

**Recenzja rozprawy doktorskiej Rafała Kurlęty zatytułowanej
„Electronic structure of strongly correlated cerium intermetallics”**

Przedstawiona mi do recenzji rozprawa opisuje wyniki badań struktury elektronowej czterech związków o cechach układów z silnie skorelowanymi elektronami, z których trzy są związkami trójskładnikowymi (CeCu_9In_2 , CeCoIn_5 oraz $\text{Ce}_3\text{PdIn}_{11}$), a jeden jest roztworem stałym związków CeRhSb i CeRhSn (tj. $\text{CeRhSb}_{1-x}\text{Sn}_x$). Praca ma charakter doświadczalny i opiera się na badaniach przeprowadzonych metodą spektroskopii fotoelektronów w zakresie promieniowania rentgenowskiego (ang. *x-ray photoelectron spectroscopy*, XPS), ultrafioletowego (ang. *ultraviolet photoelectron spectroscopy*, UPS) i w wersji kątowo-rozdzielczej (ang. *angle-resolved photoelectron spectroscopy* ARPES). Uzupełnieniem eksperymentów fotoemisyjnych są pomiary temperaturowych zależności podstawowych właściwości fizycznych wybranych układów oraz wykonane przez współpracowników doktoranta porównawcze symulacje struktury pasmowej. Praca została wykonana w Instytucie Fizyki Uniwersytetu Jagiellońskiego pod kierunkiem dra hab. Pawła Starowicza i była związana z realizacją przez pana mgra Rafała Kurlęty projektu badawczego nr 2016/23/N/ST3/02012 finansowanego przez Narodowe Centrum Nauki w ramach konkursu PRELUDIUM 12.

Prawie wszystkie uwzględnione w rozprawie układy były już wcześniej scharakteryzowane metodami typowymi dla związków międzymetalicznych (mam tu na myśli pomiary właściwości termodynamicznych i transportowych w niskich temperaturach) i zostały opisane w literaturze jako układy z silnie skorelowanymi elektronami o nietrywialnych stanach podstawowych. Dobrze znane są na przykład roztwory stałe izolatora Kondo CeRhSb (głównie za sprawą badań prowadzonych przez prof. Ślebarskiego z Uniwersytetu Śląskiego i prof. Spałkę z Uniwersytetu Jagiellońskiego), w których stopniowe zastępowanie antymonu cyną prowadzi do zamknięcia pseudoprzerwy na poziomie Fermiego i przejścia układu przez kwantowy punkt krytyczny do stanu metalicznego. Z kolei związek CeCoIn_5 jest jednym z najdokładniej zbadanych nadprzewodników ciężkofermionowych, przede wszystkim ze względu na jego stosunkowo wysoką temperaturę krytyczną (2,3 K) oraz postulowaną obecność fazy Fuldego–Ferrella–Larkina–Owczinnikowa. Związek $\text{Ce}_3\text{PdIn}_{11}$ jest natomiast opisany w literaturze (m.in. przez grupę prof. Kaczorowskiego z INTiBS PAN we Wrocławiu) jako nadprzewodzący antyferromagnetyk, w którym cer zajmuje dwie nierównoważne pozycje w komórce elementarnej, i w którym prawdopodobnie występuje indukowane polem magnetycznym przejście Lifszycza. Jedynie związek CeCu_9In_2 jest układem zupełnie nowym, odkrytym i zbadanym we współpracy z chemikami z Lwowskiego Uniwersytetu Narodowego im. Iwana Franki we Lwowie na Ukrainie. Wytypowanie tych układów (tak bardzo różniących się od siebie właściwościami) do zaawansowanych badań metodą spektroskopii fotoelektronów uważam za bardzo korzystne posunięcie z punktu widzenia fizyki silnych korelacji elektronowych.

Celem recenzowanej pracy doktorskiej było doświadczalne zbadanie struktury elektronowej wymienionych wyżej związków pod kątem występowania w nich hybrydyzacji powłok 4f z pasmem przewodnictwa. Uważam ten cel za bardzo ambitny ze względu na potencjalne trudności techniczne (a zwłaszcza konieczność połączenia technologii ultrawysokiej próżni z bardzo niskimi temperaturami) oraz ze względu na skalę energetyczną silnych korelacji elektronowych, która jest zwykle poniżej zdolności rozdzielczej spektroskopii fotoelektronów lub co najwyżej na granicy tej rozdzielczości. Warto sobie bowiem uświadomić, że w przypadku promieniowania rentgenowskiego (o energii fotonów $\sim 100 \text{ eV} \div 1 \text{ keV}$) rozdzielczość ta wynosi kilkadziesiąt milielektronowoltów, a w przypadku promieniowania ultrafioletowego ($\sim 10 \div 100 \text{ eV}$) jest rzędu kilku meV. Tymczasem energia wzbudzeń ciężkich fermionów (mierzona tzw. temperaturą Kondo) mieści się zwykle w zakresie od 0,1 meV do 10 meV. Autor rozprawy podjął to wyzwanie i zrealizował badania, które niewątpliwie dostarczyły fizyce ciała stałego bardzo ciekawych i cennych informacji.

Przedstawiony mi do oceny manuskrypt liczy 120 stron, z których kilka stron stanowi zwyczajowe dodatki w postaci oświadczenia autora, podziękowań, streszczenia, przedmowy oraz listy publikacji autora. Znaleźć tam można również opis jego wkładu w powstanie publikacji stanowiących trzon rozprawy doktorskiej. Wynika z niego, że pan Kurlito odpowiadał przede wszystkim za pomiary spektroskopowe, opracowanie danych i redakcję manuskryptów, ale brał też udział w eksperymentach uzupełniających (tj. w pomiarach właściwości fizycznych) oraz w analizie wyników obliczeń struktury elektronowej wykonanych przez współpracujących z nim teoretyków. Rozprawa jest napisana po angielsku, co wynika prawdopodobnie z chęci wykorzystania w niej treści publikacji autora, które już ukazały się drukiem lub wkrótce zostaną opublikowane.

Zasadnicza część rozprawy jest podzielona na trzy części: Introduction, Experimental methods oraz Results. Część pierwsza (str. 11–30) stanowi wprowadzenie do zagadnień teoretycznych i doświadczalnych, do których odwołuje się autor w dalszych częściach rozprawy. Rozpoczyna się ona opisem jonów ceru w matrycy metalicznej ze szczególnym uwzględnieniem właściwości powłoki 4f i jej zachowania w obecności pola krystalicznego. W drugim rozdziale zamieszczony jest opis głównych założeń modelu Andersona i jego najważniejszych przybliżeń, a także zależności funkcyjne opisujące podstawowe właściwości fizyczne układów silnie skorelowanych. Kolejny rozdział to systematyczny przegląd literatury dotyczącej trzech grup związków chemicznych stanowiących punkt wyjścia do badań przeprowadzonych przez autora, tj. rodziny związków RT_9In_2 (gdzie R oznacza jeden z pierwiastków ziem rzadkich, a T jest metalem przejściowym), $CeTX$ (gdzie X oznacza pierwiastek z bloku p) oraz $Ce_nT_mIn_{3n+2m}$ (gdzie $m = 1, 2, 3, \dots$, a $n = 0, 1, 2, \dots$). Pierwszą część rozprawy kończy dwustronicowe wprowadzenie do teorii funkcjonału gęstości (ang. *density functional theory*, DFT), która jest jednym z najefektywniejszych narzędzi do wyznaczania struktury elektronowej w fizyce i chemii. Jedynym moim zastrzeżeniem do tego fragmentu jest zamieszczenie opisu diagramu fazowego metalicznego ceru: nie dostrzegam jego związku z rozprawą.

W drugiej części rozprawy (str. 33–47) autor omawia zagadnienia teoretyczne związane z fotoemisją oraz wykorzystującą to zjawisko spektroskopią fotoelektronów w zakresie promieniowania rentgenowskiego i ultrafioletowego, która jest głównym narzędziem badawczym mgra Rafała Kurlity. Szczególnie dużo miejsca jest poświęcone metodzie ARPES, która jest najbardziej zaawansowaną odmianą spektroskopii fotoelektronów spośród wykorzystanych w pracy doktorskiej, oraz analizie danych pomiarowych, która w przypadku metody ARPES równie złożona, co sam eksperyment. Pozwala ona nie tylko na pomiar ilości i energii fotoelektronów, ale również składowych ich wektorów falowych, co w połączeniu z fotoemisją rezonansową na krawędziach absorpcji ceru oraz przy wykorzystaniu promieniowania synchrotronowego czyni ją jednym z najlepszych narzędzi do badania struktury elektronowej ciał stałych. Na zakończenie tej części doktorant opisuje aparaturę, którą wykorzystywał w swoich badaniach na Uniwersytecie Jagiellońskim oraz stanowisko pomiarowe na synchrotronie Soleil pod Paryżem we Francji.

Trzecia i najobszerniejsza część rozprawy (str. 51–115) zawiera wyniki badań wykonanych przez pana Rafała Kurlitę. Składa się ona z czterech rozdziałów będących odrębnymi manuskryptami artykułów opublikowanych lub przygotowanych do opublikowania w specjalistycznych czasopismach naukowych. Rozdziały te omówię bardziej szczegółowo.

Pierwszy z nich (oznaczony numerem 6) poświęcony jest związkowi $CeCo_9In_2$, który był znany wcześniej tylko pod kątem struktury krystalicznej i właściwości magnetycznych. Na podstawie pomiarów oporu elektrycznego (w zakresie do 2 K) i ciepła właściwego (do 0,4 K) mgr Rafał Kurlito stwierdza, że jest to sieć Kondo (świadczy o tym logarytmiczny wzrost oporu i jego spadek poniżej temperatury koherencji wynoszącej około 45 K, a także podwyższony wkład elektronowy do ciepła właściwego), i że sieć ta porządkuje się antyferromagnetycznie w temperaturze 1,6 K. Ponadto autor opisuje wyniki pomiarów UPS przeprowadzonych w temperaturze 12,5 K. W wynikach tych ostatnich

eksperymentów nie widać wprawdzie pików rezonansowego Kondo, ale uzyskane krzywe pomiarowe przypominają te znane z literatury a otrzymane dla innych układów Kondo. Za główne przyczyny tego negatywnego wyniku pan Rafał Kurlito uważa zbyt niską rozdzielczość przeprowadzonego eksperymentu (13 meV wobec oczekiwanej szerokości połówkowej pików Kondo na poziomie około 0,05 meV) oraz polikrystaliczność badanej próbki (która wiąże się z dużym zdefektowaniem jej powierzchni). Doktorant dostrzega też podobieństwo między swoimi wynikami a wczesnymi widmami uzyskiwanymi dla związku CeCu_6 , w którym pik rezonansowy Kondo w widmie UPS zaobserwowano dopiero niedawno, po znacznym zwiększeniu rozdzielczości tej metody pomiarowej. Uważa, że polepszenie parametrów eksperymentu pozwoli na zaobserwowanie pików rezonansowego Kondo również w związku CeCu_9In_2 .

Następnie autor opisuje wyniki pomiarów widma XPS powłoki 3d ceru przeprowadzonych w temperaturze 12,5 K. Na podstawie charakterystycznej struktury pików satelitarnych ($3d_{3/2}$ i $3d_{5/2}$) oraz za pomocą odpowiednich modeli teoretycznych wyznacza energie wiązania i względne intensywności tych pików, a dalej obsadzenie poziomu 4f (wynoszące około 0,96) oraz energię hybrydyzacji równą około 139 meV. Wyniki pomiarów fotoemisji uzupełnione są dyskusją wyników obliczeń struktury elektronowej metodą FPLO w przybliżeniu lokalnej gęstości potencjału korelacyjno-wymennego (ang. *local density approximation*, LDA) w wersji Perdewa–Wanga z poprawką U uwzględniającą silniejsze oddziaływania kulombowskie, które wskazują na zdelokalizowany charakter elektronów 4f oraz brak ich uporządkowania antyferromagnetycznego. Obliczone teoretyczne wartości współczynnika Sommerfelda bardzo dobrze zgadzają się z wartością wyznaczoną eksperymentalnie w przypadku związku niemagnetycznego LaCu_9In_2 i są bardzo niedoszacowane w przypadku sieci Kondo CeCu_9In_2 , co zresztą nie jest niczym zaskakującym.

Opisywany rozdział jest moim zdaniem najsłabszym w całej rozprawie i mam do niego najwięcej uwag. Przede wszystkim zawiera on dwa poważne błędy w analizie właściwości fizycznych związku CeCo_9In_2 , które świadczą o niezrozumieniu przez autora założeń wykorzystywanych modeli teoretycznych. Wymieniam je poniżej jako pierwsze i jedyne, choć oczywiście rzutują one na dalszą analizę i całą narrację rozdziału; pozostałe trzy uwagi są znacznie mniejszego kalibru. Są to jednocześnie moje główne merytoryczne zastrzeżenia do rozprawy.

1. Na stronie 55 (rys. 1c) błędnie został oszacowany wkład magnetyczny do oporu elektrycznego związku CeCo_9In_2 : od jego oporu całkowitego odjęto całkowity opór związku LaCo_9In_2 , podczas gdy powinno się odjąć tylko część fononową, bo opór resztkowy jest (w uproszczeniu rzecz ujmując) zależny od jakości próbki, a nie od struktury fononowej związku. Aby przekonać się o niefizyczności zastosowanego przez autora podejścia, wystarczy wyobrazić sobie, co by było, gdyby badana próbka lantanowa miała nieco wyższą wartość oporu resztkowego, np. $80 \mu\Omega\text{cm}$. Jak wtedy wyglądałby wkład magnetyczny do oporu (czyli dodatkowy czynnik rozpraszający) związku CeCo_9In_2 , którego opór resztkowy wynosi około $70 \mu\Omega\text{cm}$?
2. Wzoru (4) na str. 55, który jest zwykle używany do opisu temperaturowej zależności ciepła właściwego prostych metali, użyto do opisu ciepła właściwego związku magnetycznego CeCu_9In_2 . Jest to równoznaczne z przyjęciem kilku błędnych założeń: że (i) dwa izostrukturnalne związki o niemal identycznych masach molowych (LaCu_9In_2 i CeCu_9In_2) mają drastycznie różne widma fononowe, że (ii) w związku CeCu_9In_2 nie ma w wysokich temperaturach jakiegokolwiek wkładu magnetycznego do ciepła właściwego (np. efektu pola krystalicznego), oraz że (iii) podwyższony współczynnik Sommerfelda jest niezmienny w całym zakresie temperatur. Tymczasem cały sens odwoływania się do niemagnetycznego odnośnika z La wynika z podobieństw widm fononowych związków izostrukturnalnych. Ponadto od dekad wiadomo, że efekt pola krystalicznego występuje powszechnie w związkach ceru i jest on dobrze widoczny nawet w temperaturze pokojowej. Z kolei współczynnik C/T sieci Kondo dąży do stałej i podwyższonej wartości tylko poniżej temperatury Kondo, a powyżej T_K szybko maleje, co można łatwo sprawdzić analizując wzór (7). Należałoby więc najpierw użyć wzoru (4) do analizy ciepła właściwego związku LaCu_9In_2 , następnie

oszacować wkład magnetyczny do ciepła właściwego CeCu_9In_2 , a dopiero potem przeprowadzić analizę przy użyciu wzoru (5).

3. Na rys. 2a na str. 56 zastosowano przybliżenie T^3 Debye'a w zakresie temperatur 10–20 K, co pozwoliło oszacować temperaturę Debye'a jako wynoszącą około 107,8 K. Pomijając nierealną dokładność tego oszacowania, otrzymana wartość Θ_D jest zadziwiająco niska, jak na związek międzymetaliczny. Prawdopodobnie przyczyną jej niedoszacowania jest przyjęty w dopasowaniu zakres temperatur: należy pamiętać, że przybliżenie T^3 Debye'a jest prawdziwe tylko w bardzo niskich temperaturach (w praktyce: poniżej $1/50$ temperatury Debye'a). Czyli w przypadku związków międzymetalicznych, w których Θ_D wynosi zwykle 200–300 K, poprawnego wyniku dopasowania można się spodziewać poniżej 5–6 K.
4. Na rys. 1a na stronie 55 autor udowadnia, że opór związku CeCu_9In_2 spełnia w najniższych temperaturach zależność $\sim T^2$. Byłoby to o wiele bardziej przekonujące, gdyby wstawka przedstawiała ρ jako funkcję T^2 .
5. Rozbieżność między teoretyczną i eksperymentalną wartością współczynnika Sommerfelda w przypadku związku z cerem (tab. 2 na str. 61) należy moim zdaniem tłumaczyć tym, że obliczenia struktury pasmowej nie uwzględniały silnych korelacji elektronowych. Inaczej mówiąc: uzyskana rozbieżność jest bardzo dobrym rezultatem, bo pokazuje, że podwyższone γ nie wynika z kształtu pasm, ale pochodzi prawdopodobnie od formowania się ostrego piku Kondo w związku CeCu_9In_2 . Dodatkowe argumenty przytoczone przez autora uważam za zbędne.

Rozdział 7 (czyli drugi rozdział z wynikami autora) opisuje wyniki badań polikrystalicznych roztworów stałych $\text{CeRhSb}_{1-x}\text{Sn}_x$. Punktem wyjścia w tych badaniach jest związek CeRhSb , który jest izolatorem Kondo z przerwą energetyczną o szerokości około 7 K. Stopniowe zastępowanie w nim antymonu cyną jest równoważne ze wzrostem koncentracji nośników dziurowych. Prowadzi to do zamknięcia pseudoprzerwy w związku $\text{CeRhSb}_{0,87}\text{Sn}_{0,13}$, a konsekwencji do przejścia układu przez kwantowy punkt krytyczny do stanu metalicznego. Dwa skrajne składy (tj. CeRhSb i CeRhSn) były już wcześniej badane metodą spektroskopii fotoelektronów z wykorzystaniem promieniowania rentgenowskiego. Wykonano dla nich także obliczenia w ramach teorii funkcjonału gęstości, które uzupełniły i w dużym stopniu potwierdziły wnioski płynące z wyników pomiarów właściwości fizycznych tych związków. W literaturze zaproponowany został także teoretyczny diagram fazowy T – x w ramach modelu uwzględniającego zdelokalizowany charakter elektronów 4f ceru oraz kolektywne ekranowanie.

Pan Rafał Kurlito podjął się zbadania struktury elektronowej roztworów $\text{CeRhSb}_{1-x}\text{Sn}_x$ w niskich temperaturach (12,5 K) za pomocą spektroskopii fotoelektronów w zakresie ultrafioletu, której wyniki skonfrontował z wynikami obliczeń struktury elektronowej wykonanych metodą FPLO w przybliżeniu wirtualnego kryształu (ang. *virtual crystal approximation*, VCA) przy założeniu lokalnej gęstości potencjału korelacyjno-wymennego (LDA) w podejściu Perdewa–Wanga. Celem autora rozprawy było zbadanie ewolucji tej struktury wraz ze zmianą zawartości cyny przede wszystkim pod kątem postulowanego w literaturze kwantowego przejścia fazowego, co uważam za temat bardzo ciekawy i z dużym potencjałem badawczym. Uzyskane wyniki pomiarów pokazały m.in.: (i) ogólny wzrost gęstości stanów na poziomie Fermiego wraz ze wzrostem x , który jest zgodny z zaobserwowanym przechodzeniem układu do stanu metalicznego, oraz (ii) bardzo mały wpływ efektu Kondo na gęstość stanów na poziomie Fermiego, co autor przypisuje formowaniu się piku Kondo powyżej ϵ_F . Z kolei symulacje gęstości stanów i struktury pasmowej wykazały, że pasmo 4f jest prawie w całości zlokalizowane powyżej ϵ_F . Jednocześnie widoczna jest wyraźna pseudoprzerwa zlokalizowana w przypadku związku CeRhSb na poziomie Fermiego i przesuwaną się wraz ze zwiększaniem stężenia cyny w stronę wyższych energii. Tym samym wyniki obliczeń są jakościowo zgodne z danymi uzyskanymi na drodze doświadczalnej. Istotną nową informacją płynącą z analizy symulowanych powierzchni Fermiego są natomiast kilkukrotne zmiany jej topologii wraz ze wzrostem

koncentracji nośników dziurowych, co zostało zinterpretowane przez autora rozprawy jako przejścia Lifszycy.

Rozdział ten pod względem doświadczalnym jest dużo skromniejszy od pozostałych. Obiektem badań spektroskopowych były bowiem tylko cztery próbki o reprezentatywnych składach: CeRhSb , $\text{CeRh}_{0,94}\text{Sn}_{0,06}$, $\text{CeRhSb}_{0,84}\text{Sn}_{0,16}$ oraz CeRhSn , a eksperymenty ograniczone były do pomiarów UPS. Ze względu na małą ilość próbek trudno było autorowi wyciągnąć wnioski z zaobserwowanej (i wyglądającej na dość przypadkową) zmienności intensywności mierzonego sygnału fotoemisyjnego. Brakuje też w tym rozdziale wyraźnej konkluzji dotyczącej występowania kwantowego przejścia fazowego.

Rozdział 8 (trzeci rozdział z wynikami) opisuje wyniki badań autora przeprowadzone na związku CeCoIn_5 , który – jak już wspomniałem we wstępie – jest jednym z najbardziej znanych i gruntownie zbadanych nadprzewodników ciężkofermionowych, w tym również metodami spektroskopowymi. Rozdział ten różni się od poprzednich bardzo znacząco, ponieważ autor opisuje w nich eksperymenty przeprowadzone po pierwsze na monokryształach, po drugie w znacznie niższych temperaturach niż można znaleźć w literaturze (tj. 6 K, a nie 17 K), po trzecie przy użyciu metody ARPES, a po czwarte z wykorzystaniem emisji rezonansowej dla przejścia 4d-4f (122 eV). Wyniki pomiarów porównane zostały z wynikami obliczeń teoretyków wykonanymi metodą Korringa-Kohna-Rostokera (KKR) w przybliżeniu ciasnego wiązania (ang. *tight binding approximation*, TBA).

Złożenie tych kilku elementów zaowocowało bardzo ciekawymi wynikami, chyba najciekawszymi w całej rozprawie. Otrzymane widma ARPES nie tylko są zgodne z wcześniejszymi doniesieniami literaturowymi, ale przynoszą dużo nowych informacji, ponieważ wysoka jakość danych pomiarowych pozwoliła na znacznie głębszą ich analizę. Przede wszystkim wykazano bardzo wyraźny wkład elektronów 4f do gęstości stanów na powierzchni Fermiego a w konsekwencji zaobserwowano dużo wyraźniejsze efekty hybrydyzacyjne oraz wykryto dyspersję pasm 4f. Ponadto oszacowano masę efektywną kwazicząstek jako równą od 30 do 130-krotności masy swobodnego elektronu. Sporo miejsca poświęcone zostało także porównaniu wyników eksperymentów z wynikami obliczeń struktury elektronowej, co pozwoliło dokładnie zbadać anizotropię hybrydyzacji elektronów 4f z pasmem przewodnictwa.

Rozdział kończy się wydzielonym uzupełnieniem przyszłej publikacji (oznaczonym jako „Supplementary material”), w którym znajdziemy wyniki obliczeń struktury pasmowej w ramach DFT oraz szczegółowy opis zastosowania modelu TBA do analizy otrzymanych widm ARPES. Obliczenia DFT wykonane w wersji z elektronami 4f w paśmie walencyjnym oraz w wersji z elektronami 4f w rdzeniu (tj. wyłączonymi z obliczeń struktury pasmowej w pobliżu poziomu Fermiego) potwierdzają dominujący wpływ elektronów 4f na właściwości CeCoIn_5 .

Rozdział 9 (czwarty z rozdziałów prezentujących wyniki autora a zarazem ostatni rozdział rozprawy doktorskiej) poświęcony jest strukturze elektronowej nadprzewodnika ciężkofermionowego $\text{Ce}_3\text{PdIn}_{11}$, który był odkryty i badany wcześniej m.in. przez grupę prof. Kaczorowskiego w INTiBS PAN we Wrocławiu. Koherencja Kondo została w nim zaobserwowana w 20 K, dwustopniowe uporządkowanie antyferromagnetyczne w 1,68 i 1,56 K, a nadprzewodnictwo w 0,58 K. Ponadto zasugerowano występowanie w nim indukowanego polem magnetycznym przejścia Lifszycy. W przeciwieństwie do wszystkich pozostałych związków opisanych w recenzowanej rozprawie jony ceru zajmują w komórce elementarnej tego związku dwie nierównoważne pozycje krystalograficzne. Tym dwóm pozycjom ceru odpowiadają różne symetrie ich otoczenia, więc charakteryzują je inne zestawy parametrów pola krystalicznego oraz inne wielkości sprzężenia Kondo z pasmem przewodnictwa. To czyni związek $\text{Ce}_3\text{PdIn}_{11}$ nietypowym, choć – jak zauważa autor – nie jest to jedyny taki związek ciężkofermionowy opisywany w literaturze. Pan Rafał Kurlito przedstawia w tym rozdziale wyniki badań wykonanych metodą ARPES, które – podobnie, jak to miało miejsce w przypadku związku CeCoIn_5 – zostały przeprowadzone na monokryształach, metodą rezonansową

dla przejścia 4d–4f (122 eV) i w temperaturze 6 K. Dane eksperymentalne zostały porównane z wynikami obliczeń otrzymanymi metodą KKR i SPR-KKR.

Poza uzyskaniem dobrej zgodności symulacji numerycznych z wynikami spektroskopowymi ustalono, że struktura elektronowa związku $\text{Ce}_3\text{PdIn}_{11}$ ma cechy struktury układu dwuwymiarowego. Jednak najciekawszą informacją w tym rozdziale jest moim zdaniem spostrzeżenie, że główny wkład do dużej masy kwazicząstek badanego układu ma hybrydyzacja elektronów f z pasmem przewodnictwa w pozycji Ce 2g. Jest to o tyle istotne, że dzięki wcześniejszym pracom wiadomo, że to różne skale energetyczne Kondo związane z dwoma nierównoważnymi pozycjami ceru w komórce elementarnej (tj. Ce 1a i Ce 2g) są najprawdopodobniej przyczyną złożonego diagramu fazowego związku $\text{Ce}_3\text{PdIn}_{11}$. (Różni się on od standardowego diagramu Doniacha obecnością dodatkowej fazy, w której porządek antyferromagnetyczny współistnieje z ciężkimi kwazicząstkami). Identyfikacja tych dwóch wkładów do masy kwazicząstek nie byłaby możliwa bez obliczeń struktury elektronowej. Trzeba też pamiętać, że dwie pozycje ceru i stosunkowo duża ilość atomów w komórce elementarnej oznaczają dużo trudniejsze w interpretacji widma doświadczalne i teoretyczne niż w przypadku fazy CeCoIn_5 . Być może dlatego są to prawdopodobnie pierwsze tego typu badania przeprowadzone nie tylko dla związku $\text{Ce}_3\text{PdIn}_{11}$, ale również dla związków z dwoma nierównoważnymi pozycjami ceru.

Rozdział 9 kończy się uzupełnieniem, które zawiera dodatkowe porównania i analizy, które raz jeszcze pokazują dobrą zgodność przewidywań teoretycznych z danymi eksperymentalnymi. Za jedyne niedociągnięcie uważam przeoczenie omówienia w tekście rys. 9.3e, 9.3f, 9.3g i 9.3h.

Rozdziały nr 8 i 9 uważam za najlepsze w całej rozprawie doktorskiej. Opisywane w nich związki są nadprzewodnikami ciężkofermionowymi, czyli układami bodaj najintensywniej badanymi spośród całej palety układów silnie skorelowanych. Do ich zbadania wykorzystano monokryształy (przeważnie trudniejsze do otrzymania niż polikryształy) i jedną z najbardziej zaawansowanych metod eksperymentalnych (tj. ARPES w niskich temperaturach z emisją rezonansową). Bardzo dobrym posunięciem autora była współpraca z teoretykami i połączenie eksperymentów fotoemisyjnych z zaawansowanymi symulacjami numerycznymi. Również uzyskane wyniki, czyli – ogólnie rzecz ujmując – wskazanie w strukturze elektronowej badanych związków cech będących wynikiem hybrydyzacji elektronów 4f z pasmem przewodnictwa, są moim zdaniem dużo bardziej znaczące dla fizyki ciała stałego niż te opisane w pozostałych rozdziałach.

Manuskrypt kończy się spisem 7 publikacji, których współautorem był pan Kurlito, wydanych w renomowanych czasopismach międzynarodowych (Physical Review B, Acta Physica Polonica, Solid State Communications, w Journal of Alloys and Compounds, The European Physical Journal B oraz Superconductor Science and Technology). Dwie z nich są częścią rozprawy (jako rozdział 6 i 7), a pozostałe dotyczą innej tematyki. Ta różnorodność publikacji dobrze świadczy o zaangażowaniu doktoranta w badania prowadzone na jego macierzystej uczelni.

Struktura pracy jest typowa dla rozpraw doktorskich, więc nie budziłaby moich zastrzeżeń, gdyby nie bardzo rzucający się w oczy brak wyodrębnionego zakończenia pracy, które zawierałoby podsumowanie wykonanych prac, dyskusję wyników i wyciągnięte wnioski. Elementy te można wprawdzie znaleźć w kolejnych rozdziałach części trzeciej, ale moim zdaniem rozprawa bardzo by zyskała na umieszczeniu na końcu choćby krótkiej syntezy kilkuletniej pracy autora. Podoba mi się natomiast rozwiązanie polegające na tematycznym podziale obszernej bibliografii (220 pozycji łącznie z powtórzeniami) na krótsze spisy literatury umieszczone na końcu poszczególnych rozdziałów: bardzo ułatwia to czytanie rozprawy. Dobór cytowanej literatury świadczy o dobrym rozeznaniu tematyki badawczej przez doktoranta i o jej aktualności.

W pracy nie doszukałem się zbyt wielu błędów edytorskich lub błędnych sformułowań. Te nieliczne znalezione przeze mnie to: pomyłka w danych bibliograficznych piątego artykułu na str. 14 (rok 2012 zamiast 2013), pomyłka w podpisie rysunku na str. 85 (podpunkty e i f zamienione miejscami)

oraz pomyłka w składzie chemicznym na str. 24 ($n = \infty$ zamiast $n = 1$). Również strona językowa nie budzi moich zastrzeżeń. Pewnym minusem jest natomiast wielkość wykresów: przy tak dużej ich złożoności opisy osi i legendy są w wielu miejscach zdecydowanie za małe.

— o —

Podsumowując, pan Rafał Kurlito podjął się trudnego zadania znalezienia efektów hybrydyzacyjnych w strukturze elektronowej czterech bardzo ciekawych układów Kondo. Wymagało to od niego opanowania kilku metod spektroskopowych, w tym nabycia umiejętności posługiwania się aparaturą ultrawysokopróżniową i kriogeniczną, oraz ścisłej współpracy z teoretykami, którzy wykonali porównawcze symulacje struktur elektronowych. Mocną stroną rozprawy jest różnorodność zbadanych układów i metod eksperymentalnych, a także bardzo ciekawe wyniki uzyskane na monokryształach związków CeCuIn_5 oraz $\text{Ce}_3\text{PdIn}_{11}$ metodą kątowno-rozdzielczej spektroskopii fotoelektronów w bardzo niskich (jak na ARPES) temperaturach. Mam nadzieję, że uda się opublikować te wyniki w dobrych czasopismach naukowych o zasięgu międzynarodowym, podobnie jak to miało miejsce w przypadku innych tematów realizowanych przez pana Kurlitę. Bardzo dobrze oceniam też przegląd zagadnień teoretycznych i wprowadzenie do metody ARPES zawarte w części wstępnej rozprawy. Jej słabością są natomiast błędy warsztatowe w rozdziale 6 dotyczące wstępnej charakteryzacji układów Kondo. Ponieważ jednak błędy te nie dotyczą spektroskopii fotoelektronów, w której specjalizuje się autor, nie zmieniają one mojej ogólnej pozytywnej oceny rozprawy.

Dlatego też stwierdzam, przedstawiona mi do recenzji rozprawa jest oryginalnym rozwiązaniem problemu naukowego, a także wykazuje ogólną wiedzę teoretyczną kandydata w zakresie fizyki ciała stałego oraz umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej. Tym samym spełnia ona ustawowe wymagania stawiane rozprawom doktorskim. W związku z powyższym składam wniosek do Rady Wydziału Fizyki, Astronomii i Informatyki Stosowanej Uniwersytetu Jagiellońskiego w Krakowie o przyjęcie rozprawy doktorskiej i dopuszczenie pana mgra Rafała Kurlity do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Adam Pikał

