

dr hab. Jerzy Goraus, prof. UŚ
Instytut Fizyki im. Augusta Chełkowskiego
Wydział Nauk Ścisłych i Technicznych
Uniwersytet Śląski
75 Pułku Piechoty 1a
41-500 Chorzów
Email: jerzy.goraus@us.edu.pl

Chorzów, 23 stycznia 2024

**Recenzja pracy doktorskiej mgr. inż. Gabriela Kuderowicza
pt. „Badanie oddziaływania elektron-fonon i nadprzewodnictwa
w wybranych materiałach metodami ab initio”**

Rozprawa doktorska mgr. inż. Gabriela Kuderowicza pt. „Badanie oddziaływania elektron-fonon i nadprzewodnictwa w wybranych materiałach metodami ab initio” powstała w Akademii Górniczo-Hutniczej im. Stanisława Staszica w Krakowie, na Wydziale Fizyki i Informatyki Stosowanej, w Katedrze Fizyki Materii Skondensowanej a promotorem doktoranta jest dr hab. inż. prof. AGH Bartłomiej Wiendłocha. Dominującym tematem przewodnim całej pracy jest modelowanie teoretyczne oddziaływania elektron-fonon i nadprzewodnictwa w materiałach:

- $MgPd_2Sb$, $LiGa_2Ir$, $LiPd_2X$, $X = (Si, Ge, Sn)$, $ScAu_2Al$ - czyli dla związków o strukturze stopu Heuslera
- $Pb_{1-x}Tl_xTe$ i $Sn_{1-x}In_xTe$ - dla domieszkowanych półprzewodników o strukturze NaCl

Modelowanie wykonano w oparciu o obliczenia struktury elektronowej bazujące na teorii funkcjonalu gęstości (ang. DFT – Density Functional Theory) zrealizowane programem Quantum Espresso (program ten używa jako bazy fal płaskich). Następnie wykonano postprocessing uzyskanych danych, umożliwiający określenie funkcji przerwy nadprzewodzącej przy użyciu pakietu Superconducting-Toolkit (SCTK) w oparciu o rozszerzenie teorii DFT dla nadprzewodników uwzględniające parametr porządku - SCDF (ang. Density Functional Theory for superconducting state). Podejście to zostało zaproponowane w 1988 przez L. N. Oliveira, E. K. U. Gross'a i W. Kohn'a, ten ostatni jest również uważany za ojca podstawowej teorii DFT za co dostał nagrodę Nobla w 1998 roku z dziedziny chemii wraz z Johnem Pople. Oprócz tego autor używał również pakietu Phonopy do uzyskania widm fononowych, oczywiście wszelkie te obliczenia wymagały wcześniejszej relaksacji badanej komórki elementarnej. We wstępie autor pisze, że „Wyniki zawarte w tej pracy zostały uzyskane przy pomocy kodów obliczeniowych Quantum Espresso [1, 2], Wien2k [3, 4], VASP [5, 6], Superconducting-Toolkit [7], Phonopy [8, 9], BoltzTraP [10] i RCPA [11, 12]”, wydaje się jednak że znaczna większość zaprezentowanych wyników bazuje na gęstości elektronowej stanu podstawowego uzyskanej przez kod Quantum Espresso. Tak jest również w 6 z 7 opublikowanych przez autora artykułów naukowych. Jedynie w artykule dotyczącym domieszkowanego związku $ThCoC_2$ posłużono się metodą KKR-CPA (przy użyciu kodu rozwijanego przez profesora Stanisława Kaprzyka z AGH), jednak te wyniki

finalnie nie znalazły się w pracy doktorskiej. Metoda fal płaskich używana w kodach Quantum Espresso czy VASP wymaga użycia pseudopotencjałów, aby liczba fal płaskich była rozsądna z punktu widzenia czasu obliczeń. Na stronie 18 pracy doktorskiej autor pisze że „W tej pracy korzystano z pseudopotencjałów PAW według konstrukcji G. Kresse i D. Jouberta [6] (oznaczane jako kjpaw) oraz ultra-soft według metody Rappe-Rabe-Kaxiras-Joannopoulosa [35] (oznaczenie rrkjus)” czyli że sam tych pseudopotencjałów nie tworzył, chociaż z podrozdziału „Dodatki” wynika że chyba tworzył te pseudopotencjały ale dla związków typu SnTe i PbTe, a nie dla stopów Heuslera. Z jednej strony to dobrze, że korzystał z gotowych pseudopotencjałów wygenerowanych przez specjalistów, jako że tworzenie poprawnie działających pseudopotencjałów i ich późniejsze testowanie jest kłopotliwe a brak gruntownych testów może prowadzić do niepoprawnych wyników. Z drugiej strony ważne jest mieć świadomość jak te pseudopotencjały powstają i że zgodność z metodami nie wykorzystującymi pseudopotencjałów jest badana dla pewnych klas materiałów, najczęściej po prostu dla pierwiastków. Nawet jak jakiś pierwiastek ma kilka nierównoważnych pozycji atomów w komórce elementarnej (co jest raczej rzadkie) to transfer ładunku i tak jest niewielki. Tymczasem autor w pracy badał związki zawierające lit, czyli bardzo elektrododatni metal a zatem tutaj można się spodziewać sporych transferów ładunku, nie uwzględnionych podczas tworzenia tych pseudopotencjałów dla zupełnie innej sytuacji. Gdyby bazowe obliczenia stanu podstawowego wykonane z użyciem Quantum Espresso były niepoprawne z racji użycia nieodpowiednich pseudopotencjałów, wszystkie subtelne wyniki dla fononów i stanu nadprzewodzącego uzyskane na ich podstawie również możnaby kwestionować. Na szczęście na stronie 60 autor pisze że sprawdził te wyniki przy użyciu metody LAPW, i jako dowód przedstawił rysunek 6.1. Sprawdziłem te gęstości stanów wykonując obliczenia metodą FPLO dla związku LiGa₂Ir i faktycznie zgadzają się z tymi które autor zaprezentował. Ciekawe jest jednak dlaczego tak się dzieje. Otóż jest tak ponieważ, co zaskakujące transfer ładunku jest bardzo mały rzędu 0.15-0.2 elektronu (według analizy metodą Mullikena), mimo że mamy do czynienia z bardzo elektrododatnim pierwiastkiem jakim jest lit. Co jeszcze ciekawsze lit wydaje się być ujemny w tych związkach. Jak można taki stan rzeczy wyjaśnić, i jaki to ma wpływ na nadprzewodnictwo? W MgPd₂Sb transfer ładunku jest trochę większy, od 0.2 do 0.3 elektronu, i tu zaprezentowane w pracy doktorskiej elektronowe gęstości stanów już się trochę różnią, w stosunku do uzyskanych przez recenzenta obliczeń pełnopotencjałowych. Różnicę nie są wielkie, ale są widoczne. Z jakiegoś powodu dla MgPd₂Sb doktorant nie przedstawia w pracy doktorskiej porównania z obliczeniami pełnopotencjałowymi mimo że przedstawia je dla pozostałych serii stopów Heuslera: LiPd₂X, X = (Si, Ge, Sn) we wspomnianym już rysunku 6.1 oraz ScAu₂Al (rysunek 7.4). Dla LiPd₂Si (rysunek 6.1 w pracy doktorskiej) wąski pik koło 4.5 eV ma istotnie różną wysokość w obliczeniach pseudopotencjałowych i pełnopotencjałowych, chociaż ogólny kształt krzywych jest podobny. Wynika to ze sporego transferu ładunku w tym materiale (nawet 0.43 elektronu). Myślę jednak, że z punktu widzenia rozważań prowadzonych przez autora w pracy doktorskiej i w opublikowanych artykułach te różnice nie mają wielkiego znaczenia, jako że поблизу poziomu Fermiego różnice nie są wielkie.

Autor rozprawy w rozdziale 3.3 pisze że Quantum Espresso jest jednym z niewielu kodów które implementują obliczenia fononowe przy użyciu perturbacyjnej teorii funkcjonału gęstości (DFPT). Jest to niewątpliwie prawda. Jednak istnieje również popularny i darmowy kod Elk-LAPW który także to podejście implementuje. Co istotne używa on bazy APW+lo/LAPW, można nawet używać różnych form bazy super-LAPW jak i większości potencjałów wymiennokorelacyjnych poprzez bibliotekę libxc. Ponieważ jest to kod pełnopotencjałowy, nie byłoby tu wątpliwości związanych z zasadnością użycia pseudopotencjałów dla silnie elektrododatnich metali. Warto byłoby w mojej opinii porównać wyniki obliczeń fononowych, zwłaszcza dla związku MgPd₂Sb.

Trzeba jednak podkreślić, że użycie różnych podejść do obliczeń fononowych, zarówno takich opartych o proste przemieszczanie atomów i obliczanie sił realizowane przez programy Phonopy oraz PHONON jak i metod opartych o perturbacyjną teorię funkcjonału gęstości (DFPT) jest moim zdaniem jednym z bardziej wartościowych elementów tej rozprawy doktorskiej.

W podrozdziale 6.6 autor porównuje badany przez siebie związek LiPd₂Ge do znanego materiału z pamięcią kształtu Ni₂MnGa. Pojawiają się tam sformułowania typu przemiana do "przedmartenzytowanej fazy". Wydaje mi się że w języku polskim przyjęło się raczej pojęcie faza martenzytyczna, i nie ma tu potrzeby tworzenia nowej terminologii.

W opublikowanych artykułach i w pracy doktorskiej (rozdział 5) dla MgPd_2Sb i LiGa_2Ir autor szacuje temperaturę Debye'a. Jaka jest rola czynnika δ w tym dopasowaniu i czemu ono odpowiada w przyjętym modelu. Model Debye'a zakłada określoną gęstość stanów w funkcji częstotliwości (kwadratową dla trzech wymiarów). Jak to się ma do uzyskanych z obliczeń prowadzonych przez autora fononowych gęstości stanów (np. rysunek 5.9). Ciepło właściwe na pewno było mierzone w szerszym zakresie temperatur (zwykle do 300 K), i należałoby sprawdzić czy odpowiada ono obliczonym przez autora fononowym gęstościom stanów lepiej niż dopasowaniu do funkcji Debye'a. Taka gęstość stanów jak na rysunku 5.9 powinna się znacznie lepiej dać dopasować trzema składnikami odpowiadającymi modelowi Einsteina ciepła właściwego, jako że trudno się tam dopatrzeć kwadratowej zależności. W rozdziale szóstym zrobiono coś w tym stylu dla związków LiPd_2X , $\text{X} = (\text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn})$ jednak brak na rysunku 6.9 porównania z modelem Debye'a. Czy z samej zależności $C(T)$ można w przybliżeniu odzyskać widmo fononowe?

Jakie pozycje atomowe autor ma na myśli na stronie 66, mówiąc że nie zmieniły się one przy relaksacji za pomocą algorytmu Broydena-Fletcher-Goldfarba-Shanno? Pozycje 4a, 4b i 8c są zdefiniowane jako proste ułamki i autor sam pisał wcześniej w tekście rozprawy że nie podlegają one optymalizacji.

We wstępie autor pisze że dla PbTe domieszkowanego talem istnieje model nadprzewodnictwa indukowanego tzw. ujemnym U . Czy autor mógłby się odnieść do tego czy można określić U dla badanych przez niego materiałów metodami obliczeniowymi, i czy wtedy byłoby ono ujemne. Co tak naprawdę oznacza ujemne U ? Czy może ono mieć związek z opisywanym na stronie 114 podejściem LDA-1/2. Warto przypomnieć że manipulacje obsadzeniem powłok (potencjał chemiczny) były jedną z pierwszych metod określania U . Termosiła jest bardzo wrażliwa na detale w strukturze pasmowej. Czy obliczenia metodą KKR dla związków typu SnTe i PbTe były wykonane w przybliżeniu ASA (ang. Atomic Sphere Approximation) czy też uwzględniały pełny potencjał? Jaki wpływ na wyniki dla termosiły ma rozmiar sfer muffin-tin i ewentualne przybliżenie ASA (lub MTA)?

Autor pisze na stronie 114 że dobierając bardzo konkretne promienie sfer podczas użycia metod pseudopotencjałowych można uzyskać szerokość przerwy zgodną z eksperymentem równą 177 meV, podczas gdy dla większych sfer osiągnięto maksymalnie 594 meV. Parametr r_{mft} nie jest w żaden sposób związany z materiałem, jest to jeden z parametrów metody rozwiązywania równań opisujących układ. Różne metody rozwiązywania równań DFT powinny dać te same rezultaty dla takiego samego potencjału wymiennie-korelacyjnego i tego samego badanego materiału (określonej konfiguracji przestrzennej atomów). Ta silna zależność wyników od r_{mft} wydaje się więc podważać te konkretne wyniki. Czy autor próbował uzyskać wyniki metodami opartymi o DFT w których nie ma sfer muffin-tin, np. różne warianty i rozwinięcia metody LCAO, jak chociażby metoda FPLO? Używane przez autora Quantum Espresso może również korzystać z biblioteki libxc która zawiera znaczną większość znanych potencjałów wymiennie-korelacyjnych, wiadomo że niektóre z tych potencjałów np. potencjał mBJ lepiej nadają się do określania szerokości przerwy energetycznej. Dlaczego ich nie użyto? Dla SnTe autor przedstawia wyniki uzyskane z rozwiązywania równania transportu elektronowego programem Boltztrap. Czy były prowadzone podobne rozważania obejmujące rozwiązanie powyższego równania dla fononów i wyznaczenie przewodności cieplnej przy użyciu np. programu ShengBTE?

Te wszystkie uwagi i pytania nie umniejszają jednak znaczenia wyników zawartych w tej pracy doktorskiej, jako że jej głównym celem było wyjaśnienie właściwości nadprzewodzących w badanych materiałach, a krytyczne znaczenie miała tu precyzja wyznaczenia parametrów elastycznych oraz gęstości stanów w pobliżu poziomu Fermiego. Główną wartością pracy jest właśnie analiza widm fononowych wykonana zarówno w podejściu opartym o teorię DFPT jak i bezpośrednio wychylenia atomów, a także modelowanie parametrów nadprzewodników przy użyciu teorii SCDFT. Dość obszernie są również omawiane uzyskane z eksperymentu przez współpracowników doktoranta wyniki i ich związek z badaniami teoretycznymi których autorem był doktorant. Uważam, że cel pracy jakim było wyjaśnienie rezultatów eksperymentalnych badań, zwłaszcza dotyczących nadprzewodnictwa w oparciu o obliczenia struktury elektronowej i fononowej został zrealizowany. Bez wątpliwości praca ta stanowi również oryginalne rozwiązanie problemu naukowego, jako że dla tych konkretnych materiałów tego rodzaju badania są prowadzone po raz pierwszy. Uzyskane wyniki mogą też pomóc w praktycznym

znalezieniu materiałów o lepszych właściwościach termoelektrycznych na bazie SnTe i PbTe.

W dalszej części recenzji omówię układ pracy i część edytorską. Praca doktorska ma charakter jednolity (tzn. nie jest zszywką publikacji, ma 173 strony) i jest napisana w języku polskim. Poza wstępem i wykazem oznaczeń składa się z 3 części: wprowadzenia teoretycznego, wyników obliczeń oraz dodatków.

Wprowadzenie teoretyczne jest dosyć obszerne ma 36 stron i jest podzielone na podrozdziały opisujące:

- Teorię DFT: równanie Schrödingera, twierdzenia Hohenberga-Kohna, równania Kohna-Shama, funkcjonały wymiennie-korelacyjne, uogólnienie na układy magnetyczne oraz poprawki relatywistyczne.
- Specyfikę obliczeń struktury elektronowej: twierdzenie Blocha, metoda LAPW, metodę pseudopotencjału, przygotowanie obliczeń. W tej ostatniej sekcji uważam że przydałyby się diagramy jaki był obieg danych w poszczególnych obliczeniach i jakie wyniki uzyskano z jakich obliczeń wcześniejszych, trochę podobnie jak w dostępnej w sposób otwarty instrukcji do programu Wien2K są przedstawione zależności między programami, co one robią i co zawierają poszczególne pliki.
- Drgania sieci krystalicznej: fonony, perturbacyjna teoria funkcjonału gęstości, macierz dynamiczna a oddziaływanie elektron-fonon.
- Nadprzewodnictwo: teorię BCS, obliczanie oddziaływania elektron-fonon, obliczanie temperatury krytycznej, DFT dla nadprzewodników.

Wprowadzenie jest napisane w sposób staranny. Można by mieć co prawda zastrzeżenia do tytułów podrozdziałów jak np. czy twierdzenie Blocha to specyfika obliczeń struktury elektronowej? Wiadomo że DFT jest też używane przez chemików do modelowania molekuł czyli układów nieperiodycznych więc twierdzenie Blocha tu moim zdaniem nie pasuje. Nie mniej obecność tej sekcji i jej charakter oceniam pozytywnie.

Drugi rozdział, wyniki obliczeń zawiera zawiera zasadniczą część pracy. Tutaj autor prezentuje wyniki swoich badań w podrozdziałach:

- Nadprzewodnictwo w $MgPd_2Sb$ i $LiGa_2Ir$ o umiarkowanej sile sprężenia.
- Nadprzewodnictwo z niestabilnością fononowa w serii $LiPd_2X$, $X = (Si, Ge, Sn)$.
- Silnie sprężony $ScAu_2Al$.
- Rezonansowo domieszkowane $Pb_{1-x}Tl_xTe$ i $Sn_{1-x}In_xTe$.
- Podsumowanie rozprawy.

Dodatki, czyli trzeci rozdział zawierają:

- Metoda zimnego rozmycia.
- Generowanie pseudopotencjałów LDA-1/2.
- Obliczenia transportowe.
- Metoda KKR-CPA.
- Dorobek naukowy autora.
- Bibliografia.

Struktura pracy jest logiczna i czyta się ją dobrze. Nie zauważyłem większych błędów edytorskich czy formalnych poza literówkami np. "ciepło" zamiast "ciepła" na stronie 44 czy " $LiPd_2Ge$ " na stronie 66. W pracy zacytowano 273 pozycji literaturowych, uważam ich dobór za właściwy.

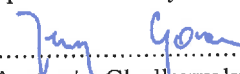
W dniu pisania recenzji, według bazy Scopus doktorant jest współautorem 7 prac naukowych mających 44 cytowania, które ukazały się w latach 2020–2023. Związki zawarte w pracy

doktorskiej były tematem czterech artykułów naukowych. Pozostałe trzy artykuły dotyczyły związku ThCoC_2 i te wyniki nie znalazły się w pracy doktorskiej. Żaden z artykułów nie dotyczył też omawianych w pracy doktorskiej rezonansowo domieszkowanych półprzewodników $\text{Pb}_{1-x}\text{Tl}_x\text{Te}$ i $\text{Sn}_{1-x}\text{In}_x\text{Te}$. Prace są wieloautorskie (2 do 8 autorów), dwie prace doktorant napisał jedynnie wspólnie z promotorem (tzn. mają dwóch autorów). W czterech z siedmiu prac doktorant jest pierwszym autorem, co każe przypuszczać że doktorant cechuje się sporą dozą samodzielności, i potrafi samemu napisać artykuł naukowy, zwłaszcza że trzy z tych artykułów w których doktorant jest pierwszym autorem ukazały się w renomowanym czasopiśmie naukowym – Physical Review B. Ogólnie doktorant ma 5 artykułów w Physical Review B, jeden w Scientific Reports i jeden w Journal of Magnetism and Magnetic Materials. Artykuły są więc opublikowane w najlepszych światowych czasopismach naukowych, a fakt że ogólna liczba autorów jest niewielka i doktorant jest pierwszym z autorów w większej części jego publikacji każe stawiać kompetencje naukowe doktoranta bardzo wysoko. W tych pracach autora gdzie prezentowane były również wyniki eksperymentalne, autor współpracował z zespołem profesora Tomasza Klimczuka z Politechniki Gdańskiej oraz z profesorem R. J. Cava z Uniwersytetu Princeton. Niewątpliwie współpraca z tymi wybitnymi i sławnymi naukowcami (profesor R. J. Cava jest autorem 1096 artykułów i ma indeks $h=142$) pozwoliła osiągnąć tak dobre wyniki jeśli chodzi o cytowania w stosunkowo krótkim czasie (33 z 44 cytowań, to cytowania prac w których byli badacze spoza AGH).

W podsumowaniu, stwierdzam że przedstawiona mi do recenzji praca doktorska Pana mgr. inż. Gabriela Kuderowicza pt. „Badanie oddziaływania elektron-fonon i nadprzewodnictwa w wybranych materiałach metodami ab initio” spełnia wszystkie zwyczajowe i ustawowe wymogi stawiane pracom doktorskim i wnioskuje do Rady Naukowej Wydziału Fizyki i Informatyki Stosowanej Akademii Górniczo-Hutniczej im. Stanisława Staszica w Krakowie o dopuszczenie Pana mgr. inż. Gabriela Kuderowicza do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Ze względu na wysoki poziom naukowy badań przedstawionych w recenzowanej rozprawie doktorskiej, dużą samodzielność naukową doktoranta i znaczną liczbę bardzo dobrych artykułów o które jest ona oparta a także staranność w jej przygotowaniu wnioskuje również o jej wyróżnienie.

dr hab. prof. UŚ Jerzy Goraus


.....
Instytut Fizyki im. Augusta Chełkowskiego
Wydział Nauk Ścisłych i Technicznych
Uniwersytet Śląski