

RECENZJA

rozprawy habilitacyjnej doktor Marii Pugaczowej-Michalskiej p.t.:
„Własności stanu podstawowego wybranych stopów Heuslera i związków
międzymetalicznych z Ce na podstawie badań metodami z pierwszych zasad ”
oraz ocena jej dorobku naukowego.

W latach 1987-1991 dr Maria Pugaczowa-Michalska studiowała fizykę na Wydziale Fizyki Uniwersytetu im. Alischera Navoi w Samarkandzie (Uzbekistan). Od roku 1991 kontynuowała studia na Wydziale Fizyki Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, gdzie w roku 1992 uzyskała tytuł zawodowy magistra fizyki. Bezpośrednio po studiach została słuchaczką studium doktoranckiego w Instytucie Fizyki Molekularnej Polskiej Akademii Nauk. Podczas studiów doktoranckich habilitantka zajmowała się badaniami teoretycznymi struktury elektronowej związków międzymetalicznych metodami *ab-initio*. W roku 1997 uzyskała stopień doktora nauk fizycznych za rozprawę doktorską zatytułowaną „Wpływ uporządkowania chemicznego na strukturę elektronową i własności magnetyczne stopów Heuslera”. Promotorem rozprawy doktorskiej był prof. Andrzej Jezierski z Instytutu Fizyki Molekularnej PAN. Po uzyskaniu stopnia doktora habilitantka rozszerza dotychczasową tematykę badawczą o badania dotyczące wpływu ciśnienia hydrostatycznego na strukturę elektronową i własności magnetyczne szerokiej klasy stopów Heuslera. Wykorzystując technikę obliczeń *ab-initio* rozpoczęła również badania struktury elektronowej układów międzymetalicznych zawierających ziemie rzadkie (cer).

Ocena rozprawy habilitacyjnej.

Tematyka wszystkich publikacji tworzących rozprawę habilitacyjną dr Marii Pugaczowej-Michalskiej dotyczy przede wszystkim obliczeń struktury elektronowej stanu podstawowego wybranych układów międzymetalicznych: trójskładnikowych stopów Heuslera Ni_2MnX ($X=B, Ga, Ge, In, Sn, Sb$) i czteroskładnikowego stopu $Cu_{2-x}Pd_xMnAl$ oraz związków $CeNi_4Z$ ($Z=Al, Si, Ga, Cu$).

Rozprawa habilitacyjna dr Marii Pugaczowej-Michalskiej składa się z jednotematycznego cyklu 10 prac (ponumerowanych od **PM.1** do **PM.10** w

dołączonym do dokumentacji habilitacyjnej autoreferacie) opublikowanych w czasopiśmie z tzw. listy filadelfijskiej, z czego siedem (od **PM1** do **PM7**), to prace samodzielne habilitantki. Pozostałe trzy prace (**PM8-PM10**), to prace współautorskie z dominującą udziałem habilitantki, co jest jednoznacznie wyrażone w załączonych oświadczeniach współautorów.

W pracy pierwszej (**PM.1**), opublikowanej w *phys.stat. sol (b)* jako *Rapid Research Note*, habilitantka zbadała magnetyczne własności czteroskładnikowego stopu Heuslera $\text{Cu}_{2-x}\text{Pd}_x\text{MnAl}$ dla wybranych koncentracji palladu. Badania zostały przeprowadzone w ramach metody ciasnego wiązania z uwzględnieniem polaryzacji spiniowej (TB-LMTO- *Tight Binding Linear Muffin-Tin Orbital*) w przybliżeniu ASA (*Atomic Sphere Approximation*). Pokazano, że wzrost koncentracji palladu prowadzi do wzrostu całkowitego momentu magnetycznego, przy czym największy przyczynek do momentu magnetycznego pochodzi od manganu. Opisano szczegółowo zmianę uporządkowania magnetycznego od fazy ferromagnetycznej ($x \leq 1.0$) do fazy antyferromagnetycznej ($x \geq 1.0$) po domieszkowania palladem. Przy czym, momenty magnetyczne w podsieciach, zawierające przeciwne momenty magnetyczne, pochodzą od atomów manganu.

W przypadku stopu antyferromagnetycznego Pd_2MnAl wyznaczono dwie najbardziej prawdopodobne położenia atomów manganu w podsieci Mn-Al. Momenty magnetyczne dla tego stopu są niedoszacowane w porównaniu z danymi eksperymentalnymi Webstera i Tebble (*J.Appl.Phys.* 39, 471, (1968)).

Publikacja druga (**PM.2**) dotyczy zbadania wpływu domieszkowania platyną na strukturę elektronową i własności magnetyczne stopu NiMnSb . Tutaj, podobnie w poprzedniej pracy habilitantka zastosowała metodę TB-LMTO z uwzględnieniem polaryzacji spinowej. Stop Heuslera NiMnSb był i jest ciągle intensywnie badany z powodu półmetalicznego charakteru stanu podstawowego tego stopu, co rodzi nadzieję na zastosowanie go w spintronice. Półmetaliczny charakter tego stopu został potwierdzony wielokrotnie we wcześniejszych badaniach struktury elektronowej metodą KKR (*Korringa-Kohn-Rostoker*) oraz metodą LMTO (*Muffin-Tin-Orbital*). W pracy pokazano, że nieporządek może prowadzić do redukcji półmetaliczności stopu NiMnSb . Pokazano również, że przemieszczenie atomów niklu lub platyny do wolnych miejsc prowadzi do redukcji przerwy energetycznej na poziomie Fermiego. Szczegółowo zbadano jak moment magnetyczny zależy od liczby atomów Pt i Ni użytych do obliczeń, Wpływ nieporządku w tym stopie był już badany wcześniej przez Orgassa i innych (*Phys.Rev B*60,13237 (1999)).

Trzecia praca (**PM.3**) jest kontynuacją publikacji **PM.2** i poświęcona jest badaniom wpływu ciśnienia hydrostatycznego i rozszerzalności termicznej na strukturę elektronową stopu NiMnSb . Obliczenia numeryczne przeprowadzono

stosując metodę funkcjonału gęstości w wersji FPLO (*Full-Potential-Local-Orbital*), natomiast własności termiczne wyznaczono w oparciu o prosty model zwany modelem Debye'a-Grüneisena wprowadzony przez Moruzziego i innych (Phys.Rev. B37, 790 (1988)). Model ten uwzględnia anharmoniczność drgań sieci, pochodzącą od drgań akustycznych, poprzez fenomenologiczny parametr Grüneisena. Obliczone wartości modułu ściśliwości wskazują na większą ściśliwość stopu NiMnSb niż stopów Heuslera Ni₂MnZ (Z=Al, Ga, In, Ge). Pokazano również zmniejszenie magnetyzacji ze wzrostem ciśnienia. W przypadku stopu NiMnSb, zaproponowany model prowadzi do zgodnego z danymi eksperymentalnymi oszacowania współczynnika rozszerzalności termicznej tego stopu.

Praca **PM.4** poświęcona jest głównie badaniom przejścia typu martenowskiego (*ang. martensitic transformation*) od fazy kubicznej do tetragonalnej ($\beta_1 \rightarrow \beta_1' \rightarrow \beta_1'' \rightarrow \beta_1'''$) w stopie Ni₂MnGa. Strukturę elektronową wyznaczono metodą TB-LMTO. Okazało się, że najbardziej stabilną fazą jest faza β_1 . Obliczono przyczynki do momentu magnetycznego pochodzące od wszystkich atomów tworzących stop oraz przedyskutowano szczegółowo gęstość stanów we wszystkich fazach. Pokazano, że moment magnetyczny jest zlokalizowany głównie na manganie oraz szczegółowo przedyskutowano stabilność wszystkich faz.

Prace **PM.5**, **PM.6** i **PM.7** dotyczą głównie badań wpływu ciśnienia hydrostatycznego na strukturę elektronową różnych stopów Heuslera. W pracy **PM.5** pokazano, że stan podstawowy stopu Ni₂MnGe jest ferromagnetyczny a momenty magnetyczne manganu oraz niklu są zgodne z ich wartościami otrzymanymi innymi metodami typu *ab-initio*, przy czym otrzymana mała wartość orbitalnego magnetycznego dla manganu i niklu jest zgodna z wynikami otrzymanymi w pełni relatywistyczną metodą KKR (*Korringa-Kohn-Rostoker*) przez Galankisa (Phys.Rev B71, 012413 (2005)). W pracy **PM.6** habilitantka skoncentrowała się na badaniach wpływu ciśnienia na własności magnetyczne grupy stopów Heuslera Ni₂MnX (X=In, Sn, Sb). Stan podstawowy tych stopów wyznaczono w pełni relatywistyczną metodą FPLO i pokazano, że faworyzowany jest porządek ferromagnetyczny. Wyznaczono między innymi moduł sprężystości i jego pochodną korzystając z równania stanu Muranghana (Proc. Natl. Acad. Sci. USA 30, 244 (1944)). Otrzymane wartości modułu sprężystości są większe niż ich wartości otrzymane wcześniej bez uwzględnienia oddziaływania spin-orbita, co prawdopodobnie jest spowodowane większą sztywnością układu po uwzględnieniu momentu orbitalnego. Praca **PM.7** jest kontynuacją badań przeprowadzonych w dwóch poprzednich pracach i dotyczy porównaniu struktury elektronowej i własności magnetycznych stopu Ni₂MnB z innymi stopami Heuslera na bazie niklu. Układ ten był wcześniej badany pod kątem jego stabilności strukturalnej (L.S.

Palatnik, I.J. Fal'ko, Fiz. Met. Metalloved. 55, 941, (1983)). W pracy **PM.7** podjęto bardziej szczegółowe badania tego stopu i stwierdzono, że w stanie podstawowym w strukturze kubicznej $L2_1$ stop Ni_2MnB jest ferromagnetykiem.

Momenty magnetyczne wykazują liniową zależność w funkcji ciśnienia hydrostatycznego.

Ostatnie trzy prace wchodzące w skład rozprawy habilitacyjnej (**PM.8-PM.10**) dotyczą badań struktury elektronowej stopów $CeNi_4Z$ ($Z=Al, Si, Ga, Cu$) o strukturze heksagonalnej $CaCu_5$. Prace te powstały we współpracy z eksperymentatorami. Habilitantka porównuje w nich wykonane przez siebie obliczenia struktury elektronowej, w których zostały uwzględnione efekty nielokalne, z wynikami eksperymentalnymi uzyskanymi w Instytucie Fizyki Molekularnej PAN oraz w Instytucie Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN. Badania struktury elektronowej, przeprowadzone dla tych związków, wskazują na paramagnetyczny charakter ich stanu podstawowego. Wyniki badań wskazują również na dominujący charakter pasma poniżej poziomu Fermiego, pochodzącego od elektronów 3d niklu oraz piku pochodzącego od elektronów 4f ceru również w pobliżu poziomu Fermiego. Sytuacja taka sprzyja hybrydyzacji stanów elektronowych 3d-4f. Oszacowany z obliczeń gęstości stanów współczynnik elektronowego ciepła właściwego jak również jego pomiary eksperymentalne (patrz Tabela 1 w pracy **PM.8**) potwierdzają mieszaną walencyjność stopów $CeNi_4Z$ ($Z=Al, Si, Ga, Cu$). Uzyskano również dobrą zgodność pomiędzy obliczonym a wyznaczonym metodą XPS (*X-ray-Photoemission-Spectroscopy*) pasmem walencyjnym dla $CeNi_4Z$ (Rys.4 w pracy **PM.10**).

Z wszystkich stopów Heuslera przebadanych w ramach rozprawy habilitacyjnej dr Marii Pugaczowem-Michalskiej najwszechstronniej przebadany został stop $NiMnSb$ wykazujący wiele ciekawych własności, z których najciekawsza wydaje się półmetaliczność tego związku.

Ocena dorobku naukowego.

Na dorobek naukowy doktor Marii Pugaczowem-Michalskiej składa się 37 artykułów naukowych w tym 31 zostało opublikowanych po uzyskaniu stopnia doktora. Wszystkie prace opublikowane są w dobrych czasopismach z listy filadelfijskiej.

Najbardziej wartościowe prace, nie będące częścią rozprawy habilitacyjnej, to prace dotyczące wpływu domieszkowania metalami przejściowymi- chromem i manganem- na strukturę elektronową stopów Heuslera na bazie żelaza (prace **A.16, A.17, A.23, A.27, A.34, A.38** z list dołączonej do dokumentacji habilitacyjnej). Prace te zawierają wiele ciekawych wyników np. ustalenie preferencji obsadzeń struktury kubicznej

DO₃, czy też wyznaczenie lokalnych momentów magnetycznych z uwzględnieniem oddziaływań nadsubtelnych, które mają kluczowe znaczenie dla ustalenia porządku magnetycznego w badanych stopach. Warto też wspomnieć o wynikach badań teoretycznych i eksperymentalnych dotyczących trójskładnikowych stopów na bazie ceru i niklu zawartych w pracach **A.19** i **A.26**. Prace te obejmują szeroki wachlarz zagadnień począwszy od teoretycznych badań struktury elektronowej, skonfrontowanej z eksperymentalnym widmem XPS do pomiaru oporu elektrycznego i ciepła właściwego. Prace te niewątpliwie przyczyniły się do uzyskania pełniejszej charakterystyki własności elektronowych, transportowych i magnetycznych badanych układów.

Ponadto, cennym aspektem tych prac jest to, że badania przeprowadzone w tych pracach były inspirowane wynikami eksperymentalnymi lub też były testem dla prawidłowości wyników teoretycznych. Pokazują one dużą umiejętność współpracy habilitantki z eksperymentatorami. Warto wspomnieć, że habilitantka prowadzi owocną współpracę z kilkoma krajowymi ośrodkami naukowymi takimi jak: Wydział Fizyki Uniwersytetu w Białymstoku, Wydział Fizyki Uniwersytetu Śląskiego w Katowicach, INTiBS PAN, Grupa doświadczalna IFM PAN- Zakład Stopów Magnetycznych.

Zarówno w rozprawie jak i dorobku naukowym habilitantka wykazała się praktycznymi umiejętnościami w posługiwaniu się zaawansowanymi technikami numerycznymi. Badania struktury elektronowej badanych układów, zostały przeprowadzone w oparciu o różne warianty metody funkcjonału gęstości z uwzględnieniem efektów relatywistycznych, oddziaływania spin-orbita, ciśnienia, temperatury oraz nieporządku. Habilitantka opanowała szeroki wachlarz zaawansowanych i skomplikowanych metod obliczeniowych, takich jak: samozgodną metodę TB-LMTO (*Tight Binding-Linear Muffin-Tin-Orbital*) (patrz np. Kopernik and Eschrig, *Phyc. Rev.* B59, 1743 (1999)) z uwzględnieniem oddziaływania spin-orbita w przybliżeniu ASA (*Atomic Sphere Approximation*), FPLO (*Full Potential non-orthogonal Local Orbital minimum basis method*) Efekty spinowo-orbitalne uwzględniono w przybliżeniu lokalnej gęstości spinowej (*LSDA*), a tzw. full-relativistic method za pomocą potencjału Perdewa-Wanga (*Phys.Rev.* B45, 13244, (1992)).. Wykorzystano również potencjał korelacyjno-wymienny zaproponowany przez Bartha i Hedina (U. von Barth, L.Hedin, *J.phys.* C5, 1629 (972)). W pracach dotyczących badań układów zawierających cer (prace **PM.8-PM.10**), efekty nielocalne zostały uwzględnione w potencjale wymiennie-korelacyjnym w postaci potencjału Langreth-Mehl-Hu, który jest spinowo zależną wersją potencjału Langreth-Mehl (C.D. Hu, D.C. Langreth, (*Phys. Scr.* 32, 391, (1985))).

Nasuwa się tu jednak ogólniejsza refleksja dotycząca przybliżeń jednoelektronowych, w przypadku układów z silnymi korelacjami, a do takich z pewnością należą związki międzymetaliczne z cerem, w tym, w szczególności tzw. układy ciężkofermionowe. Jednoelektronowe przybliżenia odniosły duży sukces w wyjaśnieniu własności układów, w których korelacje nie odgrywają istotnej roli. Zaliczamy do nich na przykład: proste metale, niektóre izolatory i półprzewodniki. Jednak przybliżenie jednoelektronowe zawodzi w przypadku takich układów jak izolatory Motta, kupraty, manganity i układy z ziemiemi rzadkimi. Zrozumienie własności tych układów stanowi ciągle wielkie wyzwanie fizyki ciała stałego. Nawet proste modele takie jak jednopasmowy model Hubbarda, w którym zaniedbane są oddziaływania długozasięgowe, uwzględniono jedynie oddziaływania na węzle, nie dają się rozwiązać ściśle. Dlatego też rozwiązywanie modelowych Hamiltonianów pozwala uzyskać jedynie wyniki jakościowe, a bardziej szczegółowe informacje o układach z silnymi korelacjami uzyskuje się stosując metody *ab-initio*, uwzględniające specyfikę tych układów. W rozprawie, trochę brakuje szerszego spojrzenia na prowadzone badania, a także na perspektywy dalszych badań. Nasuwa się wiele pytań co do stosowania metod z pierwszych zasad. Na przykład, w jakich przypadkach uwzględnienie nielokalności tzn. wyjście poza czyste przybliżenia LDA (GGA-*Generalized-Gradient Approximation*, *Perdev and Wang* 1986), lub użycie przybliżenia LDA-U, daje lepsze rezultaty.

Innym problemem jest wyjście poza standardową metodę DFT. Jedną z możliwości jest metoda LDA-DMFT (*Dynamical Mean Field Theory*) stosowanej dla układów z silnymi korelacjami. Zastosowana dla klasycznego izolatora Motta NiO poprawia wartość przerwy energetycznej lokalnego momentu magnetycznego. W metodzie tej najpierw przeprowadza się obliczenia w ramach metody LDA, która daje parametry specyfikujące układ. Stąd konstruuje się bardziej realistyczny Hamiltonian, który następnie rozwiązuje się w ramach metody DMFT. Jaka jest opinia habilitantki o tej metodzie?

Wszystkie prace habilitantki (samodzielne i współautorskie) były cytowane 47 razy bez autocytowań (96 razy z cytatami współautorów)

Dr Maria Pugaczowa-Michalska prezentowała wyniki swoich badań na 20 krajowych i międzynarodowych konferencjach oraz wygłosiła 5 referatów konferencyjnych. Brała również udział w realizacji 3 grantów badawczych jako główny wykonawca.

Ponadto wykonała 10 recenzji artykułów naukowych (MMM, *Journal of Alloys and Compounds*, *Material Science*, *Molecular Physics Reports*).

W roku 2004 otrzymała za aktywność naukową Nagrodę Dyrektora IFM PAN.

Działalność dydaktyczna dr Marii Pugaczowem-Michalskiej związana jest z Wydziałem Fizyki Technicznej Politechniki Poznańskiej, gdzie w latach 2003-2006 prowadziła ćwiczenia oraz była opiekunką 2 prac magisterskich.

Dr Maria Pugaczowa-Michalska brała aktywny udział w organizacji międzynarodowej konferencji : "Physics of Magnetism" w 2005 i 2008 roku oraz

Wyjazdy naukowe to krótkie pobyty w ICTP w Trieście w roku 2000 i 2001.

W podsumowaniu stwierdzam, że przedstawiona mi do recenzji rozprawa habilitacyjna oraz dorobek naukowy spełniają ustawowe wymagania , zawarte w Ustawie z dnia 14 marca 2003r. o Stopniach Naukowych i Tytule Naukowym oraz o Stopniach i Tytule Naukowym w Zakresie Sztuki (Dz.U.Nr 65, poz.595), jak również zwyczajowe wymagania stawiane pracom habilitacyjnym i wnoszę o dopuszczenie doktor Marię Pugaczową-Michalską do dalszych etapów przewodu habilitacyjnego.

Ryszard Wąciuchowski