

Dr hab. Małgorzata Samsel-Czekała, prof. INTiBS PAN
Oddział Teorii Materii Skondensowanej,
tel.: +48 71 3954 322
e-mail: m.samsel@intibs.pl

Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych
im. Włodzimierza Trzebiatowskiego Polskiej Akademii Nauk
ul. Okólna 2, 50-422 Wrocław

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr inż. Kingi Marii Jasiewicz
pt.: „Teoretyczne badania struktury elektronowej i wybranych własności stopów
o wysokiej entropii na bazie metali przejściowych”

Recenzowana rozprawa doktorska mgr inż. Kingi Marii Jasiewicz, pt.: „*Teoretyczne badania struktury elektronowej i wybranych własności stopów o wysokiej entropii na bazie metali przejściowych*”, została ukończona w 2022 r. Przedstawione zostały w niej wyniki badań teoretycznych, otrzymanych przez Autorkę podczas studiów doktoranckich w zespole pod kierunkiem promotora Prof. dra hab. inż. Janusza Tobały, w Katedrze Fizyki Materii Skondensowanej na Wydziale Fizyki i Informatyki Stosowanej Akademii Górniczo-Hutniczej (AGH) im. Stanisława Staszica w Krakowie. Są to wyniki obliczeń struktury pasmowej, wykonanych z użyciem metod na bazie teorii funkcjonału gęstości (z ang. *Density Functional Theory*, DFT), dla tytułowych stopów o wysokiej entropii konfiguracyjnej (z ang. *High Entropy Alloy*, HEA). Pan Promotor jest wybitnym specjalistą w badaniach teoretycznych, w szczególności z użyciem metod DFT różnorodnych materiałów.

Praca doktorska Pani Jasiewicz ma tradycyjną formę monografii (maszynopisu książki), napisanej w j. polskim i zawiera prezentację oryginalnych wyników Doktorantki, z których większość została już opublikowana w latach 2015-2019 w 4 międzynarodowych recenzowanych czasopismach, w których jest ona pierwszą Współautorką, w tym w prestiżowym *Physical Review B*, tak więc jej wkład można uznać za wiodący. Jednakże nie znalazłam nigdzie deklaracji, czy wszystkie bogate wyniki przedstawione w rozprawie jako oryginalne zostały uzyskane osobiście przez Doktorantkę? Dlatego też oczekuję komentarza

ze względu na obecność także innych fizyków teoretyków na liście współautorów publikacji Pani Jasiewicz.

Rozprawa obejmuje w sumie 143 strony, łącznie z dodatkami. Rozpoczyna się od pojedynczych stron oświadczeń i podziękowań oraz półtorastronicowego „Spisu treści. Następnie zamieszczony jest przydatny „Wykaz skrótów i oznaczeń”. Po nim spodziewałabym się zwyczajowo dołączanych krótkich streszczeń w j. polskim i angielskim, brakuje ich jednak w całej rozprawie. Kolejnym nienumerowanym rozdziałem jest trzystronicowy „Wstęp”, który zwięźle i ciekawie wprowadza czytelnika w tematykę rozprawy. Nie został jednak wyszczególniony w „Spisie treści” na str. 4. Rozprawa składa się z zasadniczych trzech części (I-III). Część I „Wprowadzenie teoretyczne”, licząca 32 strony, podzielona jest na 3 rozdziały. Doktorantka omówiła w nich kolejno charakterystykę stopów o wysokiej entropii konfiguracyjnej (HEA) w szczególności pod względem właściwości strukturalnych (Rozdział 1). Następnie umiejętnie opisała podstawy metod obliczeń struktury elektronowej na bazie DFT jak również użytej w rozprawie metody KKR (Korringi-Kohna-Rostokera) oraz przybliżenia koherentnego potencjału (z ang. *Coherent Potential Approximation*, CPA) (Rozdział 2), a także elementy mikroskopowej teorii nadprzewodnictwa konwencjonalnego (typu BCS) oraz oddziaływania elektron-fonon (Rozdział 3), których parametry zostały oszacowane w dysertacji (Rozdział 4). W kluczowej Części II, liczącej 76 stron, przedstawione zostały „Wyniki obliczeń”, czyli oryginalnych obliczeń Doktorantki, wykonanych dla nadprzewodzących stopów TaNbHfZrTi (Rozdział 4) oraz stopów magnetycznych CoCrFeNiAl (Rozdział 5), które zostały przedyskutowane w szerszym kontekście wyników teoretyczno-eksperymentalnych. Oba rozdziały poprzedzone są stroną, zawierającą „Szczegóły techniczne obliczeń”, a każdy z nich zakończony - odrębnym podsumowaniem, natomiast cała Część II – trzystronicowym „Podsumowaniem rozprawy”. Ostatnia Część III „Dodatki”, licząca 26 stron, zawiera dwa krótkie ilustrowane Dodatki A i B ze szczegółami obliczeń, a także Listę 4 publikacji współautorstwa Pani Jasiewicz, zawierających wyniki rozprawy, oraz Listę 10 prezentacji konferencyjnych tych wyników, a następnie odrębne Spisy rysunków (aż 65 pozycji) i tablic (12 tabel) oraz obszerną Bibliografię, obejmującą 156 trafnie dobranych książek i publikacji w większości anglojęzycznych, w tym 3 z 4 wyżej wspomnianych publikacji Doktorantki.

Przechodząc do omawiania poszczególnych rozdziałów rozprawy zauważyłam, że w „Wykazie skrótów i oznaczeń” skrót „DFT” został omyłkowo przetłumaczony jako „teoria wielokrotnego rozpraszania” zamiast „teoria funkcjonału gęstości”, mimo że

w późniejszym tekście rozprawy podane zostało jego prawidłowe tłumaczenie. Występują tutaj jak i później żargonowe kalki językowe z j. ang. „struktura kubiczna” zamiast „struktura regularna” czy też „energia formowania” zamiast „energia tworzenia”. Pojawia się także niezbyt fortunne oznaczenie „ e/a ” na liczbę elektronów walencyjnych na atom, podczas gdy lepiej byłoby użyć „ e/at ”, gdyż „ a ” kojarzy się raczej z parametrem sieci. Zauważyłam także literówkę we frazie „masa atomowa i -tego pierwiastka” zamiast „... i -tego ...”.

Z kolei „Wstęp” zawiera m.in. rys historyczny o stopach metali, w szczególności wieloskładnikowych i nieuporządkowanych, określonych jako stopy o wysokiej entropii konfiguracyjnej (HEA). Autorka uzasadniła atrakcyjność badań takich stopów ze względu na unikalne właściwości strukturalne z istotną rolą nieporządku w stabilizacji fazy krystalicznej, jak również mechaniczne, takie jak m.in. wysoka twardość a zarazem sprężystość, czy odporność na korozję i zużycie, dzięki którym posiadają duży potencjał aplikacyjny. W ostatnich latach, także specjalne właściwości magnetyczne i występowanie nadprzewodnictwa w układach HEA wzbudzają szerokie zainteresowanie. Doktorantka przedstawiła tutaj w skrócie strukturę rozprawy, motywację do podjęcia badań dla wybranych stopów oraz przedmiot i zakres tych badań, opisanych w Rozdziałach 4 i 5. W szczególności Rozdział 4 obejmuje dyskusję wyników obliczeń metodą KKR-CPA struktury elektronowej oraz wybranych wielkości fizycznych oraz symulacje numeryczne wpływu czynników, takich jak ciśnienie czy dystorsja sieci krystalicznej na parametry nadprzewodnictwa stopów TaNbHZrTi, jak również opracowanej przez Doktorantkę metody wyznaczania zależności temperatury Debye’a od ciśnienia dla stopów z wysokim nieporządkiem chemicznym (HEA). Natomiast Rozdział 5 dotyczy stabilności struktury krystalicznej i preferencji faz w układach stopów magnetycznych CrCoFeNiAl. Głównym celem rozprawy, który nie został określony wprost, było najprawdopodobniej (str. 9): *„Poznanie i zrozumienie mechanizmów prowadzących z jednej strony do formowania specyficznych struktur krystalicznych, a z drugiej do wielofazowych układów HEA, wydaje się być kluczowe w celu bardziej efektywnego poszukiwania nowych stopów o żądanych własnościach fizycznych (mechanicznych, magnetycznych, nadprzewodzących, termoelektrycznych).”*

Rozdział 1 (Części I) obejmuje zwięzły, ilustrowany przegląd podstawowych i bardziej zaawansowanych pojęć i wielkości, takich m.in. jak entropia konfiguracyjna, entalpia i entropia mieszania, przydatnych w charakteryzacji stopów HEA pod względem strukturalnym. Pani Jasiewicz zwróciła uwagę na prostotę struktury krystalicznej HEA, które krystalizują zwykle w układzie regularnym typu *bcc*, *fcc*, a czasem w układzie heksagonalnym typu *hcp*,

pomimo silnego nieporządku chemicznego (losowego przestrzennego rozmieszczenia różnych pierwiastków w równoważnych pozycjach atomowych sieci krystalicznej). Doktorantka rozważyła również problem konkurencji czy współistnienia faz o różnej koncentracji atomów poszczególnych pierwiastków oraz faz różniących się strukturą krystaliczną czy też dystorsją sieci krystalicznej, także w ramach jednego materiału typu HEA. Wymieniła również mechanizmy formowania stopów HEA oraz podała kryteria, zgodnie z którymi dany układ powinien zawierać kilka nieuporządkowanych faz HEA lub wytrącenia związków międzymetalicznych bądź też utworzyć szkło metaliczne. Autorka przeprowadziła dyskusję tych kryteriów, powołując się na liczne teoretyczno-eksperymentalne przykłady takich układów w literaturze. Rozdział 1 został napisany w sposób ciekawy i w dobrym stylu oraz wykazał jej zaawansowaną znajomość tematyki właściwości strukturalnych HEA. Jednak występują w nim pewne drobne błędy. Pośrodku str. 12 brakuje odstępów pomiędzy zdaniami „...krystalicznej Entropia...”. Natomiast na dole tej strony równanie (1.2) definiuje raczej zmianę entropii konfiguracyjnej a nie entropię konfiguracyjną - jak podała Autorka przed tym wzorem. Rysunek 1.3 (i jego podpis) na str. 15 zawiera niejednoznaczne oznaczenia, ponieważ jego lewa i prawa część, oznaczone zostały odpowiednio literami „a)” i „b)”, takimi samymi, jakie występują ponownie wewnątrz części „b)” rysunku. Lepiej byłoby oznaczyć lewą i prawą część rysunku jako I i II. Natomiast na str. 20 warto było zamieścić także używane polskie tłumaczenie skrótu „IRBZ (*irreducible part of the Brillouin zone*)” - „nieredukowalna (lub asymetryczna) część strefy Brillouina”.

Kolejny Rozdział 2 (Część I) jest bardzo ważny z punktu widzenia użytej w rozprawie metodologii, ponieważ Pani Jasiewicz opisała w nim w skondensowany sposób podstawy formalizmu ogólnej teorii funkcjonału gęstości (DFT), opartej na fundamentalnych twierdzeniach Hohenberga-Kohna, oraz jej praktyczne zastosowanie w postaci równań Kohna-Shama, a także różnych przybliżeń potencjału wymiennie-korelacyjnego. Oczekiwałam jednak nieco szerszej dyskusji o przydatności i stosowalności tych przybliżeń w recenzowanej rozprawie. Natomiast Doktorantka bardziej szczegółowo opisała zastosowaną w rozprawie metodę KKR oraz przybliżenie koherentnego potencjału (CPA) do opisu nieuporządkowanych stopów i alternatywną do niego metodę superkomórki. Warto podkreślić, że są to dwa najlepsze podejścia do opisu tego zagadnienia. Zasadniczo rozdział ten jest dobrze napisany. Znalazłam w nim jednak drobne błędy. Na str. 22 pod równaniem (2.2) oznaczenia odległości „jądro-jądro, elektron-jądro oraz elektron-elektron” powinny być podane w innej kolejności: „elektron-jądro, elektron-elektron oraz jądro-jądro”. Na stronie 32 po równaniu (2.56) pojawia

się niefortunne zdanie: „*W oparciu o efektywne funkcję Greena układu atomów CPA, będącą funkcją Greena wyśredniowaną względem możliwych konfiguracji ...*”, które powinno brzmieć: „*W oparciu o efektywną funkcję Greena układu atomów CPA, będącą funkcją Greena uśrednioną względem możliwych konfiguracji ...*”. Doktorantka mogła także pokusić się na str. 33 o przetłumaczenie z j. ang. terminu „*band folding*” jako „składanie/zwijanie się pasm” i wytłumaczyć, na czym polega ten problem.

W ostatnim Rozdziale 3 (w Części I) p. Kinga Jasiewicz podała podstawowe pojęcia dotyczące zjawiska nadprzewodnictwa oraz elementy wyprowadzenia (w formalizmie II kwantyzacji) mikroskopowej teorii nadprzewodnictwa konwencjonalnego typu BCS, opartego na parowaniu elektronów (tworzeniu par Coopera) za pośrednictwem przyciągającego oddziaływania elektron-fonon. Doktorantka przedstawiła tu również uogólnienie tego oddziaływania z użyciem funkcji sprzężenia Eliashberga, a także relacje wiążące (w ramach teorii BCS) podstawowe parametry nadprzewodnictwa: temperaturę krytyczną, przerwę energetyczną, temperaturę Debye’a oraz stałą sprzężenia elektron-fonon. Następnie wykorzystała je w Rozdziale 4 do wyznaczenia parametrów nadprzewodnictwa na bazie własnych wyników obliczeń DFT dla wybranych nieuporządkowanych stopów HEA, w których zaobserwowane zjawisko nadprzewodnictwa okazało się być zgodne z teorią BCS. Pani Jasiewicz trafnie wybrała i umiejętnie opisała te trudne zagadnienia na bazie zaawansowanego formalizmu matematycznego teorii BCS i jej uogólnień.

W kluczowych Rozdziałach 4 i 5 (w Części II) Doktorantka przedstawiła oryginalne wyniki własnych obliczeń oraz ich dyskusję, co stanowi zasadniczą część dysertacji. Rozdziały te poprzedza krótki jednostronicowy wstęp zatytułowany „Szczegóły techniczne obliczeń”, w którym znajduje się dosyć obszerny opis parametrów przyjętych w obliczeniach struktury elektronowej wybranych stopów HEA za pomocą głównej metody KKR. Brakuje tu jednak istotnych informacji, np. w jaki sposób uwzględnione zostały efekty relatywistyczne w tych obliczeniach, przypuszczalne w przybliżeniu skalarnie relatywistycznym? Dlaczego Doktorantka ograniczyła się jedynie do użycia przybliżenia LDA potencjału wymiennokorelacyjnego w ramach metody KKR? Czy były podjęte próby użycia przybliżeń GGA lub LDA+U? Natomiast bardzo ogólnikowo zostały opisane obliczenia gęstości stanów fononowych za pomocą pakietu Quantum Espresso oraz symulacji dystorsji sieci krystalicznej z użyciem pakietu Wien2k. Nie wiadomo, czy Doktorantka sama wykonała wszystkie te obliczenia?

Rozdział 4 poświęcony nadprzewodzącym stopom TaNbHfZrTi rozpoczyna się od przydatnego, zwięzłego i ciekawego przeglądu dostępnych w literaturze wyników pomiarów ich eksperymentalnych właściwości, w tym także wykonanych przez współautorów publikacji Doktorantki, ilustrowanego wykresami zaczerpniętymi z innych publikacji. Znajdują się w nim jednak nieprecyzyjne określenia np. na str. 45 pod Rysunkiem 4.2 występuje określenie „wartości elektronowego ciepła właściwego” zamiast „wartości współczynnika elektronowego ciepła właściwego”, dalej podobnie „sieciovego ciepła właściwego” zamiast „współczynnika sieciowego ciepła właściwego”. Natomiast jednostki podane są niekonsekwentnie raz kursywą a innym razem bez kursywy, czasem brakuje także odstępów pomiędzy wartościami a jednostkami.

Następnie Rozdział 4 zawiera obszerny, bogato ilustrowany, syntetyczny opis i dyskusję wyników obliczeń Pani Kingi Jasiewicz, wykonanych głównie dla dwóch stopów HEA o zbliżonej stechiometrii $Ta_{0.34}Nb_{0.33}Hf_{0.08}Zr_{0.14}Ti_{0.11}$ oraz $Ta_{0.335}Nb_{0.335}Hf_{0.11}Zr_{0.11}Ti_{0.11}$, z których większość (jak podaje) została zamieszczona w dwóch publikacjach, w których jest ona pierwszą Współautorką: [1] K. Jasiewicz i inni, Phys. Status Solidi RRL **10**, 415 (2016); [2] K. Jasiewicz i inni, Phys. Rev. B **100**, 184503 (2019). Ponadto wybrane obliczenia zostały wykonane dla 4 innych stopów o nieco innej stechiometrii niż dwa ww. stopy, a także dla podobnych układów z dodatkiem atomów wanadu.

Wiele z rysunków zamieszczonych w Rozdziale 4 (analogicznie w kolejnym) jest podobna, tylko np. w nieco innej skali, lub identyczna do rysunków zamieszczonych w publikacjach współautorstwa Doktorantki, a niestety co istotne brakuje odnośników do tych publikacji pod rysunkami. Dla przykładu Rysunek 4.4 a) i b) na str. 47 przedstawia wykresy takich samych gęstości stanów elektronowych wyznaczonych metodą KKR-CPA dla stopu $Ta_{0.34}Nb_{0.33}Hf_{0.08}Zr_{0.14}Ti_{0.11}$ (lewy panel) jak Rysunek 1 (a) w publikacji [1], natomiast prawy panel tego rysunku ilustruje wykresy takich samych gęstości stanów elektronowych dla stopu $Ta_{0.335}Nb_{0.335}Hf_{0.11}Zr_{0.11}Ti_{0.11}$ jak pierwszy panel (dla 0 GPa) na Rysunku 7 w publikacji [2]. Poza tym podpis pod Rysunkiem 4.4 (podobnie jak i pod Rysunkiem 4.5) nie powinien zawierać na początku wzoru „(Ta Nb)_{0.67}(H Zr Ti)_{0.33}”, który jest przybliżony dla pierwszego ze stopów w lewym panelu. Ogólnie w rozprawie występuje wiele niekonsekwencji w oznaczeniach stężeń stopów HEA, które utrudniają czytelnikowi ich rozróżnienie. Rysunek 4.6 na str. 49 zawiera porównanie struktur pasmowych dwóch stopów a jego górna część, na której brakuje oznaczenia „a)”, przedstawia taką samą dyspersję pasm jak Rysunek 2 w publikacji [1] tylko wartości na skali energii zostały podane najprawdopodobniej w innych jednostkach [Ry]

a etykietę pozostawiono omyłkowo w [eV] tak jak w publikacji? Natomiast część „b)” Rysunku 4.6 przedstawia dla porównania analogiczną dyspersję pasm dla drugiego stopu, zaczerpniętą z Rysunku 9 (0 GPa) w publikacji [2] tylko w nieco rozszerzonej skali energii. Rysunek 4.5 jest słabo czytelny, ponieważ kolorowe linie przerywane praktycznie zlewają się z analogicznymi liniami ciągłymi. Rysunki 4.27, 4.29 i 4.34 są identyczne odpowiednio do Rysunków 7, 13 i 16 w publikacji [2], do której brakuje odnośników. Podobnie Rysunek 4.30 jest złożony z Rysunków 9 i 10 w publikacji [2] bez odnośnika do niej.

Ponieważ struktura elektronowa rozważanych w Rozdziale 4 dwóch kluczowych stopów HEA okazała się prawie identyczna, p. Kinga Jasiewicz ograniczyła szczegółową analizę parametrów nadprzewodnictwa do właściwości stopu $Ta_{0.335}Nb_{0.335}Hf_{0.11}Zr_{0.11}Ti_{0.11}$, uzyskując wiele interesujących wyników, wymienionych w „Podsumowaniu rozdziału 4”. Do najważniejszych osiągnięć opisanych w tym rozdziale dla stopów TaNbHfZrTi można zaliczyć:

- Wykazanie niewielkiego rozmycia przez nieporządek pasm elektronowych za pomocą techniki pasm zespolonych.
- Potwierdzenie konwencjonalnego mechanizmu nadprzewodnictwa i dominującego wkładu elektronowego, pochodzącego od atomów Ta i Nb, do stałej sprzężenia elektron-fonon.
- Dla rozważanych stopów HEA, opracowanie i zastosowanie z powodzeniem rozszerzenia przybliżonej metody opisu drgań atomowych w celu wyznaczania stałej sprzężenia elektron-fonon.
- Przeprowadzenie analizy zależności stałej sprzężenia elektron-fonon od liczby elektronów walencyjnych i otrzymanie maksimum tej zależności dla parametru, zgodnego z wynikami eksperymentalnymi.
- Określenie za pomocą metody superkomórek wpływu dystorsji na strukturę elektronową i nadprzewodnictwo i wykazanie, że jej uwzględnienie w obliczeniach poprawia zgodność pomiędzy teoretycznymi parametrami nadprzewodnictwa: stałą sprzężenia elektron-fonon i temperaturą krytyczną oraz danymi doświadczalnymi.
- Zbadanie wpływu ciśnienia na właściwości wybranego stopu, które wykazało możliwość topologicznego przejścia struktury pasmowej typu Lifshitz pod wpływem ciśnienia. W celu wyznaczenia zmian wkładu fononowego do sprzężenia elektron-fonon, opracowanie oryginalnej metody (rozszerzenia metody Debye’a Grüneisena) wyznaczania funkcji zależności temperatury Debye’a od ciśnienia na podstawie parametrów, uzyskanych z eksperymentu (temp. Debye’a w warunkach atmosferycznych, parametru Grüneisena,

współczynnika rozszerzalności cieplnej, modułu sprężystości oraz jego pochodnej ciśnieniowej) i uzyskanie bardzo dobrej zgodności wyznaczonej zależności temperatury krytycznej przejścia do stanu nadprzewodzącego od ciśnienia z danymi eksperymentalnymi.

Rozdział 5 jest dwa razy krótszy od poprzedniego i napisany w bardziej zwięzły sposób, ale również wzbogacony licznymi ilustracjami i tabelami. Poświęcony jest analizie wyników obliczeń Pani Jasiewicz, wykonanych dla pięciu przedstawicieli stopów magnetycznych HEA CoCrFeNiAl o różnym deficycie atomów poszczególnych pierwiastków. Większość wyników ukazała się w pozostałych dwóch publikacjach, w których Doktorantka jest również pierwszą współautorką: [3] K. Jasiewicz i inni, *J. Alloys Compd.* **648**, 307 (2015); [4] K. Jasiewicz i inni, *Acta Phys. Pol. A* **133**, 511 (2018).

W Rozdziale 5 występują błędne oznaczenia stopów. Przykładowo w opisie Rysunków 5.2 na str. 95 oraz 5.15 na str. 111 we wzorze „CrCoFeNi_xNiAl” nie powinno być symbolu pierwiastka „Ni”. W pierwszym wierszu na str. 96 jest powielony ten sam wzór „CrCo_xFeNiAl”, podczas gdy w drugim przypadku powinien to być wzór „CrCoFeNi_xAl”. Na str. 111 w drugim wierszu trzy razy pojawia się ten sam wzór „Cr_xCoFeNiAl”. Poza tym w opisie Rysunku 5.9 na str. 104 podane jest błędnie „w fazie bcc” zamiast „w fazie fcc”. Natomiast Rysunek 5.5 na str. 99 jest prawie identyczny z Rysunkiem 2 w publikacji [4] a brakuje do niej odnośnika. Pojawiają się też drobne błędy językowe, np. na dole str. 95 jest wyrażenie „wprostproporcjonalnie” bez odstępów pomiędzy wyrazami, pośrodku str. 100 w zdaniu „Zwiększenie stężenia chromu w układzie Cr_xCoFeNiAl o strukturze bcc przesuwanie się (...)” brakuje słowa „powoduje” przed wyrazem „przesuwanie się”. W trzecim wierszu na str. 104 pojawia się błędne wyrażenie „powierzchniownie centrowanej” zamiast „powierzchniowo centrowanej”. Na str. 113 w dwóch miejscach występuje nieprawidłowe określenie, że momenty magnetyczne w rozpatrywanych stopach są ustawione względem siebie „antyferromagnetycznie” zamiast „antyrównoległe”, zwłaszcza że wybrane stopy zachowują się jak ferrimagnetyki a nie ferromagnetyki. Co istotne, nie wiadomo w jakim przybliżeniu zostały wykonane obliczenia momentów magnetycznych stopów, podejrzewam, że w skalarnie relatywistycznym? Co oznaczają całkowite momenty magnetyczne stopów, wypadkowy moment magnetyczny (spinowy i orbitalny?), pochodzący od poszczególnych atomów oraz obszaru międzywęzłowego? Czy w Tablicy 5.4 przedstawione są tylko momenty spinowe poszczególnych atomów? Dyskusyjny jest uzyskany niewielki moment magnetyczny atomów Al, który wydaje się być efektem niefizycznym, wynikającym raczej z niedokładności metody obliczeniowej? Niezależnie od powyższych uwag krytycznych w Rozdziale 5 Doktorantka

uzyskała po optymalizacji strukturalnej stopów CrCoFeNiAl wartościowe wyniki, dotyczące preferencji ich faz krystalicznych *bcc* lub *fcc*. Zaproponowała także empiryczne parametry, związane ze stężeniami pierwiastków w tych stopach, które pozwalają przewidzieć ich strukturę krystaliczną, a także wyznaczyła obszar współistnienia tych dwóch faz z wykorzystaniem metody wspólnej stycznej. Dzięki wykonaniu szeregu obliczeń struktury elektronowej z uwzględnieniem polaryzacji spinowej dla różnych stężeń poszczególnych pierwiastków w stopach CrCoFeNiAl, Doktorantka otrzymała nietrywialne wyniki, że część tych stopów może porządkować się ferrimagnetycznie, w skutek antyrównoległego ustawienia momentów magnetycznych atomów chromu względem momentów magnetycznych kobaltu, żelaza i niklu.

Wszystkie najważniejsze wyniki rozprawy zostały szczegółowo wymienione w trzystronicowym „Podsumowaniu rozprawy”.

W „Dodatku B” na str. 123 w podpisach Rysunków B.4 i B.5 zamiast określenia „stężeń żelaza” powinno być odpowiednio „stężeń niklu” i „stężeń glinu”.

Pewną niekonsekwencją jest, że 3 z 4 publikacji współautorstwa Doktorantki na Liście publikacji na str. 124 pojawiają się ponownie w „Bibliografii” jako publikacje [93,95,138]. Należy podkreślić, że publikacje te z listy JCR o znaczącym współczynniku wpływu były licznie cytowane w sumie ok. 70 razy, co jest imponującym wynikiem i dobrze świadczy o aktualności i znaczeniu tych badań.

Natomiast na „Liście konferencji - autorstwa lub współautorstwa” Doktorantki, jest ona pierwszą współautorką. Brakuje jednak zaznaczenia charakteru prezentacji i autora prezentującego. Udało mi się ustalić, że p. Jasiewicz prezentowała osobiście w większości plakaty na krajowych i zagranicznych konferencjach (pozycje 1-5,7,9), podczas gdy pozycja 10 to wykład plenarny, prezentowany przez innego współautora (B. Wiendlochę). W pozycji 4 brakuje 1 współautora oraz jest nieco inny tytuł niż w książce streszczeń konferencyjnych.

W podsumowaniu, uważam, że rozprawa doktorska pani mgr inż. Kingi Marii Jasiewicz jest spójna tematycznie i stanowi oryginalne rozwiązanie aktualnego problemu naukowego z pogranicza fizyki materii skondensowanej i fizykochemii materiałów, które doczekało się także niezależnej pozytywnej oceny recenzentów 4 publikacji o zasięgu międzynarodowym.

Pomimo dostrzeżonych błędów i braków, wysoko oceniam poziom naukowy dysertacji, która obejmuje opracowanie bogatego zbioru dobrej jakości wyników, uzyskanych dzięki opanowaniu przez p. Jasiewicz zaawansowanego, warsztatu metod

obliczeniowych, oraz zawiera ich rzeczową dyskusję, wykazującą także obszerną wiedzę Doktorantki. Niniejsza rozprawa wnosi istotny i rzetelny wkład w rozpoznanie struktury krystalicznej oraz elektronowej, a także charakterystyk nadprzewodnictwa i magnetyzmu w wybranych nieuporządkowanych stopach o wysokiej entropii, zawierających atomy metali przejściowych *d*-elektronowych. W mojej ocenie spełnia ona wszystkie zarówno ilościowe jak i jakościowe ustawowe i zwyczajowe kryteria stawiane rozprawom doktorskim w dziedzinie nauk ścisłych i przyrodniczych w dyscyplinie nauk fizycznych. Tak więc wnoszę o dopuszczenie pani mgr inż. Kingi Marii Jasiewicz do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

