

Kraków, dn. 5 kwietnia 2023 r.

dr hab. Przemysław Piekarczyk
Instytut Fizyki Jądrowej
Polskiej Akademii Nauk
ul. Radzikowskiego 152
31-341 Kraków

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr inż. Sylwii Gutowskiej
pt. „Badanie struktury elektronowej, oddziaływania elektron-fonon i
nadprzewodnictwa materiałów zawierających ciężkie pierwiastki”

1. Tematyka i cel rozprawy doktorskiej.

Nadprzewodniki to materiały cieszące się bardzo dużym zainteresowaniem, zarówno ze względu na ich podstawowe własności fizyczne, jak również możliwości aplikacyjne. Podstawowym mechanizmem tworzenia się stanu nadprzewodzącego, obserwowanego w wielu nadprzewodnikach niskotemperaturowych, jest oddziaływanie elektron-fonon, powodujące powstawanie par Coopera. Prowadzone w ostatnich latach badania związków wodoru poddanych bardzo wysokim ciśnieniom pokazały występowanie nadprzewodnictwa generowanego oddziaływaniem elektron-fonon również w bardzo wysokich temperaturach, dochodzących nawet do temperatury pokojowej.

Przedstawione w pracy doktorskiej badania dotyczą materiałów nadprzewodzących zawierających ciężkie pierwiastki, takie jak Bi, Pb, Ir i Rh. W rozdziale wstępnym rozprawy zdefiniowany został główny cel tej pracy, którym jest zbadanie struktury elektronowej, oddziaływania elektron-fonon i nadprzewodnictwa w różnego rodzaju materiałach w oparciu o obliczenia z pierwszych zasad. W pracy przebadano własności związku binarnego LiBi, faz Lavesa SrIr_2 i SrRh_2 , stopu $\text{Pb}_{0.64}\text{Bi}_{0.36}$ oraz związków toru i ceru: ThIr_3 i CeIr_3 . Prace teoretyczne były prowadzone we współpracy z grupami eksperymentalnymi, wykonującymi równoległe badania doświadczalne w Politechnice Gdańskiej, w Instytucie Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych Polskiej Akademii Nauk we Wrocławiu oraz w Uniwersytecie w Princeton. Umożliwiło to na bezpośrednie porównanie wyników teoretycznych z nowymi danymi doświadczalnymi.

W mojej opinii główny cel rozprawy oraz poszczególne zadania badawcze dla wybranych materiałów zostały bardzo dobrze zdefiniowane i mają duże znaczenie poznawcze.

2. Omówienie treści rozprawy.

Praca doktorska składa się z trzech głównych części: Wstępu teoretycznego, Wyników badań oraz Dodatku. Na końcu rozprawy zamieszczono informacje o dorobku naukowych mgr inż. Sylwii Gutowskiej oraz bibliografia zawierająca 223 referencje. Całkowita ilość stron wynosi 289. W pierwszej części przedstawione są teoretyczne podstawy metod obliczeniowych stosowanych w rozprawie. Opisana jest teoria funkcjonału gęstości (DFT) i wykorzystywane w niej przybliżenia (LDA, GGA), metoda pseudopotencjału oraz perturbacyjna teoria funkcjonału gęstości (DFPT), stosowana w obliczeniach fononowych. Kolejne rozdziały poświęcone są teoretycznym opisom oddziaływania elektron-fonon, dwóm teoriom nadprzewodnictwa, BCS i Eliashberga, samouzgodnionej teorii funkcjonału gęstości dla nadprzewodnictwa (SCDFT) oraz przybliżonym wzorom na temperaturę krytyczną. Przedstawiona została również metoda LDA+U oraz teoria dynamicznego pola średniego (DMFT), stosowane do badania układów z silnymi korelacjami elektronowymi, jak również opis poprawek relatywistycznych, w tym sprzężenia spin-orbita.

Wyniki badań opisane zostały w czterech rozdziałach. W pierwszym z nich omówiono wyniki dotyczące sieci krystalicznej, struktury elektronowej i fononowej związku LiBi. Obliczenia potwierdziły elektronowo-fononowy mechanizm nadprzewodnictwa i pokazały dobrą zgodność stałej sprzężenia λ i temperatury krytycznej z danymi eksperymentalnymi. Wyniki dla LiBi porównane zostały z obliczeniami dla podobnego związku NaBi. Zbadano również wpływ ciśnienia na własności elektronowe i nadprzewodnictwo w LiBi.

Kolejny rozdział przedstawia wynik dla dwóch faz Lavesa, SrIr₂ i SrRh₂. Wyliczone struktury pasmowe i powierzchnie Fermiego dla tych materiałów porównano z odpowiednimi wynikami dla metali Ir i Rh, oraz szczegółowo przeanalizowano wpływ sprzężenia spin-orbita na ich strukturę elektronową. Wyliczone stałe sprzężenia i temperatury krytyczne dla badanych materiałów są zgodne z danymi eksperymentalnymi. Analiza własności strukturalnych, dynamicznych i nadprzewodzących pokazała ważną rolę podsieci tetraedrów atomu Ir i Rh dla własności faz Lavesa, w szczególności na zwiększenie temperatury krytycznej w porównaniu do elementarnych metali Ir i Rh. Wyjaśniono również źródło anomalii Kohna oraz istotną rolę sprzężenia spin-orbita dla stabilności związku SrIr₂.

Obliczenia dla stopu Pb-Bi pozwoliły zrozumieć przyczynę występowania przejścia strukturalnego fcc-hcp wraz ze wzrostem koncentracji bizmutu. Wyznaczono stałą sprzężenia elektron-fonon i temperaturę krytyczną, co potwierdziło silne oddziaływanie elektron-fonon

w tym materiale. Zbadano również przyczyny wzrostu temperatury krytycznej w porównaniu do Pb oraz źródło anizotropii przerwy energetycznej stosując dwie różne metody obliczeniowe. Na podstawie wyliczonej podatności elektronowej przeanalizowano anomalie Kohna obserwowane w fononowych relacjach dyspersji.

Dla dwóch związków zawierających iryd, ThIr_3 i CeIr_3 , zbadano wpływ efektów relatywistycznych na strukturę krystaliczną i elektronową. Wyznaczono stałą sprzężenia elektron-fonon wyjaśniono wartość temperatury krytycznej w ThIr_3 . W przypadku silnie skorelowanego materiału CeIr_3 , wyliczono strukturę elektronową i stałe sprzężenia w ramach trzech metod: GGA, GGA+U i DMFT. Najlepszą zgodność z danymi eksperymentalnymi uzyskano przy pomocy metody DMFT. Wyznaczono obsadzenia poziomów 4f Ce (0.67) i wyjaśniono różnice wyników z pomiarów XPS i podatności magnetycznej.

3. Ocena merytoryczna.

Pierwsza część rozprawy zatytułowana Wstęp teoretyczny stanowi bardzo solidne wprowadzenie do teorii i metod obliczeniowych stosowanych w badaniach opisanych w kolejnych rozdziałach. Poszczególne zagadnienia teoretyczne oraz przedstawione wzory zostały dobrze wybrane i opisane w sposób bardzo klarowny. Na szczególne uznanie zasługują fragmenty wymagające dłuższych wyprowadzeń, które zwykle są pomijane w pracach doktorskich. Do nich należy zaliczyć opis metody DFPT oraz pełne wyprowadzenie wzorów Eliashberga. Uważam, że oceniana rozprawa doktorska prezentuje zarówno ogólną wiedzę teoretyczną Autorki, jak również znajomość szczegółów teorii stosowanych w obliczeniach z pierwszych zasad. W Dodatku zamieszczono uzupełniające informacje na temat pseudopotencjałów, całkowania w przestrzeni odwrotnej, rachunku zaburzeń, poprawek relatywistycznych, metod analizy danych eksperymentalnych i kilku innych zagadnień. Ze względu na bardzo szeroki materiał zawarty we Wstępie teoretycznym i Dodatku oraz walory dydaktyczne, rozprawa doktorska może stanowić dużą pomoc w pracy badawczej przyszłych studentów i młodych naukowców.

W drugiej części rozprawy przedstawione zostały wyniki badań obejmujące tematycznie cztery różne rodzaje materiałów. Dla każdego nadprzewodnika wykonano obliczenia oparte na teorii funkcjonału gęstości i przeprowadzono szeroką analizę własności strukturalnych i elektronowych, oddziaływania elektron-fonon i własności stanu nadprzewodzącego. Cechą wspólną tych materiałów jest występowanie ciężkich pierwiastków, które charakteryzuje silne

sprężenie spin-orbita. Z tego względu w rozprawie poświęcono dużo miejsca na zbadanie wpływu tego sprzężenia na strukturę elektronową, częstości fononów i sprzężenie elektron-fonon w badanych materiałach. Podsumowaniem tej analizy jest rysunek 12.1 pokazujący jak podstawowe parametry opisujące własności elektronowe i nadprzewodnictwo zależą od sprzężenia spin-orbita. Jednym z wniosków, dotyczącym metali z bloku p, jest wpływ sprzężenia spin-orbita na kontrakcję funkcji falowej, co prowadzi do osłabienia wiązań chemicznych. Nasuwa się zatem pytanie o wpływ sprzężenia spin-orbita również na samą strukturę krystaliczną i parametry sieci. Czy taka analiza była przeprowadzona i czy dla któregoś z badanych materiałów te zmiany są szczególnie istotne? W przypadku nadprzewodnika SrIr_2 , oddziaływanie spin-orbita jest kluczowe dla stabilności struktury (rysunki 9.19b i 9.21a). Czy ten efekt związany jest ze zmianą odległości między atomami, czy wynika tylko z modyfikacji struktury elektronowej? Podobne pytanie dotyczy rysunku 10.10, gdzie pokazany jest wpływ sprzężenia spin-orbita na fononowe relacje dyspersji ołowiu. Czy te krzywe dyspersji wyliczone zostały dla tej samej stałej sieci, czy dla różnych wartości, zrelaksowanych odpowiednio z uwzględnieniem i bez sprzężenia spin-orbita?

W mojej ocenie praca doktorska wykazuje jednoznacznie umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej przez Autorkę tej rozprawy. Dotyczy to głównie umiejętności wykonywania obliczeń z pierwszych zasad i analizy otrzymanych wyników. Autorka nabyła również umiejętności w pracy eksperymentalnej, ponieważ brała udział w pomiarach niektórych wielkości fizycznych porównywanych z wynikami obliczeń.

Wyniki zaprezentowane w pracy doktorskiej stanowią bardzo ważny wkład do zrozumienia własności nadprzewodników, w których mechanizmem parowania elektronów jest oddziaływanie elektron-fonon. Przeprowadzone badania udowodniły, że stosowane metody oparte na teorii funkcjonału gęstości mogą być stosowane do układów, w których występuje jednocześnie silne oddziaływanie elektron-fonon i silne sprzężenie spin-orbita. Szczególnym przypadkiem jest nadprzewodnik CeIr_3 , gdzie występują również silne korelacje elektronowe. W tym przypadku zastosowano trzy różne podejścia (GGA, GGA+U, DMFT) umożliwiające zbadanie wpływu lokalnych oddziaływań elektronowych na strukturę pasmową i nadprzewodnictwo w tym materiale. Pozwoliło to wyjaśnić wartość wyznaczonej eksperymentalnie stałej sprzężenia elektron-fonon i obsadzenie orbitali 4f. Niewątpliwie rozprawa doktorska zawiera oryginalne rozwiązanie kilku problemów naukowych. Do tych najciekawszych zaliczyłbym wykazanie występowania przerwy nadprzewodzącej w trzech pasmach elektronowych stopu Pb-Bi, co prowadzi do anizotropii przerwy nadprzewodzącej i

pozwała wyjaśnić zmierzone zależności temperaturowej pola krytycznego i ciepła właściwego.

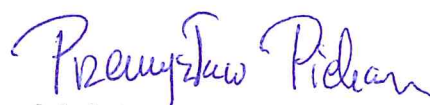
Prezentacja wyników w rozprawie doktorskiej jest bardzo klarowna. Rysunki są bardzo starannie wykonane i dobrze opisane. Znalazłem tylko kilka drobnych uchybień przy opisach rysunków i wyników, które wymieniłem poniżej. Nie wpływają one jednak na bardzo pozytywną ocenę rozprawy doktorskiej.

1) W opisie rysunku 5.3, informacja w pierwszym zdaniu: "Schematyczna gęstość stanów całkowita: bez U (po lewej) i z U (po prawej)" nie jest precyzyjna. Rysunek opisuje sytuację, gdy U jest mniejsze od szerokości pasma W (po lewej) i większe od szerokości pasma (po prawej). 2) Opis Tabeli 8.7 powinien zawierać informację o jednostce stałych siłowych lub odnośnik do wcześniejszych wyników. 3) W paru miejscach odnośniki do rysunków mają niewłaściwe numery.

4. Wniosek końcowy.

W mojej opinii przedstawiona do oceny rozprawa doktorska obejmuje bardzo szeroki i oryginalny materiał badawczy oraz stanowi znaczny wkład do badań własności materiałów nadprzewodzących. Dlatego uważam, że rozprawa spełnia wymagania stawiane pracom doktorskim i wnoszę do Rady Dyscypliny Nauki Fizyczne Akademii Górniczo-Hutniczej im. Stanisława Staszica w Krakowie o dopuszczenie Pani mgr inż. Sylwii Gutowskiej do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Ponadto, wnoszę o wyróżnienie rozprawy doktorskiej mgr inż. Sylwii Gutowskiej. Mój wniosek uzasadniam bardzo wysokim poziomem i szerokim zakresem badań przeprowadzonych w ramach pracy doktorskiej. Wyróżniającą cechą tej rozprawy jest kompleksowe podejście do każdego z badanych związków, należących do czterech różnych rodzajów materiałów. Badania te wymagały zastosowania wielu różnych, dobrze wybranych technik obliczeniowych i programów komputerowych. Praca doktorska prezentuje również nowe wyniki eksperymentalne, otrzymane w pomiarach z udziałem Autorki rozprawy doktorskiej. O wysokim poziomie tych badań świadczy pięć bardzo dobrych artykułów, opublikowanych w renomowanych czasopismach, takich jak Chemistry of Materials i Physical Review B.


dr hab. Przemysław Piekarczyk

