

Warszawa 18.08.2023 r.

Dr hab. Marcin Matusiak

Międzynarodowe Centrum Sprzężenia Magnetyzmu
i Nadprzewodnictwa z Materią Topologiczną MagTop
Instytut Fizyki Polskiej Akademii Nauk
Aleja Lotników 32/46, 02-668 Warszawa

RECENZJA PRACY DOKTORSKIEJ

mgr. Marcina Rosmusa

pt. „*Electronic structure of selected materials with superconductivity and topologically nontrivial phases*”

Przedstawiona do recenzji dysertacja została przygotowana przez mgr. Marcina Rosmusa na Wydziale Fizyki, Astronomii i Informatyki Stosowanej Uniwersytetu Jagiellońskiego pod kierunkiem dr. hab. Pawła Starowicza. Przedmiotem rozprawy są badania struktury elektronowej dwóch grup materiałów. Pierwszą z nich są nadprzewodniki żelazowe z rodzin „11” i „122”, a mianowicie $\text{FeTe}_y\text{Se}_{1-y}$ domieszkowany kobaltem albo niklem oraz CaFe_2As_2 domieszkowany kobaltem. Do drugiej grupy należą dwa półmetale z nietrywialną strukturą elektronową: LaAgSb_2 i LaCuSb_2 . Wspólnym mianownikiem dla wszystkich badanych związków jest pojawiająca się w niskiej temperaturze faza nadprzewodząca oraz nietrywialna topologicznie (albo o nietrywialność podejrzewana) struktura pasmowa.

Zadeklarowaną motywacją do podjęcia pracy była chęć zbadania struktury elektronowej wymienionych nadprzewodników, a także jej ewolucji wywołanej chemicznym domieszkowaniem. Moim zdaniem prowadzenie badań jest raczej środkiem mającym prowadzić do jakiegoś celu, niż celem samym w sobie, ale dla poszczególnych materiałów zaproponowane do rozwiązania problemy przyjmują już bardziej konkretną formę. I tak w przypadku $\text{FeTe}_y\text{Se}_{1-y}$ podjęto się rozstrzygnięcia, czy samo przesunięcie

poziomu Fermiego może wyjaśnić tłumienie nadprzewodnictwa zachodzące na skutek domieszkowania kobaltem i niklem. Badania domieszkowanego kobaltem CaFe_2As_2 miało dostarczyć uniwersalnego wyjaśnienia wpływu domieszkowania na własności nadprzewodzące. Nie jest jednak dla mnie jasne jaki cel przyświecał badaniom LaAgSb_2 i LaCuSb_2 . Doktorant pisze co prawda, że związki te są idealną platformą do badania różnic między dwoma „wspomnianymi” współzawodniczącymi fazami, ale nie jest wyraźnie powiedziane jakie to fazy. Podejrzewam, że może chodzić o nadprzewodnictwo i uporządkowanie typu fal gęstości ładunkowej (ang. CDW), ale w takim przypadku **brakuje wyjaśnienia, dlaczego wybrano do badań LaCuSb_2 , w którym, o ile mi wiadomo, nie dochodzi do formowania się CDW [P.1]** [K. Akiba, T.C. Kobayashi, Phys. Rev. B **107**, 245117 (2023)].

Głównym „narzędziem” wykorzystywanym w pracy są pomiary kątowno-rozdzielczej spektroskopii fotoemisyjnej (ang. ARPES). Jest to wybór zasadny, ponieważ własności zarówno nadprzewodników, jak i związków nietrywialnych topologicznie materiałów są w dużej mierze definiowane przez ich strukturę elektronową. Eksperymenty prowadzono przy pomocy dwóch układów pomiarowych: pierwszy z nich znajduje się w Laboratorium Spektroskopii Elektronów Zakładu Fizyki Ciała Stałego w Instytucie Fizyki Uniwersytetu Jagiellońskiego, drugi w Narodowym Centrum Promieniowania Synchrotronowego SOLARIS.

Rozprawa jest napisana w języku angielskim i liczy 115 stron. W jej skład wchodzi 10 rozdziałów zawierające kolejno: opis motywacji (rozd. 1.), wprowadzenie do zjawisk nadprzewodnictwa, nietrywialnej topologii oraz charakteryzację badanych materiałów (rozd. 2.), opis techniki pomiarowej (rozd. 3.). Następnie przedstawiona jest zasadnicza część rozprawy, na którą składają się kopie dwóch opublikowanych (rozd. 4. i 6.) i dwóch nieopublikowanych artykułów (rozd. 5. i 7.). Dysertację zwieńcza podsumowanie (rozd. 8.), lista publikacji (rozd. 9.) oraz bibliografia (rozd. 10.). W pracy brakuje mi rozdziału, który w sposób spójny zebrałby wyniki otrzymane dla wszystkich materiałów. Mamy wprowadzić jednostronicowe podsumowanie (rozd. 8), ale jest ono dość oszczędne i sprawia wrażenie, jakby było przygotowane w pośpiechu. Doktorant pisze na przykład, że

„effects are continues”, ale nie jest jasne jakie są to efekty, ani na czym polega ich ciągłość. Przejścia fazowe w $\text{CaFe}_{2-x}\text{Co}_x\text{As}_2$ są z kolei raczej związane ze zmianami koncentracji (lub temperatury) niż tak jak napisano „caused by a specific concentration of Co atoms”. W CaFe_2As_2 ma być w fazie uporządkowania fal gęstości spinowej (ang. SDW) obecne „connection”, ale znów nie jest jasne o jakie połączenie chodzi. Chciałbym w związku z tym zadać w dalszej części recenzji pytania (numerowane od P.2 do P.10), z prośbą do Doktoranta o ustosunkowanie się do nich w trakcie obrony.

Przejdę teraz do krótkiego opisu wyników otrzymanych dla poszczególnych związków:

Badania domieszkowanego kobaltem i niklem $\text{FeTe}_y\text{Se}_{1-y}$ opisano w artykule autorstwa M. Rosmusa, R. Kurlito, D.J. Gawryluka, J. Goraus, M.Z. Cieplak, P. Starowicza, pt. „Effect of Electron Doping in $\text{FeTe}_{1-y}\text{Se}_y$ ”, opublikowanym w Supercond. Sci. Technol. **32**, 105009 (2019). Mgr Marcin Rosmus jest pierwszym autorem publikacji z deklarowanym 55% udziałem w jej powstaniu. W pracy przedstawiono pomiary ARPES dla czterech próbek: $\text{Fe}_{1,01}\text{Te}_{0,67}\text{Se}_{0,33}$, $\text{Fe}_{0,94}\text{Co}_{0,09}\text{Te}_{0,67}\text{Se}_{0,33}$, $\text{Fe}_{0,97}\text{Ni}_{0,05}\text{Te}_{0,65}\text{Se}_{0,35}$ i $\text{Fe}_{0,91}\text{Ni}_{0,11}\text{Te}_{0,65}\text{Se}_{0,35}$. Zaobserwowana ewolucja struktury elektronowej zachodząca na skutek domieszkowania kobaltem albo niklem skłoniły autorów do konkluzji, że zmiany te nie mogą być opisane w ramach modelu sztywnego pasma. Tłumienie nadprzewodnictwa w $\text{Fe}_{1,02-x}\text{Ni}_x\text{Te}_{0,65}\text{Se}_{0,35}$ przypisano natomiast przede wszystkim wzmożonemu rozpraszaniu oraz zwiększeniu korelacji elektronowych. **Chciałbym tu zadać pytanie, dlaczego korelacje elektronowe miałyby obniżać temperaturę krytyczną [P.2]?** Zauważono ponadto, że wraz ze wzrostem zawartości niklu, kształt kieszeni elektronowych staje się eliptyczny, podczas gdy przy domieszkowaniu kobaltem nie obserwuje się takiego zjawiska. **Czy Doktorant mógłby pokusić się o sugestię, co może leżeć u podstaw omawianego efektu [P.3]?**

Wyniki badań nadprzewodnika żelazowego CaFe_2As_2 domieszkowanego kobaltem zawarto w nieopublikowanym artykule autorstwa M. Rosmusa, N. Olszowskiej, R. Kurlito, Z. Bukowskiego, P. Starowicza pt. „Observation of Dirac Dispersions in Co-doped CaFe_2As_2 ”. Mgr Marcin Rosmus jest pierwszym autorem pracy z deklarowanym 70%

udziałem w jej powstaniu. Tym razem badaniom poddano związek macierzysty z rodziny 122 oraz domieszkowane kobaltem $\text{CaFe}_{1,93}\text{Co}_{0,07}\text{As}_2$ i $\text{CaFe}_{1,85}\text{Co}_{0,15}\text{As}_2$. Jak rozumiem początkową motywacją było szukanie uniwersalnego mechanizmu wpływu domieszkowania na własności nadprzewodzące – należy jednak zauważyć, że podczas gdy w $\text{FeTe}_y\text{Se}_{1-y}$ domieszkowanie kobaltem tłumi nadprzewodnictwo, to już w CaFe_2As_2 dodatek tego pierwiastka skutkuje pojawieniem się stanu nadprzewodzącego. Tekst artykułu nie poświęca jednak dużo uwagi związkowi domieszkowania i nadprzewodnictwa, a raczej zaobserwowanej w niskotemperaturowej fazie rombowej, zarówno w próbce macierzystej jak i nisko-domieszkowanej, liniowej dyspersji energii sugerującej istnienie stożków Diraca. Co ciekawe, pomiędzy stożkami nie stwierdzono obecności przerwy energetycznej, a zaproponowanym wyjaśnieniem jej braku jest potencjalna obecność współistniejącej fazy nadprzewodzącej. **Takie wyjaśnienie wydaje mi się jednak mało prawdopodobne, ponieważ efekt jest obecny w nienadprzewodzącej próbce macierzystej CaFe_2As_2 . Chciałbym prosić o wyjaśnienie przez Doktoranta tej wątpliwości [P.4]. Byłbym również ciekaw, czy na wyniki pomiarów w fazie rombowej nie wpływała obecność w nieodblizniaczonych próbkach domen o różnej orientacji [P.5]?**

Badania LaAgSb_2 opisano w artykule autorstwa M. Rosmusa, N. Olszowskiej, Z. Bukowskiego, P. Starowicza, P. Piekarza i A. Ptoka pt. „Electronic Band Structure and Surface States in Dirac Semimetal LaAgSb_2 ” opublikowanym w *Materials* **15**, 7168 (2022). Mgr Marcin Rosmus jest pierwszym autorem pracy, będąc jednocześnie jednym z dwóch autorów korespondencyjnych. Jego deklarowany udział w powstaniu publikacji to 40%. Przedstawione dane ARPES pokazały w zgodzie z obliczeniami istnienie w strukturze pasmowej związku stożków Diraca i linii węzłowych (ang. nodal lines). **LaAgSb_2 jest przy tym nazywane półmetalem Diraca, ale czy nie odpowiedniejsza byłaby w takim przypadku nazwa „nodal-line semimetal” [P.6]?** Chciałbym też dopytać, **czy przy obliczeniach struktury elektronowej LaAgSb_2 wzięto pod uwagę istnienie uporządkowania CDW mogącego prowadzić do rekonstrukcji powierzchni Fermiego i pojawienia się przerwy energetycznej [P.7]?**

Wyniki badania LaCuSb_2 zawarto w nieopublikowanym artykule autorstwa M. Rosmusa, N. Olszowskiej, Z. Bukowskiego, P. Piekarza, A. Ptoka i P. Starowicza, pt. „Dirac Dispersions and Fermi Surface Nesting in LaCuSb_2 ”. Mgr Marcin Rosmus jest pierwszym autorem pracy z deklarowanym 55% udziałem w jej powstaniu pracy. Podobnie jak miało to miejsce w przypadku LaAgSb_2 , również w LaCuSb_2 zaobserwowano dyspersję energii charakterystyczną dla stożków Diraca i obecność linii węzłowych. Tym razem jednak autorzy poświęcają swoją uwagę również gnieźdzeniu się (ang. nesting) powierzchni Fermiego nadmienając, że ma ono znaczenie przy formowaniu się fal gęstości ładunkowej i nadprzewodnictwa. Nie jestem jednak pewny, **jaką rolę przy powstawaniu nadprzewodnictwa ma pełnić gnieźdzenie się powierzchni Fermiego [P.8]**? Porównując LaAgSb_2 i LaCuSb_2 stwierdzono, że nieoczekiwanie z dwóch wspomnianych związków warunki gnieźdzenia lepiej spełnia powierzchnia Fermiego drugiego związku, a uporządkowanie typu fal gęstości ładunkowej obserwuje się w tym pierwszym. Rzeczywiście wydaje się, że kształt powierzchni Fermiego może nie być czynnikiem kluczowym dla powstawania CDW [M.D. Johannes i I.I. Mazin, Phys. Rev. B **77**, 165135 (2008)]. **Co może w takim razie decydować o obecności CDW w LaAgSb_2 i jej braku w LaCuSb_2 [P.9]**?

Ocenę pozostałych części rozprawy rozpocznę od pochwały rozbudowanego wstępu (rozdz. 2.) opisującego zarówno podstawy obserwowanych zjawisk, jak i badane materiały. Znalazły się w nim jednak pewne wątpliwe stwierdzenia, do których zaliczyłbym na przykład informację ze str. 15. o tym, że nadprzewodnikami jest kilka pierwiastków – rzeczywista liczba to około 30 albo większa, jeśli doliczymy pierwiastki nadprzewodzące po przyłożeniu ciśnienia. Następnie, nadprzewodząca mono-warstwa FeSe nie jest domieszkowana SrTiO_3 (str. 16.), ale wyhodowana na domieszkowanym niobem SrTiO_3 . Nie rozumiem o co chodzi w stwierdzeniu (str. 17.) mówiącym, że elektrony w nadprzewodniku nie spełniają prawa Ohma, więc musi być znaleziony inny związek, aby wyjaśnić efekt Meissnera. Na str. 19. Doktorant niezbyt precyzyjnie pisze, że elektrony oddziałują ze sobą poprzez wibracje fononów. Z kolei na str. 21. pojawia się stwierdzenie, że temperatura krytyczna nadprzewodnika jest odwrotnie proporcjonalna do oddziaływania

przyciągającego między elektronami, co nie jest prawdą. Na str. 24. mamy informację, że w konsekwencji odkrycia izolatora topologicznego nastąpił rozwój modeli teoretycznych, kiedy faktycznie mieliśmy do czynienia z procesem odwrotnym, tzn. przewidywania teoretyczne wyprzedzały ewidencję eksperymentalną. Na tej samej stronie pojawia się informacja, że charakterystyczne dla nadprzewodnika topologicznego jest parowanie elektronów o przeciwnych spinach, ale nie wiem czym miałyby się ono różnić od wspomnianego trzy zdania wcześniej parowania w nadprzewodnikach klasycznych. Nie rozumiem co Doktorant miał na myśli pisząc na str. 29., że w izolatorach topologicznych muszą być obecne „surface gaps”. Na str. 36. mamy informację, że zmiany własności transportowych domieszkowanego $\text{FeTe}_y\text{Se}_{1-y}$ następują na skutek ewolucji struktury elektronowej, chociaż sam Autor wskazuje później na ważną rolę rozpraszania. Na str. 39. pojawia się stwierdzenie, że formowanie się stożków Diraca w nadprzewodnikach żelazowych 122 jest związane z symetrią i topologią, co wydaje się stwierdzeniem zbyt ogólnym.

W rozdziale 3 mamy opis techniki pomiarowej, ale nie jest on dla mnie do końca przejrzysty. **Czy mógłbym prosić Doktoranta o wyjaśnienie w czasie obrony znaczenia rys. 3.2 [P.10]?**

W rozprawie pojawiają się również błędy edytorskie, ale nie będę ich tu wymieniał.

Podsumowując, mimo krytycznych uwag jestem zdania, że rozprawa doktorska przedstawia oryginalne rozwiązanie problemu naukowego, dowodzi ogólnej wiedzy teoretycznej Kandydata i świadczy o umiejętności samodzielnego prowadzenia przez niego pracy naukowej. W mojej ocenie przedłożona do oceny dysertacja spełnia więc wymagania stawiane pracom doktorskim, określone w Ustawie - Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce. Wnoszę zatem o dopuszczenie mgr. Marcina Rosmusa do dalszych etapów postępowania w sprawie nadania stopnia doktora.