



UNIwersytet
JAGIELLOŃSKI
W KRAKOWIE

**Recenzja rozprawy doktorskiej Pani mgr Sylwii Gutowskiej zatytułowanej
„Badanie struktury elektronowej oddziaływania elektron-fonon i nadprzewodnic-
twa materiałów zawierających ciężkie pierwiastki” wykonanej
w Akademii Górniczo-Hutniczej im. Stanisława Staszica**

Celem rozprawy jest opis teoretyczny wpływu oddziaływań elektron-fonon oraz spin-orbita na stan nadprzewodzący wybranych materiałów zawierających pierwiastki ciężkie, takiej jak Bi, Rh, Ir, Pb oraz Th i Ce. Dodatkowo, doktorantka brała też udział w części prac doświadczalnych na tych układach. Metodą podejścia teoretycznego do stanów elektronowych są obliczenia struktury pasmowej w ramach teorii funkcjonału gęstości (DFT), zaadaptowaną do opisu stanu nadprzewodzącego (SCDFT). Oprócz tego, dla związków zawierających pierwiastki Ce oraz Th (tj. dla $CeIr_3$ i $ThIr_3$) użyto metod LDA+U oraz przybliżenia dynamicznego pola średniego (DMFT) dla uwzględniania korelacji międzyelektrodowych pomiędzy elektronami 4f czy 5f, odpowiednio. Przy obliczeniach struktury elektronowej użyto jeszcze metody perturbacyjnej teorii funkcjonału gęstości (DFPT) w celu wyznaczenia spektrum drgań sieci krystalicznej (spektrum fononowego) oraz sprzężenia elektron-fonon, a tak otrzymane wyniki użyto do obliczenia podstawowych charakterystyk stanu nadprzewodzącego w ramach teorii BCS oraz osobno, w ramach rozszerzenia tej teorii na równania Eliashberga.

Zanim przejdę do omówienia szczegółowego tej rozprawy podam kilka jej charakterystyk ogólnych. Praca jest bardzo solidna, ale obszerna (275 stron). Jako materiał oryginalny doktorantka wymieniła 5 publikacji w czasopismach o zasięgu światowym. Jednakże opublikowała znacznie większą liczbę prac i patrząc na tę solidną rozprawę z tego punktu widzenia, uważam jej dorobek za znacznie bogatszy. Już w tym momencie mogę stwierdzić, że ta benedyktyńska praca jest wystarczająca do otrzymania stopnia naukowego doktora nauk fizycznych. Poniżej analizuję wybrane aspekty poszczególnych rozdziałów i podaję uwagi krytyczne, które nasunęły mi się podczas czytania tej rozprawy.

Część pierwsza rozprawy, Wstęp (rozdziały 1-6) zawiera także elementy oryginalne. Uważam np., że szczegółowe wyprowadzenie równań Eliashberga jest takim wynikiem. Także metoda DFT została omówiona szczegółowo i przejrzysto. W poszczególnych rozdziałach znalazłem drobne usterki, które nie mają znaczenia i prześlę je już prywatnie doktorantce. W każdym razie, poszczególne elementy opisu teoretycznego omówione są systematycznie. Teraz rozumiem, dlaczego doktorantka przy takiej dozie szczegółowej analizy nie zdecydowała się na napisanie rozprawy w języku angielskim, byłoby to zbyt czasochłonne. Część wyprowadzeń, zwłaszcza równań Eliashberga, mogłaby być umieszczona w Dodatku. Materiał ten mógłby być opublikowany jako np. skrypt uczelniany, po wprowadzeniu znaczącej interpretacji fizycznej niektórych kroków.

Institut Fizyki Teoretycznej

Zakład Teorii Materii

Skondensowanej i Nanofizyki

Prof. dr hab. Józef Spałek

e-mail:

jozef.spalek@uj.edu.pl

tel.: 12 664-46-85

ul. St. Łojasiewicza 11

PL 30-348 Kraków

Podsumowując rozdział wstępny, doktorantka wykazała się bardzo dobrym przygotowaniem do uwzględnienia efektów takich jak lokalne korelacje międzyelektronowe, efekty relatywistyczne (w tym oddziaływanie spin-orbita), czy formalizm Eliashberga, w jej obliczeniach dotyczących stanów elektronowych, sprzężenia elektron-fonon oraz ich zastosowania do opisu stanu normalnego i nadprzewodzącego w szerokiej klasie materiałów niemagnetycznych i bez innych przejść fazowych takich jak przejście metal-izolator czy przejścia strukturalne pod wpływem silnego sprzężenia elektron-sieć.

Rozdział 7 wyodrębniam jako osobny, gdyż zawiera opis kodów autorskich obrazujący topologię powierzchni Fermiego, mody fononowe jako ruch atomów w przestrzeni prostej oraz wielkości z nimi związane. Brakuje mi tutaj dbałości o szczegółowy opis ilustracji oraz przykładu kodów Myavi-FS oraz PH-atom-motion; szczegóły techniczne przekazuje doktorantce. Bardzo interesująca jest obecność tzw. modów chiralnych. Dla jakich struktur to ma miejsce? Ze względu na dużą ilość nieintuicyjnego materiału (stałe siłowe, efektywna siła wiązania) może należałoby wyniki krótko podsumować? Zdaję sobie sprawę, że wydłużyłoby to i tak obszerną rozprawę. Brakuje mi jednak tutaj omówienia pewnych szczegółów.

Rozdział 8 stanowi szandarowy przykład testowania użytej metody obliczeń (typowa gęstość punktów, czas obliczeń, etc.) dla stosunkowo prostego nadprzewodnika LiBi, który okazał się niskotemperaturowym nadprzewodnikiem I rodzaju. Zastanawia mnie mała wartość temperatury krytycznej $T_c = 2,48$ K przy stosunkowo dużej wielkości stałej sprzężenia elektron-fonon $\lambda = 0,66$. Czy jest to związane ze stosunkowo dużą wartością parametru Morela-Andersona $\lambda^* = 0,13$, czy raczej wynika z niskiej wartości temperatury Debye'a 133 K? (czy w końcu niskiej gęstości stanów na poziomie Fermiego?)

Trudniejsze są obliczenia dla związków w fazie Lavesa (rozdział 8), np. dla $SrLi_2$ oraz $SrRh_2$, które są nadprzewodnikami II rodzaju, z prawie dwukrotnie wyższymi stałymi sprzężenia λ , temperatury Debye'a oraz wartości T_c . Wyniki na ogół zgodne są z przewidywaniami teoretycznymi poza np. wartościami liniowego współczynnika ciepła właściwego, co zmusiło autorkę do wprowadzenia dodatkowej stałej sprzężenia, której obecność przypisuje fluktuacjom spinowym. Przypuszczam, iż takie fluktuacje mogą wystąpić dzięki częściowo zapełnionym powłokom typu d zarówno dla związku z irydem i z rodem? Wynika to chociażby tabeli 9.2 obsadzeń stanów tego typu. Czy

tak jest rzeczywiście? Tak może być, jeśli fluktuacje spinowe są typu ferromagnetycznego. W tym celu byłoby dobrze podać wartości parametru Stonera, ale to jest możliwe tylko, jeśliby autorka określiła efektywny parametr oddziaływania $U + (d-1)J$ na poziomie Fermiego, gdzie d jest orbitalną degeneracją. Czy, zatem, nie należałoby tutaj też zastosować np. metodę LDA+U do analizy danych? Nie rozumiem też znaczenia wzoru (9.3), gdyż wkład fluktuacji spinowych poprzez parametr Stonera jest nieliniowy dla silnie skorelowanych elektronów.

Generalnie, w rozdziałach 7 oraz 8 brakuje mi porównania wyników otrzymanych z rozwiązania równania Eliashberga z tymi wynikającymi w sposób prosty z przybliżenia BCS. Poza tym, dlaczego nie wykreślono zależności temperaturowej przerwy nadprzewodzącej? Natomiast, bardzo mi się podoba zaobserwowanie w wynikach anomalii Kohna dla związków w fazie Lavesa.

W rozdziale 10 rozważono stop PbBi, uważany za przypadek z najsilniejszym sprzężeniem elektron-fonon $\lambda \sim 1,5$ i maksymalnej wartości $T_c = 8,7$ K. Autorka skoncentrowała się na stopie $Pb_{0,64}Bi_{0,36}$. Obliczenia wykonano z użyciem metody KKR-CPA z kodem od Stanisława Kaprzyka. Przebadano ten układ z uwzględnieniem wszystkich czynników opisanych we Wstępie. Dodatkowo, w tym rozdziale policzono temperaturową zależność przerwy typu nadprzewodzącej rozwiązując równanie Eliashberga dla przypadku izotropowego. Oprócz tego rozważono przypadek anizotropowy z trzema pasmami, które wykazują podobne zachowanie zarówno co do ich wielkości jak i zależności temperaturowej. Otrzymano też temperaturową zależność elektronowego ciepła właściwego, które zgadza się dobrze z danymi eksperymentalnymi, a przynajmniej dużo lepiej niż wyniki otrzymane z przybliżenia BCS. Wyniki otrzymane w tym rozdziale stanowią jeden z centralnych wyników tej rozprawy. Zastanawiającym jest rozkład wartości przerw nadprzewodzących pokazany na rys. 10.18. Czy oznacza to, że przerwy te zależą od wektora falowego \mathbf{k} , jak to ma miejsce w nadprzewodnikach wysokotemperaturowych na bazie miedzi? Jest tutaj jednak zasadnicza różnica z tymi ostatnimi. A mianowicie, tutaj zasadniczą rolę odgrywa składowa bezdyspersyjna przerwy typu s , a te dyspersyjne mają znaczenie mniejszą amplitudę. I to zarówno dla czystego Pb, jak i dla stopu PbBi z tym, że w tym drugim przypadku występuje mieszanie przerw (czyli dodatkowa składowa hybrydacyjna wynikająca z parowania międzypasmowego). Czy tak jest?

W rozdziale 11, końcowym, doktorantka podjęła temat na obrzeżach stosowalności metodyki z poprzednich rozdziałów, a mianowicie zajęła się nadprzewodnictwem w dwóch układach posiadających skorelowane elektrony (o niezapełnionych powłokach) $4f$ i $5f$ dla $CeIr_3$ oraz $ThIr_3$. Część teoretyczną poprzedza dość dokładne

omówienie podstawowych własności ThIr₃ z prostym dopasowaniem do danych, wykonane przez doktorantkę. Następnie wykonano obliczenia struktury pasmowej metodą pseudopotencjałów a otrzymane wyniki zweryfikowano wykonując obliczenia metodą pełnego potencjału (LAPW) w pakiecie Wien2k. Rozumiem, że wyniki zgadzają się dobrze, ponieważ autorka nie przytacza szczegółowo porównania ilościowego. Intersującym jest wyniki, że główny wkład do gęstości stanów na poziomie Fermiego wnoszą elektrony 5d pochodzące od Ir, aczkolwiek brakuje mi tutaj jasnej odpowiedzi na temat cząstkowych wkładów, zwłaszcza elektronów 5f. Jest to istotne ze względu na wypuklenie różnicy z układami ciężkofermionowymi. Zgodność wyników obliczeń z danymi termodynamicznymi w stanie normalnym jest z dokładnością do czynnika 2, a więc raczej jakościowa, ale pewnie niczego lepszego nie należy oczekiwać. Tutaj uwaga metodologiczna: rozumiem, że w przypadku związku z Th nie prowadzono obliczeń metodami omówionymi wcześniej (LDA+U czy DMFT), a analizę stanu nadprzewodzącego wykonano w przybliżeniu BCS. Czy mam rację?

Jeśli chodzi o związek CeIr₃ tutaj uwzględniono korelacje elektronowe w ramach wspomnianych wyżej podejść. W tym celu doktorantka wykonała dokładne obliczenia metodą GGA+U, w tym analizę dwóch różnych przybliżeń występujących w literaturze. Wynik jest dość podobny do tego do związku torowego, że główny wkład do gęstości stanów na poziomie Fermiego wnoszą elektrony 5d pochodzące od Ir, a elektrony 4f są zlokalizowane (obsadzenie $n_f = 1,05$). Czy, zatem, model dwupasmowy byłby w stanie zamodelować ten układ? Nie rozumiem zupełnie (por. Tabela 11.5) kompletnej zmiany obsadzenia poziomu 5f po włączeniu wyrazu z oddziaływaniem U. Ten paradoks przenosi się na wyniki przedstawione w Tabeli 11.6, gdzie podano obliczony parametr sprzężenia, wartość T_c oraz liniowego współczynnika γ .

Rozumiem, że występujące w obliczeniach powyższe paradoksy skłoniły autorkę do powtórzenia obliczeń struktury elektronowej metodą dynamicznego pola średniego (DMFT). Wyniki są bardzo zbliżone do tych, których oczekiwaliśmy z rozważań modeli skorelowanych elektronów. Jednakże, wielkości zestawione w Tabeli 11.8 jako porównanie trzech różnych metod, są bardzo rozbieżne między sobą, co świadczy o niesystematyczności tych podejść. Czy, zatem, jesteśmy skazani, przynajmniej na razie, na obliczenia modelowe układów silnie skorelowanych? Jest to pytanie, które zadają raczej sobie, ale byłbym bardzo zainteresowany opinią doktorantki na ten temat. Z tego powodu bardzo spodobał mi się wykres zależności hybrydyzacji o wielkości $\sim 0,1$ eV rozumiem, że stanów 4f i 5d, w funkcji energii jednocząstkowej $w = \epsilon_k$ i że jest ona praktycznie stała w całym przedziale energii tam podanej. Podoba mi się także, że pik powyżej energii Fermiego jest zinterpretowany jako wysokoenergetyczne podwójne obsadzenie stanu atomowego f, natomiast pojedynczo obsadzony stan f jest rozmyty przez hybrydyzację ze stanami 5d-6s. Rys. 11.16 uważam za bardzo istotny,

gdyż daje wyobrażenie o powiązaniu pasmowego i modelowego punktu widzenia stanów silnie skorelowanych. Także podziwiam, drobiazgową analizę poszczególnych własności, nawet takich jak wpływ (a właściwie jego brak) pola krystalicznego na statyczną podatność magnetyczną.

Podsumowując, rozprawa zawiera bardzo rzetelną analizę teoretyczną własności elektronowych, w większości przypadków połączoną ze związanym z nimi spektrum wzbudzeń fononowych, a także szczegółową dyskusję własności termodynamicznych nadprzewodników otrzymanych w eksperymencie. Należy podkreślić, że doktorantka brała też aktywny udział w części badań związanych z otrzymaniem próbek polikrystalicznych analizowanych materiałów. Na podkreślenie zasługuje fakt, że doktorantka dodatkowo zastosowała różne metody teoretyczne wychodzące poza w/w. obliczenia pasmowe i włączyła je do opisu związków z Ce i Th, które zawierają skorelowane elektrony. We wszystkich opisanych przypadkach uwzględniła także sprzężenia spin-orbita oraz przeprowadziła obliczenia stanu nadprzewodzącego w ramach podejścia Eliashberga. W ten sposób opis teoretyczny podstawowych własności konwencjonalnych nadprzewodników można uznać za kompletny, przynajmniej jeśli chodzi o własności statyczne. Jest to jedna z najlepszych rozpraw doktorskich z pogranicza kwantowej inżynierii materiałowej jaką przyszło mi oceniać.

Z istotnych krytycznych uwag chciałbym wymienić kilka, przy czym drobne uchybienia w tekście pomijam. Po pierwsze, ponieważ cała rozprawa jest oparta o sprzężenie podukładu elektronowego z drganiami harmonicznymi sieci krystalicznej, wydawałoby się celowym scharakteryzować pobieżnie w rozdziale wstępnym nowe materiały z wodorem (jak np. LaH_{10+x} czy węglowo-siarkowo-wodorowe) o temperaturze krytycznej podchodzącej pod temperaturę pokojową. Uważam tak dlatego, iż w tych nowych materiałach najpewniej istotne jest sprzężenie nieliniowe (drgania anharmoniczne) czy też obecność specyficznych modów rezonansowych zwiększających efektywne sprzężenie elektron-fonon w niekonwencjonalny sposób? To pytanie jest związane z tym, które mi się zrodziło, gdy porówna się wyniki doktorantki z tymi z zespołu prof. Radosława Szczeniaka i Artura Durajskiego, którzy także używają formalizmu Eliashberga i otrzymują temperatury krytyczne o dwa rzędy wielkości wyższe, co prawda dla innych związków, tj. o innej strukturze. Mam pełne zaufanie do wyników doktorantki. Czy doktorantka ma tutaj wyrobione zdanie na ten temat? Chętnie wysłuchałbym jej opinii, jeśli jest to możliwe w postaci krótkiego komentarza.

Po drugie autorka uważa wpływ fluktuacji spinowych jako wyłącznie destrukcyjny. Jest to nieścisłe, gdyż mogą one także prowadzić do nadprzewodnictwa, ale to już jest zupełnie inna dziedzina i nie wyobrażam sobie jeszcze takiej bliższej analizy w tej i tak

już (za) obszernej rozprawie. Odnotowuję ten punkt, bo parowanie poprzez wymianę fluktuacji spinowej jest bardzo mocno rozpracowywane, co prawda nie dla związków analizowanych przez doktorantkę.

Po trzecie, bliższa analiza porównania z wynikami otrzymanymi z przybliżenia BCS mogłaby być pouczająca. W końcu, czy przerwa nadprzewodząca może mieć bardzo prostą zależność od wektora falowego \mathbf{k} (patrz dyskusja wyżej), gdyż uprościłoby to zapewne rachunki dla tego stanu. Czy to jest możliwe?

Konkludując, uwagi krytyczne to raczej pytania nie związane bezpośrednio z głównymi celami rozprawy, która jest bardzo dobra, jeśli nie wyróżniająca się. Podziwiam także systematyczność i drobiazgowość także redakcji tej rozprawy (wraz z Dodatkami). Na wyróżnienie zasługuje też grafika wykresów i profili trójwymiarowych topologii powierzchni Fermiego, która w części jest oryginalnym wkładem doktorantki.

Stwierdzam, zatem, że rozprawa Pani mgr inż. Sylwii Gutowskiej spełnia w pełni warunki stawiane rozprawom doktorskim odpowiedniej ustawy o stopniach i tytułach naukowych i wnioskuję o dopuszczenie jej do dalszych etapów przewodu doktorskiego, w tym do publicznej obrony. Ponadto, proponuję jej wyróżnienie, a odpowiedni wniosek złożę po pomyślnej obronie.

Kraków, dn. 12 kwietnia 2023 r.

Józef Spałek

profesor zwyczajny nauk fizycznych