



Jacek A. Majewski

+48-22-5532924; jacek.majewski@fuw.edu.pl

ul. L. Pasteura 5, 02-093 Warszawa

Warszawa, 15 kwietnia 2024

Recenzja pracy doktorskiej pana mgr Marka Fedorova

Rozprawa doktorska pana mgr Marka Fedorova zatytułowana **“Phase Stability and Properties of Fe-Cr-Mn-Ni Alloys from First-Principles Modeling”** przedstawia wyniki prac teoretycznych mających na celu określenie stabilności technologicznie ważnej, a zarazem naukowo niezwykle interesującej, rodziny wieloskładnikowych stopów metali przejściowych, należących do rodziny stopów o wysokiej entropii (ang. ‘high entropy alloys’). Jakkolwiek większość zastosowań badanych materiałów wiąże się z ich dużą odpornością na różne źródła promieniowania, co zostało wyczerpująco omówione w Rozprawie, ostatnio pojawiły się doniesienia o nowych możliwych zastosowaniach materiałów o wysokiej entropii, na przykład do elektrokatalitycznej oksydacji wody [np. JIngyu Wang *et al*, *ACS Materials Letters* **6**, 1739-1745 (2024)], co najprawdopodobniej wpłynie na zwiększenie intensywności badań nad takimi materiałami. Trudne teoretyczne badania stabilności i własności stopów Fe-Cr-Mn-Ni zostały przeprowadzone zgodnie z najlepszą obecnie dostępną metodologią (‘state-of-the-art’) badań z pierwszych zasad (ang. ‘first principles’), co zdaniem recenzenta prowadzi do wiarygodnych przewidywań teoretycznych, po części potwierdzonych przez porównanie ze specjalnie przeprowadzonymi badaniami eksperymentalnymi, i rzuca światło na fizyczne mechanizmy determinujące stabilność stopów oraz możliwości ich projektowania w zależności od żądanych własności.

Wykonane w *Rozprawie* prace badawcze definitywnie wzbogacają wiedzę na temat wieloskładnikowych stopów o wysokiej entropii, a w szczególności badanego interesującego układu czterech metali przejściowych grupy *3d* Fe-Cr-Mn-Ni. Zanim przedstawię szczegółową analizę *Rozprawy*, chciałbym podkreślić, że jest to bardzo dobra, solidna praca doktorska, poświęcona aktualnemu problemowi badawczemu, zawierająca nowe i interesujące wyniki oraz wnosząca znaczący wkład do nowoczesnej nauki o materiałach, oraz fizyki (czy fizykochemii) materii skondensowanej.

Rozprawa została napisana w języku angielskim, jest starannie zredagowana, zawiera dobre ilustracje i bogatą bibliografię. *Rozprawa* została przedstawiona w hybrydowej formie i składa się zasadniczo z dwóch różnych elementów. W pierwszej zasadniczej, ‘klasycznej’, części

przedstawiono motywację podjętych badań naukowych nad stopem o wysokiej entropii Fe-Cr-Mn-Ni, wspomniano po krótko historię badań nad tego typu stopami, sformułowano tezy badawcze, szczegółowo opisano stosowaną metodologię, oraz przedstawiono uzyskane wyniki. W podsumowaniu sformułowano najważniejsze osiągnięcia przeprowadzonych badań a także możliwe kierunki dalszych badań nad stopami o wysokiej entropii Drugą część stanowią dwie wieloautorskie publikacje, w których doktorant jest pierwszym autorem (*Physical Review B* z roku 2020, oraz *Acta Materialia* z roku 2023), które w spisie treści *Rozprawy* zostały określone jako załączniki 1 & 2. Obie dołączone do pracy doktorskiej publikacje są istotnym uzupełnieniem materiału przedstawionego w części pierwszej *Rozprawy*. Na przykład, tylko w zamieszczonych publikacjach (i uzupełnieniach do nich) zostały podane techniczne szczegóły skomplikowanych obliczeń numerycznych, niezwykle istotne dla określenia dokładności teoretycznych przewidywań i numerycznej precyzji obliczeń w ramach wybranej opcji modelowania. Bez załączników 1 & 2 *Rozprawa* nie była by kompletna.

Wybrana hybrydowa forma pracy doktorskiej ma swoje zalety i będzie dobrym materiałem dla szerokiego grona czytelników, od osób zainteresowanych tylko głównymi aspektami zastosowanej metodologii oraz najważniejszymi wynikami przeprowadzonych badań, do osób pragnących poznać szczegóły obliczeń numerycznych, oraz planujących przeprowadzenie modelowania podobnych układów stosując metodologię pracy. Recenzentowi nie przeszkadza również fakt, że załączniki 1 & 2 zawierają częściowe pewne powtórzenie materiału z rozdziałów 1- 4.

Poniżej przedstawię zawartość poszczególnych rozdziałów *Rozprawy* i komentarz recenzenta do nich.

Rozdział 1 podaje pewne argumenty powodujące ciągle rosnące zainteresowanie stopami wieloskładnikowymi, które w ocenie recenzenta wystarczają do zrozumienia motywacji podjęcia się badań dotyczących stopów Fe-Cr-Mn-Ni.

Rozdział 2 formułuje w sposób niezwykle zwięzły cel i tezę pracy doktorskiej. Dla mnie też jest ok. Jedyne komentarz tutaj; chyba nie ma sensu podawanie liczby punktów publikacji na liście MNiSzW, jeżeli wiadomo, że ta punktacja może zależeć od koniunktury politycznej w Polsce. Może wystarczyłoby podać międzynarodowy *Impact Factor* czasopism.

Rozdział 3 przedstawia opis metod teoretycznych (bazujących na metodach *ab initio*) zastosowanych do przeprowadzenia badań stopów Fe-Cr-Mn-Ni. W podrozdziale 3.1 przedstawiono krótki opis teorii funkcjonału gęstości (ang., density functional theory - DFT), która pozwala na obliczenie energii całkowitej, momentów magnetycznych i innych własności stopu dla właściwie dowolnej konfiguracji atomów w stopie. Można powiedzieć, że obliczenia energii DFT stanowią 'silnik' innych teorii zastosowanych w badaniach stopów Fe-Cr-Mn-Ni. Wszystkie zastosowane metody zostały zwięzłe i klarownie omówione w podrozdziałach 3.2 – 3.9. Na szczególne wyróżnienie moim zdaniem zasługuje dyskusja entropii stopu w przypadku występowania w stopie krótkozasięgowego uporządkowania (podrozdział 3.5). Ten aspekt

entropii jest często pomijany w wielu publikacjach, a może w decydujący sposób zmodyfikować entropię Bragg'a - Williams'a zdefiniowaną dla stopu całkowicie przypadkowego. W Rozprawie przedyskutowano różne podejścia oraz podano algorytm znacznie upraszczający przeprowadzenie obliczeń. Jedyną uwagą jest, że cytowanie pracy Hansa Bethe (Ref. [62]) nie jest kompletne. [prawidłowe cytowanie: H. A. Bethe, Statistical Theory of Superlattices, Proceedings of the Royal Society of London, series A - Mathematical and Physical Sciences 150 (1935) 552-575; <http://dx.doi.org/10.1098/rspa.1935.0122>].

Lektura podrozdziałów 3.2 - 3.9 wyraźnie wskazuje, że Doktorant dobrze rozumie stosowane metody i potrafi je w zrozumiały i zwięzły sposób przedstawić. Tego nie można powiedzieć o opisie metody DFT w podrozdziale 3.1, który zawiera liczne błędne sformułowania. Żeby nie być gołosłownym przytoczę parę takich sformułowań.

- (i) Na końcu strony 18 i początku 19: "The time of solving such an equation (uwaga recenzenta, tzn. równanie Schrödingera 3.1) analytically quickly increases with the size of the system." W równaniu 3.1 występuje hamiltonian dla oddziałujących elektronów określony w równaniu 3.2. Takiego problemu nie umiemy rozwiązać **analitycznie** nawet w przypadku tylko **dwóch** elektronów! Metody chemii kwantowej próbujące rozwiązać tak sformułowane równanie Schrödingera (określone równaniami 3.1 & 3.2) skalują się w najlepszym razie z liczbą elektronów N jak $\sim N^5$. Wielkim osiągnięciem realizacji Kohna-Shama teorii DFT (czyli algorytmu zaimplementowanego w pakietach numerycznych stosowanych przez Doktoranta) jest fakt, że metoda Kohna-Shama odwzorowuje układ oddziałujących elektronów na układ nieoddziałujących elektronów o takiej samej jednoelektronowej gęstości, sprowadzając problem określony równaniami 3.1 & 3.2 do układu równań jednocząstkowych. Tylko wtedy możliwe jest osiągnięcie skalowania z liczbą elektronów jak $\sim N^2$.
- (ii) Strona 21, koncepcja pseudopotencjału powstała gdzieś w latach 60 XX wieku, a tzw. miękkie (ang. soft) pseudopotencjał Davida Vanderbilta (Ref. 44) nie był pierwszą a raczej jedną z późniejszych realizacji tej koncepcji.
- (iii) Strona 21, "The assumption of homogeneous electron density [42] called local density approximations, ". Przybliżenie LDA (local density approximation) do realizacji Kohna-Shama DFT nie zakłada, że jednoelektronowa gęstość w układzie jest jednorodna (czyli stała). Gęstość zmienia się w przestrzeni położeń $n(\vec{r})$, ale w przybliżeniu LDA zakłada się, że w każdym punkcie przestrzeni \vec{r} potencjał wymiennie-korelacyjny można przybliżyć poprzez znany potencjał wymiennie-korelacyjny dla jednorodnego gazu elektronowego o gęstości $n(\vec{r})$.

Istnieje tak dużo materiałów opisujących wszelkie aspekty teorii DFT, że najpewniej wystarczyłoby zacytować prace wymieniane zazwyczaj w opisie pakietów numerycznych implementujących różne warianty teorii DFT. Wykazane niedokładności nie wpływają na moją ocenę pracy doktorskiej, niemniej czytając podrozdział 3.1 nie mogę powiedzieć, żebym (szczególnie jako osoba aktywnie rozwijająca metody DFT) czuł się komfortowo.

Rozdział 4 przedstawia najważniejsze wyniki osiągnięte w *Rozprawie* (Szczegółowe wyniki obliczeń można znaleźć w załącznikach 1 & 2). Najpierw przedstawiono diagram (Rys. 10) przedstawiający temperaturę przejścia od układu uporządkowanego do nieuporządkowanego w zależności od koncentracji składników w stopie Fe-Cr-Mn-Ni o strukturze fcc. Dla równych koncentracji składników $c_{Fe} = c_{Cr} = c_{Mn} = c_{Ni} = 0.25$ temperatura

przejścia wynosi ok. 1100K, ale może zostać obniżona do ok. 900K poprzez zwiększenie koncentracji Cr kosztem innych elementów do 40%-50%. Szczegółowe wyniki dla stopów *fcc* Fe-Cr-Mn-Ni zawiera załącznik 1 (Publikacja w Phys. Rev. B). Przeprowadzenie analogicznych obliczeń dla fazy krystalograficznej *bcc* Fe-Cr-Mn-Ni uważam za wartość dodaną pracy. Wykonane obliczenia pozwalają nie tylko na bezpośrednie porównanie dwóch faz krystalograficznych stopu Fe-Cr-Mn-Ni, ale pozwalają również na przeprowadzenie rozważań współistnienia dwóch badanych faz w stopie Fe-Cr-Mn-Ni. Moim zdaniem jest to najważniejszy wynik *Rozprawy*. Okazuje się, że na udział fazy *fcc* w stopie duże znaczenie ma koncentracja Ni. Porównanie przewidywań teoretycznych z wynikami eksperymentalnymi przedstawia rysunek 20. Można na nim zaobserwować jakościową zgodność wyników modelowania z eksperymentem, ale uzyskanie lepszej zgodności ilościowej wymagałoby uwzględnienia w modelowaniu wielu efektów pominiętych w obecnej wersji badań, takich jak defekty strukturalne (luki), różne wkłady do entropii (magnetyczna, wibracyjna), itp. Pewne idee dalszych badań zostały przedstawione na końcu rozdziału.

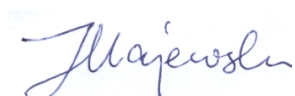
Stopy Fe-Cr-Mn-Ni zawierają magnetyczne elementy grupy *3d*, więc pytania dotyczące magnetycznych aspektów takich materiałów nasuwają się same. Na rysunku 19 przedstawiono uśrednione wielkości momentu magnetycznego AMMM (ang. average magnitude of magnetic moment) w funkcji objętości trójskładnikowych (CrFeNi) i cztero-składnikowych (CrFeNiMn) stopów w strukturze *fcc* dla różnych koncentracji Ni. Na rysunku 12 w załączniku 1.1 (Phys. Rev. B) jest przedstawiona nawet szersza gama stopów binarnych, trójskładnikowych i cztero-składnikowych utworzonych z elementów, Fe, Cr, Mn, Ni, również dla fazy krystalograficznej *fcc*. Rysunek 11, w załączniku 1.1 przedstawia nawet teoretycznie przewidziany magnetyczny diagram fazowy, ale również dla fazy *fcc*. Oczekiwałbym podobnej analizy dla faz *bcc*, ale mimo zapowiedzi na początku rozdziału 4.4, wyników AMMM dla fazy *bcc* stopów Fe-Cr-Mn-Ni nie umiałem znaleźć. Myślę, że więcej miejsca w przyszłych badaniach należałoby też poświęcić problemowi wkładu entropii magnetycznej do stabilności stopów.

Wszystkie rachunki dla stopów Fe-Cr-Mn-Ni wykonano w pracy doktorskiej stosując standardową metodę Kohn-Sham DFT. Ze względu na zawarte w takim podejściu efekty samo-oddziaływania elektronu, stany *d* elektronu są dodatkowo zdelokalizowane, co jest czynnikiem nie sprzyjającym formowaniu się stanów ze spontaniczną magnetyzacją. Ogólnie stosowanym panaceum na tą bolączkę są różne formy metody DFT+U (W metodzie DFT+U do hamiltonianu Kohna-Shama dodawane są *ad hoc* człony hamiltonianu Hubbarda opisujące lepiej efekty korelacji na powłoce *3d*), właściwie już powszechnie stosowane w przypadku występowania elementów magnetycznych w materiałach. Czy decyzja używania 'czystej' K-S DFT była poprzedzona może jakimiś testami dla prostych układów, np. binarnych, czy innymi przesłankami z literatury?

Za niezwykle pozytywny aspekt *Rozprawy* uważam wygenerowanie obszernej bazy danych dla fazy *bcc* stopów Fe-Cr-Mn-Ni. Pozwala to na rozszerzenie termodynamicznej bazy danych (ang. thermodynamic data base - TDB), a później na wiarygodne przewidywanie diagramów fazowych dla stopów stosując metodę *CALPHAD*, czy w przyszłości implementując metody uczenia maszynowego.

Ogólnie, oceniam *Rozprawę* jako bardzo dobrą. W opinii recenzenta, przedstawiona *Rozprawa* stanowi duże osiągnięcie badawcze Doktoranta, który wykazał się umiejętnością sprawnego posługiwania się różnymi metodami teoretycznymi, umiejętnością krytycznej oceny otrzymanych wyników, dobrą znajomością badanego zagadnienia, i jest w stanie wskazać nowe perspektywy badań. *Rozprawa* zawiera nowe wartościowe wyniki i pogłębia znacząco znajomość mechanizmów tworzenia się stopów o wysokiej entropii. Ze względu na uzyskane ilościowe wiarygodne przewidywania, praca ma duże znaczenie praktyczne. Praca stanowi ważne osiągnięcie Doktoranta zarówno w dziedzinie nauki o materiałach, jak i fizykochemii materiałów. Zdaniem recenzenta przedstawiona *Rozprawa* całkowicie spełnia wymagania ustawy i jednoznacznie kwalifikuje Doktoranta do otrzymania stopnia doktora. W związku z tym **wnoszę o dopuszczenie pana mgr Marka Fedorova do dalszych etapów przewodu doktorskiego.**

Z poważaniem



Prof. dr hab. Jacek A. Majewski