Prof. dr hab. Adam Kiejna
Uniwersytet Wrocławski
Instytut Fizyki Doświadczalnej

Ocena rozprawy habilitacyjnej dr Marii Pugaczowej-Michalskiej pt. „Własności stanu podstawowego wybranych stopów Heuslera i związków międzymetalicznych z Ce na podstawie badań metodami z pierwszych zasad" oraz jej dorobku naukowego

Dr Maria Pugaczowa-Michalska ukończyła studia magisterskie na Wydziale Fizyki Uniwersytetu Adama Mickiewicza w 1992 r. Po studiach doktoranckich w Instytucie Fizyki Molekularnej Polskiej Akademii Nauk (IFM PAN) w Poznaniu w 1997 r. uzyskała stopień doktora nauk fizycznych na podstawie rozprawy „Wpływ uporządkowania chemicznego na strukturę elektronową i własności magnetyczne stopów Heuslera" i rozpoczęła pracę w IFM PAN, gdzie obecnie jest zatrudniona na stanowisku asystenta. Dotychczasowa działalność naukowa habilitantki koncentrowała się wokół badań dotyczących stopów Heuslera i związków międzymetalicznych, których magnetyzm zmienia się znacząco w zależności od składu atomowego, konfiguracji atomów w komórce i temperatury.

Rozprawa habilitacyjna

Na rozprawę habilitacyjną dr Marii Pugaczowej-Michalskiej składa się 10 prac opublikowanych w latach 1999-2008, w czasopismach fizycznych o światowym obiegu: *Physica Status Solidi B* (2), *Acta Physica Polonica A* (3), *Journal of Alloys and Compounds* (2), *Solid State Communications* (1), *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* (1), *Intermetallics* (1). Tytuł rozprawy odpowiada tematyce tych prac a jej temat stanowi rozszerzenie wcześniejszych badań habilitantki i dotyczy właściwości fizycznych dwóch grup związków międzymetalicznych: 1.) trójskładnikowych stopów Heuslera na bazie Ni i Mn, typu Ni_2MnX (gdzie X oznacza pierwiastek niemagnetyczny) i NiMnSb, oraz czteroskładnikowego $Cu_{2-x}Pd_xMnAl$, 2.) związków typu $CeNi_4Z$ (gdzie Z = Ga, Si, Cu) o strukturze heksagonalnej typu $CaCu_5$. Do rozprawy dołączono napisane po polsku, liczące 33 strony, omówienie cyklu publikacji. Zawiera ono krótkie podsumowanie stanu badań nad związkami metalicznymi będącymi przedmiotem rozprawy, stosowanej metodyki obliczeń oraz omówienie i podsumowanie wyników przedstawionych w rozprawie. Zainteresowanie stopami Heuslera na bazie Ni i Mn jest stosunkowo nowe i wiąże się z odkryciem zjawisk: magnetycznej pamięci kształtu, supersprężystości i magnetokalorycznego, oraz z zastosowaniami w spintronice. Z kolei związki typu $CeNi_4Z$ są interesujące ze względu na

obecność ceru, charakteryzującego się niestabilnością powłoki elektronowej 4f. Z niestabilnością tą wiąże się występowanie takich właściwości jak: anomalna zależność oporu elektrycznego, zachowanie typu ciężkich fermionów, mieszana walencyjność i nadprzewodnictwo. Jednak podstawowe własności fizyczne tych związków nie były badane przed rokiem 2000, toteż wybór tematyki badań należy uznać za bardzo aktualny.

Rozprawa nie zawiera spektakularnego odkrycia, czy przełomowego wyniku. Jej wartość polega na wykorzystaniu metod obliczeniowych z pierwszych zasad do przedstawienia analizy ilościowej i systematyzacji właściwości strukturalnych, elektronowych i magnetycznych dla szerokiej gamy badanych związków międzymetalicznych. W dużej mierze uzupełniają one wyniki otrzymane przez innych autorów dla podobnych układów, przyczyniając się w ten sposób do bardziej kompletnego rozumienia natury ferromagnetyzmu. W swoich badaniach habilitantka posługuje się dwiema nowoczesnymi metodami obliczania struktury elektronowej, bazującymi na teorii funkcjonału gęstości: metodą ciasnego wiązania liniowych orbitali typu „muffin-tin" (TB-LMTO) w przybliżeniu kul atomowych oraz metodą pełnego potencjału z minimalną bazą lokalnych orbitali (FPLO). Obliczenia struktury elektronowej badanych związków wymagają adekwatnego opisu efektów wymiany i korelacji. Habilitantka stosowała przybliżenie lokalnej gęstości (LDA) z uwzględnieniem poprawek nielokalnych. W swoich obliczeniach korzystała z dwóch wysokiej jakości programów obliczeniowych: ogólnie dostępnego programu TB-LMTO opracowanego w Sztutgarcie oraz komercyjnego programu FPLO opracowanego w Dreźnie. Pewien niedosyt budzi brak wyjaśnienia powodów stosowania różnych programów do obliczeń związków tego samego typu oraz dyskusji ewentualnych różnic w wynikach, uzyskanych różnymi metodami. To samo dotyczy stosowania poprawek gradientowych do energii wymiany i korelacji. Habilitantka nie przedstawia swojego poglądu na temat ich stosowania i czy w istocie poprawiają one opis struktury elektronowej badanych układów.

W pracy **PM.1**, dr Pugaczowa-Michalska badała wpływ domieszkowania Pd na właściwości stanu podstawowego stopu Cu_2MnAl. Wyniki obliczeń jednoznacznie wskazują, że czteroskładnikowy stop $Cu_{2-x}Pd_xMnAl$ charakteryzuje się stabilną strukturą $L2_1$ dla koncentracji $x \leq 0{,}75$, natomiast dla $x > 1{,}0$ strukturą stabilną jest B2 (chlorku cezu). Zmianie struktury krystalicznej $L2_1$ na B2 towarzyszy zmiana uporządkowania ferromagnetycznego (FM) na antyferro-magnetyczne (AF). Największy wkład do całkowitego momentu magnetycznego, który wzrasta z koncentracja Pd, wnosi moment magnetyczny Mn. Na samych atomach Pd niewielki moment magnetyczny pojawia się jedynie w fazie FM i znika w fazie AF. Wyniki tej pracy zgadzają się z eksperymentem uzupełniają istotnie wcześniejsze wyniki badań neutronowych innych autorów.

Kolejne dwie prace są poświęcone właściwościom stopu półmetalicznego typu NiMnSb o

strukturze $C1_b$. Obliczenia przedstawione w pracy **PM.2** pokazały, że domieszki Pt pozwalają modyfikować strukturę elektronową tego stopu z półmetalicznej na metaliczną przy czym, o szerokości przerwy energetycznej stanu podstawowego decyduje konfiguracja atomów w komórce elementarnej. Również niewielkie odkształcenia idealnej struktury lub występujące w niej naprężenia zmieniają półmetaliczny charakter tego stopu. Stanowiło to motywację do zbadania właściwości ciśnieniowych i termicznych stopu NiMnSb, przedstawionych w pracy **PM.3**. Wyznaczono w niej moduł ściśliwości i jego pochodną oraz zależność momentu magnetycznego od ciśnienia. Współczynnik rozszerzalności cieplnej, który został obliczony w modelu Debye'a-Grüneisena z uwzględnieniem wpływu anharmoniczności, jest w dobrej zgodności z pomiarami i potwierdza adekwatność tego modelu do opisu właściwości termicznych stopu NiMnSb w niskich temperaturach.

W pracy **PM.4**, stosując eksperymentalne parametry sieci charakteryzujące różne fazy (zaburzenia struktury) stopu Ni_2MnGa habilitantka dokonała szczegółowej analizy jego struktury elektronowej podczas transformacji martenzytowej, od fazy kubicznej $L2_1$ przez tetragonalną do fazy układu rombowego i pokazała, że faza kubiczna jest najbardziej stabilna.

W pracach **PM.5-PM.7**, habilitantka przedstawiła systematyczne badania wpływu ciśnienia hydrostatycznego na stabilność struktury elektronowej i uporządkowanie ferromagnetyczne w kryształach Ni_2MnX (X = B, Ge, In, Sn, Sb) o strukturze kubicznej $L2_1$. Wyznaczyła parametry stanu podstawowego (stałą sieci, energię kohezji), moduł ściśliwości i jego pochodną, temperaturę Debye'a oraz zależność momentu magnetycznego od ciśnienia. We wszystkich przypadkach struktura ferromagnetyczna $L2_1$ jest bardziej stabilna niż niemagnetyczna. Obliczone stałe sieci dla X = In, Sn, Sb są mniejsze niż eksperymentalne i obliczone przez innych autorów. Z kolei moduł ściśliwości dla stopów z In lub Sn, jest znacznie większy niż obliczony przez innych autorów. Habilitantka wiąże to z uwzględnieniem w jej obliczeniach oddziaływań spin-orbita. Szkoda jednak, że nie weryfikuje tej tezy poprzez wykonanie obliczeń z wyłączonym oddziaływaniem spin-orbita. Na podkreślenie zasługuje obliczenie po raz pierwszy struktury elektronowej oraz wyznaczenie spinowego i orbitalnego wkładu do momentów magnetycznych stopów Ni_2MnB i Ni_2MnGe. Szczegółowa analiza wpływu stanów 3d Mn i Ni na tworzenie się pasma większościowego i mniejszościowego potwierdziła duże rozszczepienie wymienne charakteryzujące stopy z manganem. Obliczona struktura elektronowa została potwierdzona późniejszymi badaniami doświadczalnymi. Przeprowadzone obliczenia wykazały, że lokalne momenty magnetyczne na Ni i Mn oraz całkowity moment magnetyczny, maleją ze wzrostem ciśnienia hydrostatycznego. Charakter zależności momentu magnetycznego od ciśnienia (liniowy lub nieliniowy) jest determinowany przez zachowanie się momentu na atomach Mn.

Badania struktury elektronowej związków międzymetalicznych ceru i niklu ($CeNi_4X$), o strukturze heksagonalnej typu $CaCu_5$, w których jeden z atomów Ni został zastąpiony atomem Cu, Si, lub Ga, zostały opisane w pracach **PM.8-PM.10**. W zależności od wielkości magnetycznego oddziaływania wymiennego związki te charakteryzują się magnetycznym lub niemagnetycznym stanem podstawowym. Obliczenia habilitantki pokazały, że w stanie podstawowym rozpatrywane trzy związki (z X = Cu, Si, Ga) są paramagnetykami. Analizując szczegółowo stopień hybrydyzacji stanów 3d Ni i stanów 4f ceru, w zależności od rodzaju domieszki, habilitantka pokazała, że dla domieszki Cu hybrydyzacja zachodzi poniżej poziomu Fermiego i jest największa spośród badanych domieszek, ze względu na wkład wnoszony przez stany 3d Cu. Jest ona również większa niż dla podobnych związków badanych wcześniej. W dwóch pozostałych związkach (z Si i Ga) położenie stanów 4f w Ce jest przesunięte w stronę wyższych energii. Dla $CeNi_4Si$, poniżej poziomu Fermiego hybrydyzują stany 3d Ni i stany p Si, a stany 3d Ni i stany 4f Ce na poziomie Fermiego. W $CeNi_4Ga$ obliczone gęstości stanów elektronowych i struktura pasmowa pokazują, że poniżej poziomu Fermiego występują głównie stany 3d Ni. Wąskie piki stanów 4f ceru pojawiają się jedynie powyżej poziomu Fermiego. Wyznaczona struktura elektronowa tych związków wykazuje dobrą zgodność z wynikami pomiarów metodą spektroskopii fotorentgenowskiej (XPS). Wyliczone wartości współczynnika elektronowego ciepła właściwego są w dobrej zgodności z wartościami doświadczalnymi i nie wskazują na to, by związki te wykazywały cechy ciężkich fermionów.

Siedem spośród prac wchodzących w skład rozprawy habilitacyjnej, które dotyczącą stopów Heuslera, jest samodzielnymi pracami habilitantki. Trzy pozostałe są odpowiednio pracami dwu- trój- i cztero-autorskimi. W pracy dwuautorskiej dr Pugaczowa-Michalska jest pierwszym autorem, pomimo tego że nie wynika to z kolejności alfabetycznej. W dwóch pozostałych nazwisko habilitantki jest na drugim i czwartym miejscu listy autorów. Oświadczenia współautorów artykułów dołączone do dokumentacji przewodu pozwalają jednoznacznie stwierdzić dominujący wkład habilitantki w wykonanie obliczeń we wszystkich pracach wchodzących w zakres rozprawy.

Cykl artykułów składających się na rozprawę habilitacyjną dr Marii Pugaczowej-Michalskiej stanowi spójną całość. Rozprawa zawiera wiele nowych wyników uzyskanych przy wykorzystaniu nowoczesnych metod obliczeniowych. Poszerzają one naszą wiedzę o stopach Heuslera i związkach międzymetalicznych ceru, wnosząc tym samym istotny wkład do poznania i zrozumienia natury magnetyzmu w związkach międzymetalicznych. Uważam, że przedstawiony cykl prac spełnia wymagania stawiane rozprawom habilitacyjnym.

Dorobek naukowy

Dr Pugaczowa-Michalska opublikowała łącznie 47 prac w czasopismach fizycznych o obiegu międzynarodowym. Na dorobek publikacyjny po doktoracie składa się 41 prac. W tej liczbie dziesięć prac jest jedno-, pięć dwuautorskich, a reszta ma trzech lub więcej autorów. Kilka, chronologicznie pierwszych prac, dotyczyło badań struktury elektronowej i magnetycznej związków międzymetalicznych na bazie rodu, oraz czteroskładnikowych stopów Heuslera, wiążących się z tematyką doktoratu. Dziesięć artykułów wchodzi w zakres rozprawy habilitacyjnej. Zdecydowaną większość pozostałych artykułów stanowią współautorskie prace zarówno teoretyczne, jak i doświadczalno-teoretyczne, o tematyce zbliżonej do przedmiotu rozprawy. Najliczniejsze z nich dotyczą właściwości związków międzymetalicznych o strukturze heksagonalnej typu $CaCu_5$ i $CeCo_4B$, zawierających atom ziem rzadkich i metal przejściowy oraz stopów typu Fe_3Si i Fe_3Al domieszkowanych atomami typu 3d (Cr i Mn).

Około połowa wszystkich prac ukazała się w czasopismach o wskaźniku oddziaływania (IF) przewyższającym jeden lub zbliżonym do jeden, takich jak: *Physica Status Solidi B* (9, IF = 1,17), *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* (4, IF =1.283), *Journal of Alloys and Compounds* (3, IF = 1,510), *Journal of Physics: Condensed Matter* (2, IF = 1,900), *Physica B* (2, IF = 0,822), *Intermetallics* (1, IF = 2,034), *Physical Review B* (1, IF = 3,172), *Solid State Communications* (1, IF = 1,557). Pozostała część ukazała się w czasopismach niższej rangi, np.: *Acta Physica Polonica A* (10 prac, IF = 0,34), *Molecular Physics Reports* (2), *Materials Science – Poland* (2, IF =0,368). Z wykazu cytowań tych publikacji wynika, że wg stanu z listopada 2009 r., ich całkowita liczba wyniosła 96. Prace opublikowane po doktoracie były cytowane ponad 80 razy, natomiast te wchodzące w skład rozprawy habilitacyjnej tylko 10 razy (wyłączając autocytowania). Nie jest to duża liczba ale należy pamiętać, że habilitantka zajmuje się stosunkowo wąską dziedziną badań.

Dr Pugaczowa-Michalska przedstawiała wielokrotnie (po doktoracie - 11 razy) wyniki swoich badań w formie plakatów na międzynarodowych konferencjach naukowych w kraju i za granicą. Poszerzała swoją wiedzę w czasie pobytu na dwóch kilkutygodniowych warsztatach naukowych w Międzynarodowym Centrum Fizyki Teoretycznej w Trieście. Kilkakrotnie wygłosiła referaty na temat wyników swoich badań na seminariach w ośrodkach krajowych. Brała czynny udział w realizacji trzech grantów badawczych (KBN i MNiSW). Przedłożona dokumentacja dowodzi samodzielności habilitantki jeśli chodzi o formułowanie problemów badawczych, jak i ich rozwiązywanie. Część prac jest wynikiem aktywnej współpracy z doświadczalnikami z IFM PAN, oraz z badaczami z innych krajowych ośrodków naukowych. Działalność naukowa zapewniła habilitantce autorytet specjalistki w jej dziedzinie badań. Dowodem tego jest kilkakrotne zapraszanie jej do recenzowania prac dla międzynarodowych czasopism fizycznych. Habilitantka

zdobyła również doświadczenia dydaktyczne, prowadząc kilkakrotnie ćwiczenia dla studentów, z metod obliczeniowych z pierwszych zasad, oraz w czasie opieki nad wykonaniem dwóch prac magisterskich na Wydziale Fizyki Technicznej Politechniki Poznańskiej.

W podsumowaniu, na podstawie przedłożonych mi dokumentów stwierdzam, że dr Maria Pugaczowa-Michalska posiada znaczny dorobek naukowy, który spełnia wymagania stawiane przez Ustawę osobom ubiegającym się o stopień doktora habilitowanego. Dlatego wnoszę o dopuszczenie dr Pugaczowej-Michalskiej do dalszych etapów przewodu habilitacyjnego.

A. Kiejna

Wrocław, 1 lutego 2010 r.