

Instytut Fizyki PAN

Aleja Lotników 32/46

02-668 Warszawa

Recenzja rozprawy doktorskiej

mgr. Rafała Kurleto

pt.: Electronic structure of strongly correlated cerium intermetallics

Rozprawa doktorska mgr. Rafała Kurleto poświęcona jest badaniom struktury elektronowej czterech wybranych związków międzymetalicznych ceru, należących do grupy materiałów silnie skorelowanych. Są to $CeCu_9In_2$, $CeRhSb_{1-x}Sn_x$, $CeCoIn_5$, Ce_3PdIn_{11} . Głównym przedmiotem zainteresowania Doktoranta były przejawy hybrydyzacji stanów f ceru ze stanami w paśmie przewodnictwa, a głównym narzędziem badawczym – spektroskopia fotoelektronów, w przypadku dwóch ostatnich materiałów - kątowno-rozdzielcza spektroskopia fotoelektronów, powszechnie znana pod nazwą będącą angielskim skrótowcem „ARPES”.

Promotorem pracy jest dr hab. Paweł Starowicz.

Podjęcie tego tematu oznaczało wkroczenie na bardzo ciekawe ale też trudne i konkurencyjne pole badań. Liczna grupa materiałów silnie skorelowanych obejmuje układy, w których oddziaływanie elektron-elektron nie daje się ująć w ramach znanych teorii jednoelektrodowych czy opisać traktując je jako słabe zaburzenie. W zamian otrzymujemy materiały o ciekawych elektronowych i magnetycznych właściwościach. Znajdujemy w tej grupie układy z mieszaną wartościewością, izolatory Kondo, układy ciężkofermionowe, ciężkofermionowe nadprzewodniki, nielandauowskie ciecze fermionowe, obserwujemy kwantowe przejścia fazowe. Tego rodzaju zjawiska są intensywnie badane od ponad półwiecza, zarówno teoretycznie jak i przy wykorzystaniu różnych metod eksperymentalnych, także spektroskopii fotoelektronów.

Doktorant wybrał do swoich badań materiały o różnych właściwościach:

- $CeCu_9In_2$ - układ z siecią Kondo,
- $CeRhSb_{1-x}Sn_x$ – izolator Kondo,
- $CeCoIn_5$ i Ce_3PdIn_{11} – nadprzewodniki ciężkofermionowe.

W pierwszym przypadku, łącząc pomiary temperaturowych zależności przewodnictwa i ciepła właściwego ze spektroskopią fotoelektronów, w pozostałych korzystając przede wszystkim ze spektroskopii fotoelektronów, ale we wszystkich zapewniając sobie bardzo solidne wsparcie teoretyczne, podjął Doktorant skuteczną próbę wniesienia oryginalnego wkładu do wiedzy o wybranej grupie materiałów silnie skorelowanych.

Rozprawa, poza wymaganym przepisami oświadczeniem autora oraz streszczeniem w języku polskim, napisana jest w po angielsku.

Rozprawa składa się z wstępu i trzech części zatytułowanych *Introduction*, *Experimental methods* i *Results*.

Pierwsza część zawiera krótkie przedstawienie właściwości ceru i jego związków międzymetalicznych, właściwości, które wynikają z istnienia powłoki $Ce 4f$. Następnie Autor daje wprowadzenie do zjawiska Kondo i fizyki ciężkich fermionów, prezentując w zarysach

model Andersona zarówno periodyczny jak i pojedynczej domieszki. Kolejny rozdział opisuje fizykę związków międzymetalicznych ceru, szczególnie tych, których badania są zawarte w dalszej części rozprawy. Rozdział czwarty części pierwszej to bardzo krótkie, dwustronicowe przedstawienie kwestii istotnych dla obliczeń *ab initio* struktury pasmowej materiałów silnie skorelowanych. Cała część pierwsza rozprawy zawiera raczej prezentację pewnych kwestii istotnych dla badań przeprowadzonych przez Doktoranta niż wprowadzenie do rozprawy, które mogłoby posłużyć czytelnikowi niezorientowanemu w jej tematyce. Niemniej, zgodnie z przepisami rozprawa powinna m.in. „wykazywać ogólną wiedzę teoretyczną kandydata w danej dyscyplinie naukowej”, a ta część rozprawy niewątpliwie tę wiedzę potwierdza. Do każdego rozdziału dołączono listę referencji co razem tworzy obfity zbiór literatury dotyczącej tematyki rozprawy.

Część drugą otwiera rozdział przedstawiający spektroskopię fotoelektronów. Po prezentacji podstaw kątowno-rozdzielczej spektroskopii fotoemisyjnej, opisane jest zastosowanie funkcji spektralnej do interpretacji wyników metody ARPES, a potem przedstawiony jest mechanizm fotoemisji rezonansowej. Kolejno Doktorant przedyskutował szczególne aspekty spektroskopii fotoemisyjnej związków międzymetalicznych ceru. Opisał też wpływ elementów macierzowych przejść optycznych na wyniki eksperymentów ARPES. Tę część zamyka prezentacja dwóch stanowisk eksperymentalnych wykorzystywanych przez doktoranta. Oba dają możliwość prowadzenia eksperymentów metodą kątowno-rozdzielczej spektroskopii fotoelektronów. W tym, który pracuje w laboratorium Instytutu Fizyki Uniwersytetu Jagiellońskiego źródłami fotonów są lampy helowa i rentgenowska. W drugim urządzeniu, w stacji końcowej Cassiopee w laboratorium SOLEIL pod Paryżem wykorzystywane jest promieniowanie synchrotronowe. Wykorzystanie tego urządzenia pozwoliło na zastosowanie fotoemisji rezonansowej w badaniach $CeCoIn_5$ i Ce_3PdIn_{11} .

Część druga jest znacznie bardziej szczegółowa niż pierwsza. Opis wykorzystywanych technik pomiarowych i idei zastosowanej interpretacji rzeczywiście może być pomocny przy czytaniu części trzeciej zawierającej wyniki badań. Niemniej zawiera ona kilka budzących wątpliwości fragmentów.

Przy opisie fotoemisji rezonansowej unikałbym stwierdzenia, że najpierw zachodzi wzbudzenie 3d-4f, a następnie (*subsequently*) ma miejsce proces *super Koster-Kronig*. Zaciemnia to fakt, że mamy do czynienia z kwantową interferencją dwóch wzbudzeń, o czym zresztą Autor napisał w kolejnym akapicie dotyczącym zjawiska Fano. Jednak fundament procesu Fano nie jest interferencja między dwoma kanałami procesu prowadzącymi do tego samego stanu końcowego, a interferencja między dwoma procesami prowadzącymi do zdegenerowanych energetycznie stanów: dyskretnego i należącego do *continuum*.

W opisie procesu fotoemisyjnego posłużono się konsekwentnie modelem trójstopniowym. Ma on niewątpliwe zalety praktyczne i dydaktyczne. Szkoda jednak, że Autor nie wspomniał o opisie w modelu jednostopniowym, lepiej opisującym rzeczywisty proces fotoemisji i zastosowanym przecież przez Autora w pracy poświęconej $CeCoIn_5$.

Zwraca uwagę niekonsekwentne stosowanie notacji w przytaczanych hamiltonianach modelu Andersona (SIAM) (raz operatory liczby cząstek a raz iloczyny operatorów kreacji i anihilacji) na stronach 40 i 15. Nie jest to oczywiście błędem merytorycznym ale nie ułatwia śledzenia wywodu.

Na stronie 42 nad ostatnim wzorem, zapewne chodzi o rozdzielenie orbitali atomowych na części radialną i kątową (*angular*) a nie orbitalną (*orbital*)?

Na stronie 45 na górze, podano błędną wartość energii linii He I (we wszystkich innych miejscach jest dobrze).

Na rysunku 5.2 użyto oznaczeń (k_{par}), które nie występują w tekście i wzorach (tam jest k_{\perp}). Podobnie w tabeli 5.1, w podpisie są oznaczenia \vec{E}_p i \vec{E}_s zaś w tabeli ξ_{ip} i ξ_{op} . Na

poprzedniej, 43 stronie powinno też być raczej $\vec{\xi} \parallel \vec{E}_s$ niż „=” skoro $\vec{\xi}$ jest wektorem jednostkowym polaryzacji.

Nie byłem też w stanie odnaleźć w tekście odniesień do rysunków 5.4 i 5.5, podobnie zresztą jak do rysunków 3.3 i 3.4 w części pierwszej.

Pewna liczba literówek i drobnych błędów językowych w częściach wstępnych jest na tyle mała, że nie ma potrzeby ich wyliczać i przywiązywać do nich wagi.

Część trzecia zawiera wyniki badań przeprowadzonych przez Doktoranta. Skomponowana jest z czterech artykułów poświęconych, jak wspomniano powyżej, kolejno $CeCu_9In_2$, $CeRhSb_{1-x}Sn_x$, $CeCoIn_5$ i Ce_3PdIn_{11} . Dwa pierwsze to reprints tekstów opublikowanych już w *Journal of Alloys and Compounds* oraz *European Physical Journal B*. Dwa pozostałe to nieopublikowane manuskrypty.

Wszystkie teksty są wieloautorskie. Do rozprawy dołączono opis wkładu poszczególnych autorów do ich powstania. W szczególności opisano wkład Doktoranta. We wszystkich przypadkach jest on pierwszym autorem (przy niealfabetycznej ich kolejności). Był też autorem pierwszej wersji manuskryptu oraz rysunków. W każdym przypadku wykonywał badania fotoemisyjne, ewentualnie z pomocą części pozostałych autorów, analizował i dyskutował zgromadzone dane doświadczalne oraz wyniki obliczeń teoretycznych wykonanych przez innych współautorów. Z opisu tego jednoznacznie wynika, że wykonane badania fotoemisyjne i wyprowadzone z nich wnioski o strukturze elektronowej badanych układów, składające się na przedłożoną rozprawę, stanowią dobrze zdefiniowaną, wyodrębnioną część pracy zbiorowej jaką są załączone artykuły i manuskrypty.

Należy zauważyć, że wśród współautorów są przedstawiciele dwóch bardzo silnych naukowo grup, z Uniwersytetu Jagiellońskiego i Uniwersytetu Śląskiego, które w dziedzinie badań, zarówno teoretycznych jak i doświadczalnych, materiałów silnie skorelowanych osiągają wybitne, w skali międzynarodowej, wyniki. Praca w takim otoczeniu naukowym dawała szansę na uzyskanie, pod opieką najlepszych, wiedzy i doświadczenia w badaniach materiałów silnie skorelowanych. Recenzowana rozprawa dowodzi, że mgr R. Kurleto szansy tej nie zmarnował.

Pierwsza z publikacji, zatytułowana *Kondo Lattice Behaviour Observed in the CeCu₉In₂ Compound* zawiera wyniki badań temperaturowych zależności oporności elektrycznej oraz ciepła właściwego, na podstawie których wykazano, że w układzie istnieje sieć Kondo z temperaturą koherencji 45 K, a w niskich temperaturach pojawia się ciecz fermionowa. Wyraźne maksimum ciepła właściwego przy 1.6 K zinterpretowano jako przejaw przejścia fazowego do stanu antyferromagnetycznego. Spektroskopię fotoemisyjną zastosowano by podjąć próbę obserwacji „ogona” piku Kondo tuż poniżej poziomu Fermiego. Po porównaniu wyników zebranych dla $CeCu_9In_2$ wzbudzanego fotonami linii He I i He II oraz dla związku $LaCu_9In_2$ stwierdzono tylko pewien wzrost emisji pod poziomem Fermiego natomiast przy energii wiązania 0.25 eV zidentyfikowano maksimum odpowiadające emisji ze stanem końcowym $Ce 4f_{7/2}^1$. Ponadto istnienie trzech składowych każdego z maksimum $Ce 3d_{3/2}$, $Ce 3d_{5/2}$ w widmach XPS zinterpretowano jako przejaw oddziaływania stanów $Ce 4f$ z pasmem przewodnictwa. Dyskusję wyników wsparto obliczeniami struktury pasmowej metodą funkcjonału gęstości.

Dysponując jedynie polikrystalicznymi próbkami i mogąc wykonać tylko pomiary fotoemisyjne bez rozdzielczości kątowej Doktorant zrezygnował z zależności energetyczne natężenia struktur widmowych związanych z powłoką f oraz porównanie z izostrukturnalnym związkiem, w którym cer zastąpiono lantanem (bez otwartej powłoki f) by uzyskać interpretowalne wyniki.

Cała praca została opublikowana w czasopiśmie *Journal of Alloys and Compounds* z wysokim czynnikiem wpływu (IF): 4.175.

Druga publikacja nosi tytuł *Studies of Electronic Structure across a Quantum Phase Transition CeRhSb_{1-x}Sn_x*. Praca zawiera wyniki fotoemisyjne (zebrane podobnymi technikami jak zastosowane w poprzedniej publikacji) i wsparte obliczeniami struktury pasmowej z pierwszych zasad (DFT). Tym razem porównywane są wyniki uzyskane dla związków o różnej zawartości cyny podstawianej w miejsce antymonu. I tym razem zidentyfikowano strukturę widmową związaną z emisją ze stanem końcowym $4f_{7/2}^1$. Zaobserwowano wzrost emisji w okolicy energii Fermiego, co jest potwierdzeniem rosnącej, z domieszkowaniem cyną, gęstości stanów Ce $4f$ i Rh $4d$ na poziomie Fermiego. Wyniki fotoemisyjne potwierdziły też kształt rozkładu gęstości stanów pasma walencyjnego, zdominowanego przez wkład stanów Rh $4d$, przewidziany przez obliczenia. Obliczenia teoretyczne pokazały też ciekawą ewolucję topologii powierzchni Fermiego stowarzyszoną ze wzrostem zawartości cyny w zakresie od 0.0 do 0.2. Nie jest możliwe jednoznaczne powiązanie któregoś z przewidywanych przejść Lifszycy z kwantowym przejściem fazowym oczekiwanym przy $x=0.13$, niemniej otrzymane rezultaty mogą być krokiem w tym kierunku.

Praca została opublikowana w *European Physical Journal B*, IF: 1.44.

Dwa ostatnie artykuły, zamieszczone w formie manuskryptów, poświęcone są szczegółowym badaniom metodą ARPES struktury elektronowej dwóch nadprzewodników ciężkofermionowych CeCoIn₅ i Ce₃PdIn₁₁. Teksty są zatytułowane *Direct Observation of f-electron Hybridization Effects in CeCoIn₅* oraz *Electronic Structure of the Ce₃PdIn₁₁ Heavy Fermion Compound Studied by Means of Angle-resolved Photoelectron Spectroscopy*. Wykorzystując zalety spektroskopii fotoelektronów realizowanej z użyciem promieniowania synchrotronowego Doktorant złożył metodę ARPES z fotoemisją rezonansową i dobierając energię fotonów do rezonansowego przejścia Ce $4d-4f$ był w stanie zebrać wysokiej jakości mapy powierzchni Fermiego jak i przekrojów struktury pasmowej wzdłuż kierunków wysokiej symetrii. Na podstawie analizy danych literaturowych wykazał, że dla CeCoIn₅ rezonansowa energia fotonów 122 eV pozwala badać obszar bliski środkowi objętościowej strefy Brillouina (dla emisji normalnej) a więc odpowiednie przekroje w płaszczyźnie $k_x k_y$ będą leżały w płaszczyźnie $\Gamma-X-M$. Brakuje mi tak wyczerpującej dyskusji tego aspektu eksperymentów w pracy o Ce₃PdIn₁₁. Tam, natomiast jest szersza dyskusja wkładu stanów dwu- i trójwymiarowych do obserwowanych map natężenia fotoemisji.

W pracy o CeCoIn₅ Doktorant musi skonfrontować swoje wyniki z kilkoma wcześniejszymi pracami poświęconymi fotoemisyjnym badaniom struktury elektronowej tego materiału. Jakość jego wyników, zebranych przy dobrze dobranej energii fotonów, w niskiej temperaturze, umożliwiającą analizę cech nie rozważanych poprzednio uzasadnia uznanie tych danych za wnoszące istotną nową jakość do badań CeCoIn₅. Ich analiza, wsparta obliczeniami teoretycznymi pozwoliła zidentyfikować struktury będące przejawami hybrydyzacji stanów f ze stanami pasma przewodnictwa. Autorzy zaproponowali też oryginalną metodę odseparowania w danych doświadczalnych pędowej zależności parametru hybrydyzacji V_{cf} od wpływu symetrii elementów macierzowych przejść. Ostrożnie zaznaczają, że procedura jest skuteczna *to some extent*, niemniej porównanie wyników jej zastosowania z rezultatami odpowiednich obliczeń teoretycznych umacnia zaufanie do niej.

W pracy o Ce₃PdIn₁₁ analiza skupiona jest na identyfikacji wkładu do struktury pasmowej atomów ceru zajmujących w sieci krystalicznej dwie nierównoważne pozycje. Jest to pierwsza praca raportująca badania fotoemisyjne struktury elektronowej międzymetalicznego związku ceru o takiej właściwości. Analiza danych i porównanie ich z wynikami obliczeń teoretycznych pozwoliły zidentyfikować i rozróżnić pasma związane z atomami ceru w dwóch różnych pozycjach.

Obie powyżej opisane prace są moim zdaniem bardzo wartościowe, zawierają bardzo cenne dane eksperymentalne, wyczerpującą analizę z zastosowaniem zaawansowanych obliczeń teoretycznych. Życzę Autorom szybkiej publikacji. Szkoda tylko, że Doktorant tak

oszczędnie gospodarował miejscem prezentując część wyników eksperymentalnych, w szczególności na rysunkach 8.1 (g-j) czy 9.3 (c-f). Znacznie utrudnia to śledzenie analizy tych danych.

Rozprawę zamyka lista siedmiu publikacji, w tym dwie stanowiące część rozprawy, których współautorem jest mgr R. Kurlito, opublikowanych w latach 2014-2019. We wszystkich przypadkach Doktorant jest pierwszym lub drugim autorem. Są na tej liście prace opublikowane w Physical Review B, Journal of Alloys and Compounds, Superconductor Science and Technology. Dowodzą one, że Doktorant zgromadził na tym etapie swojej kariery naukowej bardzo przyzwoity dorobek.

Podsumowując moją recenzję stwierdzam, że przedłożona rozprawa mgr. Rafała Kurlito zawiera oryginalne rozwiązanie problemu naukowego, którym było uzyskanie metodą spektroskopii fotoelektronów nowych informacji o hybrydyzacji stanów f ceru z pasmem przewodnictwa w wybranych związkach międzymetalicznych tego pierwiastka, wykazujących różne właściwości charakterystyczne dla materiałów silnie skorelowanych. Rozprawa dowodzi również dużej ogólnej wiedzy Doktoranta w dziedzinie fizyki. Rozprawa spełnia zatem stawiane jej kryteria ustawowe, wnoszę więc o dopuszczenie jej do publicznej obrony.

B. Kowalski