16] A. Edström, M. Werwiński, D. Iuşan, J. Rusz, O. Eriksson, K. P. Skokov, I. A. Radulov, S. Ener, M. D. Kuz'min, J. Hong, M. Fries, D. Y. Karpenkov, O. Gutfleisch, P. Toson i J. Fidler, “Magnetic properties of $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{B}$ alloys and the effect of doping by 5d elements”, *Phys. Rev. B* **92**, 174413 (2015).
- [P17] M. D. Kuz'min, K. P. Skokov, I. Radulov, C. A. Schwöbel, S. Foro, W. Donner, M. Werwiński, J. Rusz, E. Delczeg-Czirjak i O. Gutfleisch, “Magnetic anisotropy of La_2Co_7 ”, *J. Appl. Phys.* **118**, 053905 (2015).
- [P18] L. Reichel, L. Schultz, D. Pohl, S. Oswald, S. Fähler, M. Werwiński, A. Edström, E. K. Delczeg-Czirjak i J. Rusz, “From soft to hard magnetic Fe–Co–B by spontaneous strain: a combined first principles and thin film study”, *J. Phys.: Condens. Matter* **27**, 476002 (2015).

- [P19] E. K. Delczeg-Czirjak, A. Edström, M. Werwiński, J. Rusz, N. V. Skorodumova, L. Vitos i O. Eriksson, “Stabilization of the tetragonal distortion of $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}$ alloys by C impurities: A potential new permanent magnet”, *Phys. Rev. B* **89**, 144403 (2014).

Na szczególną uwagę zasługują dwie z prac dotyczących materiałów na magnesy trwałe [P18, P19] i mimo iż nie jestem ich głównym autorem, jednakże wskazują one na jedno z moich osiągnięć. Jako teoretyk badałem we współpracy z grupą eksperymentatorów możliwość pojawienia się jednoosiowego odkształcenia w stopach Fe-Co indukowanego domieszkowaniem atomami B i C lokującymi się w oktaedrycznych lukach międzywęzłowych. W naszym zamyśle wyindukowane odkształcenie miało prowadzić do wzrostu wartości energii anizotropii magnetokrystalicznej (MAE) – wewnętrznego parametru materiału ściśle związanego z jego magnetyczną twardością. W wyniku zrealizowanych badań określiliśmy optymalne stężenia Co i C prowadzące do wzrostu MAE oraz podaliśmy wyjaśnienia dla mechanizmów rządzących indukowaniem wysokich wartości MAE w stopach Fe-Co-C [P19]. W dalszej kolejności badania objęły stopy Fe-Co z B, gdzie za pomocą obliczeń z pierwszych zasad przewidzieliśmy optymalne składy oraz wyjaśniliśmy tendencję atomów B do wywoływania odkształcenia jednoosiowego [P18]. Materiały z domieszkami B zostały następnie otrzymane w formie warstw wykazujących spontaniczne odkształcenie tetragonalne aż do grubości powyżej 100 nm. Zgodnie z przewidywaniami obserwowane odkształcenie prowadzi do istotnego wzrostu wartości parametru MAE.

Prace dotyczące magnetokaloryków (fazy Lavesa oparte o YCo_2)

- [P20] Z. Śniadecki, N. Pierunek, B. Idzikowski, B. Wasilewski, M. Werwiński, U. K. Rößler i Y. Ivanisenko, “Influence of structural disorder on the magnetic properties and electronic structure of YCo_2 ”, *Phys. Rev. B* **98**, 094418 (2018).
- [P21] B. Wasilewski, W. Marciniak i M. Werwiński, “Curie temperature study of $\text{Y}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2$ and $\text{Zr}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2$ systems using mean field theory and Monte Carlo method”, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **51**, 175001 (2018).

- [P22] N. Pierunek, Z. Śniadecki, M. Werwiński, B. Wasilewski, V. Franco i B. Idzikowski, “Normal and inverse magnetocaloric effects in structurally disordered Laves phase $Y_{1-x}Gd_xCo_2$ ($0 < x < 1$) compounds”, *J. Alloys Compd.* **702**, 258 (2017).
- [P23] Z. Śniadecki, M. Werwiński, A. Szajek, U. K. Röbler i B. Idzikowski, “Induced magnetic ordering in alloyed compounds based on Pauli paramagnet YCo_2 ”, *J. Appl. Phys.* **115**, 17E129 (2014).

Fazy Lavesa to międzymetaliczne fazy o ogólnej formule AB_2 klasyfikowane na podstawie kryteriów geometrycznych jako fazy kubiczne typu $MgCu_2$ (C15) oraz heksagonalne typu: $MgZn_2$ (C14) i $MgNi_2$ (C36). Prace [P20–P23] dotyczą fazy Lavesa YCo_2 oraz jej stopów z Fe, Ti, Nb i Gd. Prace, z wyjątkiem [P21], powstały we współpracy z grupami eksperymentalnymi. Badane układy rozważaliśmy jako materiały magnetokaloryczne do zastosowań w przyszłych domowych chłodziarkach. Wykonane przeze mnie obliczenia z pierwszych zasad obejmują modelowanie struktur krystalograficznych niedomieszkowanych i domieszkowanych faz Lavesa oraz ich właściwości elektronowych i magnetycznych.

Prace dotyczące materiałów zawierających cer

- [P24] P. Skokowski, K. Synoradzki, M. Werwiński, A. Bajorek, G. Chełkowska i T. Toliński, “Electronic structure of $CeCo_{1-x}Fe_xGe_3$ studied by X-ray photoelectron spectroscopy and first-principles calculations”, *J. Alloys Compd.* **787**, 744 (2019).
- [P25] M. Werwiński, G. Chełkowska, A. Szajek i A. Kowalczyk, “Electronic Properties of $CeNiAl_4$ Based on ab initio Calculations and XPS Measurements”, *Acta Phys. Pol., A* **133**, 517 (2018).
- [P26] M. Werwiński, A. Szajek, A. Ślebarski i D. Kaczorowski, “Electronic structure of the heavy fermion superconductor Ce_2PdIn_8 : Experiment and calculations”, *J. Alloys Compd.* **647**, 605 (2015).

- [P27] M. Werwiński, A. Szajek, P. Leśniak, W. L. Malinowski i M. Stasiak, “Electronic Structure and Magnetic Properties of Ce_5CuPb_3 Based on Ab Initio Calculations”, *Acta Phys. Pol., A* **121**, 1182 (2012).
- [P28] A. P. Pikul, D. Kaczorowski, Z. Gajek, J. Stępień-Damm, A. Ślebarski, M. Werwiński i A. Szajek, “Giant crystal-electric-field effect and complex magnetic behavior in single-crystalline CeRh_3Si_2 ”, *Phys. Rev. B* **81**, 174408 (2010).
- [P29] D. Kaczorowski, A. P. Pikul, U. Burkhardt, M. Schmidt, A. Ślebarski, A. Szajek, M. Werwiński i Y. Grin, “Magnetic properties and electronic structures of intermediate valence systems CeRhSi_2 and $\text{Ce}_2\text{Rh}_3\text{Si}_5$ ”, *J. Phys.: Condens. Matter* **22**, 215601 (2010).

Prace [P24–P29] dotyczą materiałów zawierających cer. Badane były: układ $\text{CeCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Ge}_3$ [P24] wykazujący przejście pomiędzy magnetycznie uporządkowanym związkiem CeCoGe_3 a ciężkofermionowym związkiem CeFeGe_3 , ciężkofermionowy związek typu sieci Kondo CeNiAl_4 [P25], nadprzewodnik fermionowy Ce_2PdIn_8 [P26], magnetyczny związek międzymetaliczny Ce_5CuPb_3 [P27], antyferromagnetyk CeRh_3Si_2 [P28] oraz magnetyczne związki z mieszaną walencyjnością CeRhSi_2 i $\text{Ce}_2\text{Rh}_3\text{Si}_5$ [P29]. Już samo przedstawienie reprezentantów rodziny materiałów cerowych sygnalizuje różnorodność i obfitość związanych z nią właściwości fizycznych. Prace, z wyjątkiem [P27], powstały we współpracy z grupami eksperymentalnymi. Mój udział obejmował modelowanie oraz obliczenia z pierwszych zasad. Podobnie jak w przypadku układów z uranem, rozważałem optymalne metody modelowania struktury elektronowej układów zawierających elektrony f obecne na atomach Ce. W tym celu wykonałem obliczenia wpływu parametru U typu Hubbarda oraz poprawek orbitalnej polaryzacji na momenty magnetyczne na atomach ceru, współczynnik Sommerfelda w cieple właściwym oraz na gęstości stanów elektronowych (DOS). W pracy [P26] wykonałem ponadto obliczenia struktury pasmowej w okolicy poziomu Fermiego, powierzchni Fermiego, gęstości ładunkowych oraz analizę wiązań chemicznych i transferu ładunku. Teoretyczne widma fotoemisyjne XPS wyznaczyłem ponadto w pracach [P24] i [P25].

Pozostałe prace

- [P30] T. Thersleff, S. Muto, M. Werwiński, J. Spiegelberg, Y. Kvashnin, B. Hjörvarsson, O. Eriksson, J. Rusz i K. Leifer, “Towards sub-nanometer real-space observation of spin and orbital magnetism at the Fe/MgO interface”, *Sci. Rep.* **7**, 44802 (2017).
- [P31] M. Werwiński, J. Kaczkowski, P. Leśniak, W. L. Malinowski, A. Szajek, A. Szczeszak i S. Lis, “Ab initio study of pressure-induced phase transition, band gaps and X-ray photoemission valence band spectra of YVO_4 ”, *Comput. Mater. Sci.* **117**, 98 (2016).
- [P32] T. Klimczuk, V. A. Sidorov, A. Szajek, M. Werwiński, S. A. J. Kimber, A. L. Kozub, D. Safarik, J. D. Thompson i R. J. Cava, “Structure and paramagnetism in weakly correlated Y_8Co_5 ”, *J. Phys.: Condens. Matter* **25**, 125701 (2013).
- [P33] A. Szajek, M. Werwiński, G. Chełkowska, A. Bajorek i A. Chrobak, “The Electronic and Magnetic Properties of $\text{Yb}_x\text{Gd}_{1-x}\text{Ni}_5$ Systems”, *Acta Phys. Pol., A* **118**, 905 (2010).
- [P34] M. Werwiński i A. Szajek, “Electronic properties of ThCu_5Sn and ThCu_5In compounds”, *Mater. Sci. Poland* **26**, 723 (2008).

Pozostałe pięć prac [P30–P34] nie daje się jednoznacznie zakwalifikować do wcześniej wymienionych kategorii. Praca [P33] dotycząca związków ThCu_5Sn i ThCu_5In oraz [P34] dotycząca stopów o ogólnej formule $\text{Yb}_x\text{Gd}_{1-x}\text{Ni}_5$ powstały w ramach szerszych badań nad układami f -elektronowymi obejmującymi również materiały zawierające cer i uran. Praca [P32] dotycząca związku Y_8Co_5 powstała we współpracy z grupą eksperymentalną na uboczu moich zainteresowań stopami Y-Co (omawiane fazy Lavesa YCo_2). Natomiast prace [P30] oraz [P31] istotnie różnią się od pozostałych. Teoretyczna praca [P31], której jestem głównym autorem, jako jedyna poświęcona jest materiałowi niemagnetycznemu. Jej przedmiotem jest tlenek YVO_4 wykazujący strukturalne przejście fazowe indukowane ciśnieniem. W pracy [P30] przygotowałem oraz przeliczyłem kilka modeli heterostruktur Fe/MgO w celu interpretacji wyników nowatorskich mikroskopowych pomiarów właściwości magnetycznych z rozdzielczością sub-nanometrową.

Heterostruktury, takie jak magnetyczne złącze tunelowe Fe/MgO/Fe, znajdują zastosowania w nowoczesnej elektronice.

Mirosław Werwiński