

Prof. dr hab. Mariusz Krawiec
Katedra Fizyki Powierzchni i Nanostruktur
Instytut Fizyki
Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej
pl. M. Curie-Skłodowskiej 1
20-031 Lublin

Lublin, 24 sierpnia 2023 r.

**Recenzja rozprawy doktorskiej pana mgr. Marcina Rosmusa
pt. „Electronic structure of selected materials with superconductivity
and topologically nontrivial phases”**

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska pana mgr. Marcina Rosmusa została przygotowana na Wydziale Fizyki, Astronomii i Informatyki Stosowanej Uniwersytetu Jagiellońskiego w Krakowie pod kierunkiem dr. hab. Pawła Starowicza.

Rozprawa została napisana w języku angielskim i opatrzona streszczeniem w języku polskim. Liczy 117 stron, z czego 55 stron to reprinty dwóch publikacji naukowych oraz dwóch manuskryptów stanowiących podstawę ubiegania się p. Rosmusa o stopień doktora. Publikacje ukazały się w dobrych czasopiśmie naukowych o zasięgu międzynarodowym – Superconductor Science and Technology oraz Materials. Wszystkie prace (publikacje i manuskrypty) są wieloautorskie i zawierają od pięciu do sześciu autorów, przy czym nazwisko p. Rosmusa figuruje na pierwszym miejscu listy autorów nieułożonej w kolejności alfabetycznej, co wskazuje na istotny wkład doktoranta w ich przygotowanie. Wynika to także z jego oświadczeń zamieszczonych w rozprawie, w których zadeklarował udział własny na poziomie od 40 do 70%. Przy tej liczbie współautorów należy uznać wkład doktoranta za wiodący.

Zestaw publikacji, które w rozprawie zamieszczone są w oddzielnych rozdziałach, został poprzedzony dość obszernym wprowadzeniem do tematyki dysertacji, zwięzłą prezentacją badanych materiałów i omówieniem stosowanej metody badawczej. Całość kończy podsumowanie, prezentacja dorobku naukowego oraz bibliografia zawierająca 108 pozycji. Struktura pracy jest dość przejrzysta z logicznym podziałem na rozdziały i podrozdziały, co znacznie ułatwia lekturę dysertacji. Sposób doboru źródeł dowodzi należytej staranności właściwej dla prowadzenia badań naukowych.

Nie mam większych uwag do strony redakcyjnej, jednak autor nie ustrzegł się pewnych uchybień językowych czy redakcyjnych. Dla przykładu tylko wymienię: użyte słowo „statistic” zamiast „statistics” na stronie 20, „Tc” zamiast „T_c” na stronie 21, „nontrivially topological” zamiast „topologically nontrivial” na stronie 25, „tree” zamiast „three” na stronie 26, „gaps” zamiast „states” na stronie 29, „Fe/Se” zamiast „Te/Se” na stronie 35, „canter” zamiast „center” na stronie 39, „Figure 2.16” zamiast „Figure 2.19” na stronie 40, „Chapter 3” i „Chapter 4” zamiast odpowiednio „Chapter 6” i „Chapter 7” na stronie 41, „perpendicular” zamiast „parallel” na stronie 43, czy odwrócony szyk

wyrazów w zdaniu „In recent years, the study of a topological material of the electronic structure ...” na stronie 24. Jest też problem z równaniami. W równaniu (2.6) brakuje sprzężenia hermitowskiego członu oddziaływania, a w równaniu (2.16) ostatni nawias znajduje się w innym miejscu niż powinien. Jednak zdecydowanie najwięcej niedociągnięć zawiera spis literatury. I tak na przykład w pozycjach [1-3,8,11-15,28,29,31,34,36,37,42,44,55-57,59,62-65,67,70-74,76-78,81-83,86,88,90,92-96,104] brak informacji o stronach, ewentualnie numerach artykułów, lub pozycje te zawierają numery stron danego artykułu, które zwykle zaczynają się od cyfry 1. W niektórych danych, jak np. w [39] czy [53] nie ma podanego roku publikacji, a w [101] brakuje nawet nazwy czasopisma. Można zauważyć także pewną niekonsystencję w nazwach czasopism. Na przykład raz używana jest nazwa „Phys. Rev. B”, a innym razem „Phys. Rev. B – Condens. Matter Mater. Phys.”. Jednym słowem, w spisie literatury panuje dość spory bałagan. Jest to o tyle dziwne, ponieważ właściwy tekst dysertacji został napisany dość starannie. Oczywiście, powyższe uchybienia redakcyjne, zakładam, że wynikające wyłącznie z pośpiechu, nie wpływają znacząco na wartość rozprawy i jej ocenę.

Problematyka rozprawy dotyczy materiałów, w których obserwuje się zjawisko nadprzewodnictwa – jedno z najbardziej fascynujących zjawisk odkrytych w ubiegłym stuleciu. Jedną grupę takich układów stanowią nadprzewodniki oparte na żelazie. Zalicza się do nich pniktydyki i chalcogenki żelaza. Pierwsze z nich zawierają pierwiastki z piętnastej grupy układu okresowego, a drugie – pierwiastki z grupy szesnastej. Cechą wspólną struktury tych materiałów jest budowa warstwowa, która jest podobna do nadprzewodników wysokotemperaturowych opartych na miedzi. To z kolei sugeruje wspólny lub bardzo podobny mechanizm nadprzewodnictwa, co nadal jest sprawą otwartą. Z tego względu badania właściwości stanu nadprzewodzącego pniktydków i chalcogenków na bazie żelaza wydaje się dość istotnym zagadnieniem. Druga klasa to związki metali alkalicznych lub ziem rzadkich z d-elektronowymi metalami przejściowymi. Są to także materiały warstwowe, które zaliczane są do rodziny klasycznych izolatorów topologicznych, w których obserwuje się zjawisko nadprzewodnictwa, a także inne fazy, jak np. fale gęstości ładunku (CDW). Możliwość współistnienia lub współzawodnictwa nadprzewodnictwa z innymi fazami materii skondensowanej wzbudza dość żywe zainteresowanie takimi materiałami.

Praca poświęcona jest badaniom struktury elektronowej wybranych materiałów metodą spektroskopii fotoelektronów z rozdzielczością kątową (ARPES). Te materiały to: (i) nadprzewodnik oparty na żelazie $\text{FeTe}_{0.65}\text{Se}_{0.35}$, także domieszkowany atomami niklu i kobaltu; (ii) nienadprzewodzący CaFe_2As_2 , który przechodzi w stan nadprzewodnictwa przy domieszkowaniu kobaltem; (iii) LaAgSb_2 , w którym współistnieją fazy nadprzewodząca oraz CDW; (iv) związek nadprzewodzący LaCuSb_2 . Dla tych materiałów dokonano pomiarów struktury elektronowej oraz wyznaczono powierzchnię Fermiego. Zbadano także wpływ domieszkowania na właściwości elektronowe. Dla różnych materiałów domieszkowanie może tłumić lub indukować nadprzewodnictwo. Dodatkowo wywołuje ono różne modyfikacje struktury pasmowej, takie jak: przesunięcie pasm, zmiana dyspersji, z czym poniekąd wiąże się zmiana topologii powierzchni Fermiego, czy wywołanie przejść fazowych. Systematycznie przeprowadzone pomiary oraz ich dogłębna analiza pozwoliły na określenie mechanizmów odpowiedzialnych z te modyfikacje.

Rozdział pierwszy, zatytułowany „Motivation”, zawiera uzasadnienie podjętych badań poparte odnośnikami do literatury. Według autora motywacją były badania nadprzewodnictwa, w szczególności zamiany struktury elektronowej wybranych materiałów w zależności od składu chemicznego. Przyznam, że wygląda to bardziej na ogólny cel pracy, niż na motywację. W dalszej części rozdziału omówiono jednak motywację w odniesieniu do poszczególnych materiałów. Zdefiniowano także szczegółowe cele pracy, które w głównej mierze dotyczą wpływu domieszkowania na strukturę elektronową oraz na obserwowane przejścia fazowe wybranych układów. Warto w tym miejscu

podkreślić, że doktorant podjął próbę znalezienia wspólnych cech badanych układów, zrozumienia i wyjaśnienia zjawisk i procesów mających w nich miejsce oraz wyciągnięcia stosownych ogólnych wniosków. Jedyne czego mi tutaj zabrakło, to bardziej ogólnego uzasadnienia badań wraz z ich umocowaniem w literaturze. Można to było zrobić także w kolejnym rozdziale.

Rozdział drugi to wprowadzenie do nadprzewodnictwa oraz do materiałów topologicznych, a także opis badanych w pracy materiałów. Na początku przedstawiono podstawy zjawiska oraz krótki rys historyczny, a w dalszej części opis teoretyczny w postaci teorii Londonów oraz teorii BCS. Część dotyczącą nadprzewodnictwa zakończono omówieniem tego zjawiska w pniktydkach oraz chalkogenkach żelaza. W tym miejscu chciałbym zwrócić uwagę, że nie do końca jest dla mnie zrozumiałe podejście doktoranta prezentującego dość dokładnie teorię BCS, która w zasadzie nie stosuje się do badanych materiałów. Chociaż wciąż nie ma pewności co do mechanizmu nadprzewodnictwa w materiałach opartych na żelazie, to wydaje się nie mieć on natury fononowej. Dlatego, zamiast fragmentu na temat teorii BCS lub w dodatku do niego, widziałbym tutaj, przynajmniej krótkie, omówienie innych potencjalnych mechanizmów nadprzewodnictwa. W drugiej części rozdziału można znaleźć klasyfikację materiałów topologicznych wraz z krótką ich charakterystyką i przykładami konkretnych związków chemicznych. Wszystko to poprzedzone zostało wprowadzeniem koncepcji materiałów i niezmienników topologicznych, dyskusją równania Diraca oraz krótką wzmianką na temat kwantowego efektu Halla. Ostatnia część rozdziału drugiego to dość dokładny i sprawny opis najważniejszych właściwości materiałów będących przedmiotem badań doktoranta. Można tutaj znaleźć informacje na temat ich struktury atomowej, elektronowej oraz odpowiednie diagramy fazowe w kontekście nadprzewodnictwa.

W rozdziale trzecim przedstawiono podstawowe informacje dotyczące wykorzystywanej w pracy metody badawczej, którą jest spektroskopia ARPES. Dość dokładnie omówiono główne założenia tej techniki wraz z opisem procesu fotoemisji w ramach modelu trójstopniowego oraz jednostopniowego. W dalszej części skupiono się na szczegółach technicznych dotyczących dwóch zestawów aparaturowych ARPES, które zostały wykorzystane przez doktoranta do pomiarów. Jeśliby wskazać jakieś uwagi, to ewentualnie można było pokusić się o krótką wzmiankę na temat ograniczeń stosowanej techniki.

Kolejne cztery rozdziały (4-7) zawierają przedruki artykułów naukowych oraz manuskryptów stanowiących podstawę ubiegania się pana mgr. Rosmusa o stopień doktora, które teraz omówię. Każda praca została poprzedzona krótkim oświadczeniem autora o jego wkładzie.

Rozdział czwarty poświęcony jest badaniom wpływu domieszkowania kobaltem oraz niklem na właściwości elektronowe nadprzewodnika $\text{FeTe}_{1-y}\text{Se}_y$ ($y \sim 0.35$). W ogólności dla chalkogenków żelaza podstawienie zarówno atomów Ni jak i Co w miejsce atomów Fe prowadzi do niszczenia nadprzewodnictwa. Tak jest i w tym przypadku. Modyfikacje struktury elektronowej pod wpływem domieszkowania nie sprowadzają się wyłącznie do sztywnego przesunięcia pasm, ale zmienia się także ich nachylenie. W konsekwencji obserwuje się powiększenie części elektronowej powierzchni Fermiego oraz zanikanie części dziurowej, a więc zmianę topologii powierzchni Fermiego i przejście Lifshitz'a. Przy okazji okazało się, że domieszkowanie kobaltem jest znacznie efektywniejsze, to znaczy ma silniejszy wpływ na strukturę pasmową, niż domieszkowanie atomami Ni. Pozwala to określić mechanizm domieszkowania $\text{FeTe}_{1-y}\text{Se}_y$ atomami Ni i Co jako rozpraszanie na domieszkach oraz wzrost znaczenia korelacji elektronowych. Natomiast wspomniane niszczenie, czy tłumienie nadprzewodnictwa związane jest z zanikaniem zagnieźdżenia (nestingu) powierzchni Fermiego.

W rozdziale piątym badano ewolucję struktury pasmowej materiału CaFe_2As_2 pod wpływem

domieszkowania atomami Co. Związek ten należy do rodziny 122 pniktodków żelaza i nie jest nadprzewodnikiem. Nadprzewodnictwo może pojawić się w układzie domieszkowanym atomami Co. Generalnie materiał ten charakteryzuje się dość bogatym diagramem fazowym w funkcji koncentracji Co. Oprócz nadprzewodnictwa obserwuje się także fazę paramagnetyczną (P), antyferromagnetyczną (AFM), a także fale gęstości spinowej (SDW). Pomiary ARPES wykonane były na trzech próbkach: CaFe_2As_2 , słabo domieszkowanej $\text{CaFe}_{1.93}\text{Co}_{0.07}\text{As}_2$ oraz silnie domieszkowanej $\text{CaFe}_{1.85}\text{Co}_{0.15}\text{As}_2$. Zaobserwowano dwa typy struktury elektronowej, przy czym dla dwóch pierwszych próbek widma fotoemisyjne były do siebie podobne i charakterystyczne dla fazy SDW. Dla czystego oraz słabo domieszkowanego związku zaobserwowano pasma o liniowej dyspersji (stożki Diraca) zlokalizowane w otoczeniu punktu X strefy Brillouina. Mogą one być związane z pojawieniem się węzłowej fazy SDW (nodal SDW), chociaż w mojej opinii brak jest jednoznacznych argumentów popierających ten scenariusz. Mam na myśli problem przerwy energetycznej. Niemniej jednak wynik ten jest bardzo ciekawy i intrygujący. W przypadku próbki silnie domieszkowanej widmo elektronowe jest typowe dla nadprzewodników żelazowych i składała się z metalicznych pasm: dziurowego w punkcie Γ oraz elektronowego w punkcie X. Takie zmiany struktury pasmowej w przypadku słabo i silnie domieszkowanych próbek wskazują na inny mechanizm domieszkowania niż w przypadku $\text{FeTe}_{1-y}\text{Se}_y$, mianowicie na przejście fazowe (strukturalne).

Przedmiotem badań zawartych w rozdziale szóstym jest związek LaAgSb_2 , znany jako półmetal Diraca, charakteryzujący się występowaniem w nim nadprzewodnictwa oraz fazy CDW. Systematyczne pomiary ARPES wsparte obliczeniami w ramach teorii funkcjonału gęstości (DFT) potwierdzają obecność fermionów Diraca w tym materiale. W zależności od tego co tworzy powierzchnię próbki, warstwa Sb czy LaSb, teoria przewiduje różne elektronowe stany powierzchniowe. Dla zakończenia Sb powinny występować pasma o liniowej dyspersji, natomiast dla LaSb – o dyspersji parabolicznej. W widmach fotoemisyjnych występują tylko te ostatnie, co wskazuje na LaSb jako warstwę powierzchniową materiału.

Rozdział siódmy dotyczy właściwości elektronowych związku LaCuSb_2 , który jest bliźniaczo podobny do LaAgSb_2 . Obydwa układy krystalizują w tej samej strukturze z niewielkimi różnicami w stałych sieciowych. Stąd też ich struktury elektronowe są dość podobne do siebie, w szczególności obecne są pasma energetyczne o liniowej dyspersji. Występują jednak pewne różnice, które mają dość ważne konsekwencje. Mianowicie, problem dotyczy kształtu powierzchni Fermiego i warunków zagnieżdżenia wektorów falowych charakterystycznych dla modulacji fal gęstości ładunku. Okazuje się, że w przypadku LaCuSb_2 zagnieżdżenie to jest silniejsze, chociaż fazę CDW obserwuje się w LaAgSb_2 . Co więcej, wartości wektorów CDW dla związku LaAgSb_2 nie znajdują odzwierciedlenia w strukturze pasm energetycznych, co z kolei jest silnym argumentem przemawiającym za bardziej skomplikowanym obrazem CDW niż zwykły scenariusz Peierlsa. Jest to dość intrygujący i ważny rezultat.

W rozdziale ósmym zawarto krótkie podsumowanie badań wraz ze wskazaniem najbardziej istotnych wyników i wniosków. Dość duży nacisk został położony na wskazanie podobieństw i różnic pomiędzy badanymi układami, co dodatkowo zwiększa wartość naukową pracy. Jeśliby jednak doszukiwać się jakichś mankamentów tej części rozprawy, to niewątpliwie brak jakiegokolwiek wzmianki o perspektywach i kierunkach dalszych badań.

Rozdział dziewiąty oraz kończący rozprawę rozdział dziesiąty zawierają odpowiednio listę publikacji pana magistra Rosmusa oraz bibliografię. Na dorobek publikacyjny doktoranta składa się jedenaście prac opublikowanych w poważnych czasopismach naukowych, przy czym tylko dwie z nich wchodzi w skład dysertacji.

Podczas lektury rozprawy dodatkowo nasunęły mi się następujące trzy uwagi:

- Porównując właściwości elektronowe BaFe_2As_2 oraz CaFe_2As_2 można odnieść wrażenie, że są one bardzo podobne [np. Kondo et al. Phys. Rev. B **81**, 060507 (2010)]. Można więc oczekiwać, że powinniśmy mieć do czynienia z podobnymi zjawiskami czy procesami fizycznymi. W szczególności dotyczy to węzłowej fazy SDW, którą obserwowano w materiale BaFe_2As_2 [P. Richard et al. Phys. Rev. Lett. **104**, 137001 (2010)]. Otrzymane przez doktoranta wyniki dla CaFe_2As_2 nie do końca są konsyistentne ze scenariuszem węzłowej fazy SDW. Chodzi tutaj o problem przerwy energetycznej, a właściwie jej braku. Być może jest to kwestia optymalizacji układu. Porównując dokładniej wyniki obu prac widać, że położenia punktów Diraca są inne (+1 meV vs. -30 meV). Nasuwa się więc pytanie, czy punkt Diraca nie znajduje się zbyt daleko od poziomu Fermiego? Czy w ogóle punkt Diraca jest czuły na koncentrację atomów Co? Na ile podobne są wielkości charakteryzujące stożki Diraca (np. prędkości grupowe) w obydwu materiałach?
- Z powyższą uwagą związana jest poniekąd kwestia współistnienia SDW i nadprzewodnictwa, które niewątpliwie zaciemnia obraz badanego układu. Ponieważ T_{SDW} jest znacznie wyższa niż T_c , to być może pomiary w temperaturach powyżej T_c , ale poniżej T_{SDW} dostarczyłyby dodatkowych informacji.
- Ważnym rezultatem badań było wykazanie, że scenariusz CDW w przypadku LaAgSb_2 jest bardziej skomplikowany, niż przypuszczano. Być może jakąś rolę odgrywa tutaj sprzężenie z trzecim wymiarem wywołane zmianą kształtu komórki elementarnej.

W podsumowaniu należy stwierdzić, że tematyka podjęta w rozprawie pana magistra Marcina Rosmusa jest ważna i aktualna, a uzyskane rezultaty stanowią cenne uzupełnienie wiedzy o materiałach nadprzewodzących i topologicznych z punktu widzenia ich właściwości elektronowych. Chciałbym również podkreślić spójny charakter przeprowadzonych badań głównie pod względem użytych narzędzi badawczych, ale także samej tematyki badań. Za osiągnięcie doktoranta należy uznać otrzymanie wartościowych wyników badań oraz przeprowadzenie szczegółowej ich analizy pod kątem właściwości elektronowych wybranych nadprzewodników oraz materiałów topologicznych. Nie byłoby to możliwe, gdyby nie specjalistyczna wiedza z zakresu fizyki materii skondensowanej oraz doświadczenie doktoranta w prowadzeniu zaawansowanych pomiarów techniką spektroskopii fotoelektronów. W związku z tym stwierdzam, że recenzowana rozprawa spełnia zwyczajowe i ustawowe wymagania stawiane rozprawom doktorskim i wnoszę o dopuszczenie doktoranta do dalszych etapów przewodu doktorskiego.



Mariusz Krawiec