

Recenzja rozprawy doktorskiej pana mgr Marcina Rosmusa zatytułowanej
Electronic structure of selected materials with superconductivity and topologically
nontrivial phases

Recenzowana przeze mnie praca doktorska została wykonana i napisana przez Pana mgr Marcina Rosmusa na Wydziale Fizyki, Astronomii i Informatyki Stosowanej Uniwersytetu Jagiellońskiego pod opieką dr hab. Pawła Starowicza. Praca ma charakter częściowo zbioru artykułów opublikowanych w recenzowanych czasopismach naukowych (dwa artykuły) a częściowo artykułów przygotowanych do publikacji (również dwa). Prace są ze sobą powiązane zarówno tematycznie tj. wszystkie dotyczą badań struktury elektronowej materiałów nadprzewodzących i wykazujących nietrywialne własności topologiczne oraz ze względu na użytą technikę eksperymentalną tj. kątownorozdzielczą spektroskopię fotoelektronów (z ang. ARPES). Badania eksperymentalne tą techniką były przeprowadzone wykorzystując aparaturę w laboratorium znajdującym się na Wydziale Fizyki, Astronomii i Informatyki Stosowanej UJ oraz na synchrotronie Solaris. Badania zostały przeprowadzone we współpracy z krajowymi oraz zagranicznymi ośrodkami naukowymi, których zadaniem było przygotowanie monokryształów do pomiarów techniką ARPES oraz teoretyczne obliczenia struktury elektronowej.

Praca jest napisana w języku angielskim, jedynym elementem napisanym w języku polskim jest streszczenie, które jest również w wersji angielskiej. Całość pracy liczy 117 stron i składa się z 10 rozdziałów. Pierwszy rozdział opisuje powody podjęcia opisywanych badań naukowych, wśród których autor wymienia wpływ różnych podstawień atomowych na strukturę elektronową i przez to na nadprzewodnictwo obserwowane w większości badanych materiałów. Słusznie uzasadnia wybór techniki eksperymentalnej tj. ARPES, która takie zmiany pozwala obserwować. Materiały wybrane do badań można podzielić na dwie grupy, pierwsza to tzw. nadprzewodniki na bazie żelaza z dwóch różnych rodzin. Pierwsza rodzina to związki na bazie nadprzewodzącego $\text{FeTe}_{1-y}\text{Se}_y$ ($y=0.35$), w którym atomy żelaza były podstawiane niklem lub kobaltem, co prowadziło do zmniejszenia temperatury przejścia w stan nadprzewodzący (T_c). Głównym celem badań tej rodziny było stwierdzenie jak domieszkowanie wpływa na strukturę elektronową, tj. czy przesuwają się tylko poziomy energii Fermiego, czy zmianom ulegają również pasma elektronowe. Druga rodzina nadprzewodników zawierających żelazo to związki na bazie nienadprzewodzącego CaFe_2As_2 ,

w którym nadprzewodnictwo pojawia się przez podstawienie części atomów żelaza atomami kobaltu. W przypadku tych związków celem również było badanie wpływu domieszkowania na strukturę elektronową i porównanie obserwowanych efektów do tych z rodziny $\text{FeTe}_{1-y}\text{Se}_y$. Druga grupa badanych materiałów to nadprzewodzące związki LaCuSb_2 oraz LaAgSb_2 . Poza nadprzewodnictwem związek zawierający Ag charakteryzuje się występowaniem fali gęstości ładunkowej, co poprzez porównanie obu związków pozwala zbadać powiązanie struktury elektronowej z obecnością lub brakiem tego typu fali. Dodatkową motywacją dla całości podjętych badań stanowiły wcześniejsze doniesienia literaturowe sugerujące istnienie w części badanych lub w podobnych związkach nietrywialnych stanów topologicznych, które manifestują się na powierzchni materiałów, do badania których ARPES jako metoda badająca powierzchnię jest niejako predestynowana. Uważam, że wybór materiałów jak i techniki eksperymentalnej był bardzo dobry.

Rozdział drugi jest zatytułowany Wstęp i składa się z kilku podrozdziałów: nadprzewodnictwo, materiały topologiczne oraz opis badanych materiałów. Pierwszy z podrozdziałów opisuje podstawowe własności zjawiska nadprzewodnictwa, w tym chyba niepotrzebny opis teorii BCS, która raczej nie ma zastosowania do niekonwencjonalnych nadprzewodników badanych w doktoracie. Dużo bardziej ciekawa i potrzebna jest część opisująca nadprzewodniki na bazie żelaza. Kolejny podrozdział opisuje materiały topologiczne, ich klasyfikację i właściwości ze szczególnym uwzględnieniem topologicznych izolatorów i semi-metali. Jest on dość obszerny i bardzo dobrze, że znalazł się w pracy doktorskiej, gdyż ułatwia on zrozumienie omawianych później eksperymentów. Ostatni podrozdział zawiera opis badanych materiałów czyli $\text{FeTe}_{1-x}\text{Se}_x$ domieszkowanego Co i Ni (w miejsce żelaza), $\text{CaFe}_{2-x}\text{Co}_x\text{As}_2$ oraz LaAgSb_2 i LaCuSb_2 . Autor przedstawia ich struktury krystaliczne, własności elektronowe, diagramy fazowe i zmiany ich własności pojawiające się wskutek domieszkowania. Część ta jest bardzo pożyteczna, ponieważ pozwala czytelnikowi zapoznać się z podstawowymi własnościami tych materiałów oraz usytuować badania autora w szerszym kontekście badań prowadzonych przez inne grupy na świecie innymi technikami eksperymentalnymi.

Rozdział 3 zapoznaje czytelnika z techniką eksperymentalną wybraną przez autora tj. kątoworozdzielczą spektroskopią fotoelektronów, ARPES. Na kilku pierwszych stronach tego rozdziału można znaleźć opis zjawiska emisji fotoelektronów jak i opis klasyczny oraz kwantowo-mechaniczny. Końcowa część tego rozdziału to opis używanej aparatury czyli stanowiska w Instytucie Fizyki UJ oraz linii badawczej URANOS znajdującej się w synchrotronie Solaris. Bardzo dobrze, że rozdział ten znalazł się w pracy, ponieważ ARPES jest zaawansowaną techniką eksperymentalną i ułatwia on zrozumienie dalszych części pracy doktorskiej.

Kolejne cztery rozdziały stanowią główną część pracy doktorskiej i opisują wyniki pomiarów techniką ARPES wybranych przez autora materiałów. Rozdział 4 opisuje efekty domieszkowania elektronowego w $\text{FeTe}_{1-y}\text{Se}_y$ zrealizowanego poprzez częściowe podstawienie Co i Ni za atomy żelaza. Rozdział ten to artykuł opublikowany w czasopiśmie Superconductor Science and Technology w 2019 roku. Publikacja ta to dzieło wieloautorskie a Pan Marcin Rosmus jest jego pierwszym autorem i określił swój udział na 55%. Wykonał on pomiary techniką ARPES, analizował dane pomiarowe i pracował nad manuskrypcem

publikacji. W wyniku przeprowadzonych pomiarów zaobserwowano deformacje struktury pasmowej pod wpływem domieszkowania i pokazano, że zmiany w strukturze elektronowej nie mogą być traktowane jako przesunięcie energii Fermiego, ale odkształca się cała struktura elektronowa. Stwierdzono, że wraz z domieszkowaniem elektronowa część powierzchni Fermiego zwiększa się a dziurowa zanika co powiązано z przejściem Lifshitz'a. Zaobserwowano, że domieszkowanie kobaltem, który teoretycznie powinienem dodawać mniej elektronów niż nikiel powoduje większe zmiany w strukturze pasmowej niż domieszkowanie niklem. Jest to dość niespodziewane ponieważ to domieszkowanie niklem powoduje szybszy zanik nadprzewodnictwa. Autor wyjaśnia to tym, że podstawianie żelaza niklem prowadzi do większego rozpraszania na domieszkach i większych efektów korelacji niż podstawianie kobaltem. Jest to ciekawa i nieoczywista obserwacja.

Rozdział 5 to manuskrypt nieopublikowanego jeszcze artykułu zatytułowanego Obserwacja dyspersji Diraca w CaFe_2As_2 domieszkowanym kobaltem. Dzieło jest również wieloautorskie, a autor określił swój wkład na 70% przy podobnym rodzaju swojego wkładu co w przypadku artykułu z rozdziału 4. Zbadane zostały trzy próbki: niedomieszkowana oraz domieszkowane 7% i 15% Co. Zaobserwowano dwa typy struktury elektronowej, pierwszy odpowiadający próbce niedomieszkowanej i z 7% Co, które w temperaturze pomiaru ARPES są antyferromagnetyczne oraz drugi typ dla próbki z 15% Co, która jest paramagnetyczna. Dla obu próbek antyferromagnetycznych zaobserwowano stożki Diraca, które nie były wcześniej obserwowane w tej rodzinie. Natomiast w przypadku próbki najsilniej domieszkowanej zaobserwowano kwasi-dwuwymiarowe walce na powierzchni Fermiego co jest typowe dla nadprzewodników żelazowych o podobnym domieszkowaniu. Podczas lektury tej części nasunęło mi się kilka pytań. Pierwsze dotyczy faktu, że pomiary zostały przeprowadzone na próbce zbliżonej, czy biorąc pod uwagę fakt, że stałe sieci a i b różnią się tylko o ok. 1% można oczekiwać dużej anizotropii struktury elektronowej? Drugie pytanie dotyczy sugestii (str. 73 prawa kolumna), że obserwacja stożka Diraca dla próbki z 7% Co może być po części wyjaśniona niejednorodnością próbki, tj. obecnością fazy fali gęstości spinowej (z ang. SDW) i nadprzewodzącej. Czy są o tym doniesienia literaturowe w rodzinie CaFe_2As_2 ? Pytam, ponieważ takie współistnienie było obserwowane w innych rodzinach nadprzewodników na bazie żelaza.

Rozdział 6 to artykuł opublikowany w czasopiśmie Materials w 2022 roku zatytułowany Struktura elektronowa i stany powierzchniowe w semi-metale Diraca LaAgSb_2 . Jest to praca wieloautorska a autor określił swój wkład na 40% przy podobnym rodzaju swojego wkładu co w przypadku poprzednich prac. Poza tym, że badany materiał jest semi-metalem Diraca, w niskich temperaturach pojawiają się w nim kolejno fale gęstości ładunku oraz nadprzewodnictwo. W pracy zaobserwowano między innymi, że powierzchnia Fermiego tego związku składa się z czterech pasm tworzących kształt diamentu oraz stwierdzono obecność liniowych pasm tworzących charakterystyczne przecięcia o kształcie X. Zaobserwowano również linie nodalne ciągnące się w kierunku Γ -Z oraz stany powierzchniowe sugerujące, że badana próbka jest zakończona powierzchnią odpowiadającą warstwie składającej się z atomów La i Sb. Mam dwa pytania dotyczące tej części. Pierwsze dotyczy stwierdzenia o zakończeniu badanej próbki warstwą LaSb. W jaki sposób była oczyszczana powierzchnia próbki, czy wystarczyła taśma, czy trzeba było łupać próbkę mechanicznie? Czy po czyszczeniu

powierzchnia była płaska czy nierówna? Pytam ponieważ w pracy nie ma o tym informacji i nie ma zdjęć powierzchni badanej próbki. Drugie pytanie dotyczy ciekawego wyniku zamieszczonego w pracy dotyczącego zmian struktury elektronowej zachodzących na powierzchni próbki w czasie nawet w ultra wysokiej próżni. Mianowicie chciałbym spytać jak długo trwały typowe pomiary wykonywane dla tej próbki? Czy wszystkie pomiary były wykonane na jednym kawałku monokryształu, czy na kilku?

Rozdział 7 to manuskrypt nieopublikowanego jeszcze artykułu zatytułowanego Dyspersje Diraca i zjawisko „nestingu” w LaCuSb_2 . Jest to praca wieloautorska a autor określił swój wkład na 55% przy podobnym rodzaju swojego wkładu co w przypadku poprzednich prac. Badany materiał jest bardzo podobny do opisanego w poprzednim rozdziale jeśli chodzi o strukturę krystaliczną i fakt, że również staje się nadprzewodzący w niskich temperaturach. W wyniku badań autora zaobserwowano również podobieństwa w strukturze elektronowej obu materiałów, ponieważ struktura LaCuSb_2 również składa się z liniowych pasm tworzących przecięcia w kształcie X oraz zaobserwowano także linie nodalne na odcinku Γ –Z. Porównanie powierzchni Fermiego w obu związkach wykazało silniejszy nesting w związku zawierającym miedź. Podczas lektury tej pracy odniosłem wrażenie, że jednym z jej celów było porównanie nadprzewodzącego LaCuSb_2 z LaAgSb_2 , który wykazuje istnienie w nim fali gęstości ładunku (z ang. CDW). Zacytuję dwa fragmenty, pierwszy pochodzi ze strony 103: „*Thus, it is instructive to study the nesting in superconducting LaCuSb_2 and compare it with the relative system LaAgSb_2 , which exhibits CDW*”, drugi fragment pochodzi ze strony 104: “*Surprisingly, nesting at diamond-like pockets appears to be more perfect in the case of superconducting LaCuSb_2 ”*. Można odnieść wrażenie, że tylko związek z Cu jest nadprzewodnikiem, a przecież autor w rozdziałach początkowych stwierdza, że związek z Ag również jest nadprzewodnikiem. Być może wynika to z faktu, że istnienie nadprzewodnictwa w związku z Ag zostało stwierdzone bardzo niedawno, tj. 27 października 2022 r. a manuskrypt stanowiący omawiany rozdział został napisany wcześniej? W każdym razie wydaje mi się, że warto przemyśleć te fragmenty dyskusji, choć nawet jeśli mam rację, to pokazuje to, że badania autora stanowią bardzo aktualny przyczynek w dyskusji naukowej. Dodatkowo niezbyt zręczne wydaje mi się używanie skrótu myślowego „superconducting LaCuSb_2 ”, ponieważ pomiary ARPES wykonane były w stanie normalnym a nie nadprzewodzącym.

Rozdział 8 to jednostronicowe podsumowanie, w którym autor pokrótce opisuje swoje główne osiągnięcia. Rozdział 9 to spis opublikowanych artykułów, których współautorem jest Pan Marcin Rosmus z wyszczególnieniem dwóch, które stanowią część recenzowanej pracy doktorskiej. Poza tymi dwoma wymienionych jest aż 9 artykułów, które powstały przy współdziałaniu Pana Marcina Rosmusa, w tym cztery w poważanym czasopiśmie Physical Review B. Ostatnia część pracy to bibliografia licząca 108 pozycji.

Podsumowując uważam, że autor przeprowadził bardzo ciekawe i nowatorskie badania eksperymentalne, które co warto nadmienić, zostały również porównane z obliczeniami teoretycznymi dzięki współpracy z wyspecjalizowanymi w tym grupami. Na dodatkowe wspomnienie zasługuje fakt, że autor nie tylko przeprowadzał pomiary ARPES, ale napisał programy do analizy i wizualizacji danych. Jednocześnie aktywnie uczestniczył w bieżącej pracy i rozwoju stacji pomiarowej URANOS na synchrotronie Solaris pisząc obsługujące pomiary

programy i pomagając innym użytkownikom tej stacji pomiarowej, co potwierdza współautorstwo we wspomnianych wyżej 9 artykułach i uczynienie go opiekunem tej stacji pomiarowej. Ta jego działalność potwierdza, że staje się on ekspertem w swojej dziedzinie. Uważam, że recenzowana przeze mnie praca doktorska spełnia wymagania określone w Ustawie – Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (tj. Dz. U. z 2020 r. poz. 85 z późn. zm.) i wnioskuję do Rady Dyscypliny Nauk Fizycznych Uniwersytetu Jagiellońskiego o przyjęcie rozprawy i dopuszczenie jej do publicznej obrony.

dr hab. inż. Damian Rybicki, prof. AGH

Rybicki Damien

Dodatek zawierający niewielkie błędy, które nie wpływają na pozytywną ocenę pracy:

- Na stronie 13, 4 linia od dołu, autor opisując próbkę o dużej zawartości Co miał chyba na myśli fazę nadprzewodzącą a nie antyferromagnetyczną.
- Autor czasami używa wzoru $\text{FeTe}_{1-y}\text{Se}_y$ (np. str.13), a czasami $\text{FeTe}_{1-x}\text{Se}_x$ (np. str. 35) nie byłoby to problemem, ale x jest używany przez autora również do oznaczania ilości domieszki Co i Ni w tym związku.
- Rys. 2.14 pochodzi z literatury i nie jest wyjaśnione czym różnią się otwarte i zamknięte symbole.
- Str. 37 autor pisze o atomach Ba a zapewne miał na myśli atomy Ca.
- W rozdziale 2 autor kilkakrotnie kieruje do złych rozdziałów, np. na str. 39 pisze, że coś znajduje się w rozdziale 2 podczas gdy jest to w rozdziale 5.
- Str. 71 (prawa kolumna) tekst sugeruje, że na Fig. 3 są wyniki dla próbki z 15% Co, tymczasem są tam wyniki dla próbki z 7% Co.
- Str. 73 lewa kolumna, górny paragraf, autor pisze, że obserwowana struktura jest typowa dla materiałów w fazie antyferromagnetycznej a chyba miał na myśli fazę nadprzewodzącą, wydaje się, że wcześniejszy tekst dotyczy próbki z 15% Co, która raczej nie jest antyferromagnetyczna.