



Dr hab. inż. Paweł Scharoch

Wydział Podstawowych Problemów Techniki
Katedra Inżynierii Materiałów Półprzewodnikowych

Wrocław 28.11.2024

Recenzja pracy doktorskiej mgr inż. Piotra Ruszały pt.:
„Badanie struktury elektronowej związków
międzymetalicznych o liniowej dyspersji pasm
typu Diraca/Weyla”

Rozprawa doktorska mgr inż. Piotra Ruszały pod tytułem „Badanie struktury elektronowej związków międzymetalicznych o liniowej dyspersji pasm typu Diraca/Weyla” została przygotowana w formie prezentacji cyklu sześciu artykułów opublikowanych w renomowanych czasopismach z Listy Filadelfijskiej: Computational Material Science, Materials, Acta Physica Polonica, Journal of Alloy and Compounds, Journal of Physics and Chemistry of Solids oraz Crystals. W pięciu artykułach pan Piotr Ruszała jest pierwszym autorem, a w jednym współautorem. Oprócz prezentacji artykułów rozprawa zawiera części w języku polskim, są to: **Streszczenie** całości, **Spis Akronimów**, **Spis stosowanych oznaczeń**, opis **Dorobku naukowego autora**, oraz rozdziały: 1. **Wstęp**, w którym autor wprowadza czytelnika w dziedzinę (1.1), opisuje stan wiedzy (1.2), definiuje cel i zakres pracy oraz określa metodologię badawczą jaką się posługuje, 2. **Zagadnienia teoretyczne**, gdzie opisuje teoretyczne podstawy dziedziny, z naciskiem na układy będące przedmiotem jego bezpośredniego zainteresowania tj. semimetale topologiczne. Kolejny rozdział, 3. **Cykl publikacji wchodzących w skład rozprawy**, gdzie oprócz artykułów zamieszczonych w formacie, w jakim zostały opublikowane, dodatkowo przed każdym artykułem autor zamieszcza obszernie jego streszczenie. Rozprawę kończy rozdział 4. **Podsumowanie** oraz bardzo obszerna bibliografia zawierająca odnośniki do 273 pozycji literaturowych.

Praca doktorska mgr inż. Piotra Ruszały wpisuje się w rozwijający się zaledwie od dwóch dekad, fascynujący obszar badawczy zjawisk determinowanych przez nietrywialną topologię struktury elektronowej materiałów. Od momentu odkrycia pierwszych izolatorów topologicznych, w pierwszej dekadzie XXI wieku, kiedy to okazało się, że powierzchnie związków bizmutu takich jak Bi_2Te_3 czy Bi_2Se_3 , będących izolatorami jako kryształy lite, wykazują cechy dwuwymiarowego układu metalicznego (z zamkniętą przerwą energetyczną). Zjawisko to spowodowane jest krzyżowaniem się pasm energetycznych na powierzchni, mającym swoje źródło w szczególnej topologii struktury pasmowej. Dwuwymiarowy układ metaliczny jest chroniony topologicznie, a więc odporny na różnego rodzaju zaburzenia, w tym defekty

strukturalne. Odkrycie to uruchomiło lawinę kolejnych odkryć zjawisk determinowanych przez nietrywialną topologię struktury pasmowej, jak np. anizotropia przewodnictwa, magnetyzm, gigantyczny magnetoopór, kwantowy efekt Halla, nadprzewodnictwo, samoistne (bez udziału zewnętrznego pola magnetycznego) efekty spinowe (spinowy efekt Halla, prąd spinowy), efekt magneto galwaniczny i inne. Fakt ich topologicznego pochodzenia i związanej z nim odporności zaburzenia zewnętrzne i strukturalne jest bardzo obiecującą cechą z punktu widzenia aplikacji. We wstępie rozprawy autor zawarł wprowadzenie do dziedziny (Rozdz. 1.1) oraz obszerny jej przegląd wraz ze wskazaniem konkretnych układów materiałowych oraz bogatą bibliografią (Rozdz. 1.2).

W swojej pracy autor koncentruje się na szczególnego typu układach: związkach międzymetalicznych o liniowej dyspersji pasm typu Diraca/Weyla, a jako swoje główne narzędzie badawcze wybrał obliczenia z zasad pierwszych oparte na teorii funkcjonału gęstość (DFT). Autor, dzięki dobrej znajomości podstaw teoretycznych opisu materii o nietrywialnej topologii a także opisu szeregu zjawisk determinowanych przez taką topologię, dokonuje obszernej i wnikliwej analizy wyników własnych obliczeń, konfrontując je z wynikami teoretycznymi i eksperymentalnymi pozyskiwanymi z literatury, a także z wynikami eksperymentów wykonywanych lokalnie we własnym instytucie. Nierzadko wykonywane przez autora obliczenia w ramach DFT mają charakter oryginalny, nigdy wcześniej nie były raportowane. Poniżej krótko przedstawię zawartość artykułów, podkreślając najważniejsze według mnie ich aspekty.

W artykule D1: „Dirac-like band structure of LaMSb₂ (M = Ni, Cu, and Pd) superconductors by DFT calculations” zaprezentowano i przeanalizowano teoretyczne struktury elektronowe (otrzymane za pomocą metod DFT) serii trzech tetragonalnych nadprzewodników LaMSb₂ (M = Ni, Cu, Pd) należących do rodziny międzymetalicznych związków typu 112. Szczegółowo zbadano gęstości stanów, struktury pasmowe oraz powierzchnie Fermiego tych układów. We wszystkich związkach stwierdzono obecność liniowych pasm o stożkowym charakterze, co pozostaje w zgodności z wcześniejszymi pracami teoretycznymi raportowanymi w literaturze. Przeanalizowano zjawiska, jak anizotropowe właściwości transportowe, liniowy magnetoopór, stan nadprzewodzący, w kontekście obecności konkretnych jonów w układzie.

W artykule D2: „Antiferromagnetic Ordering and Transport Anomalies in Single-Crystalline CeAgAs₂” przedstawiono wyniki badań właściwości strukturalnych, elektronowych, transportowych i magnetycznych (w tym niskotemperaturowych) monokryształu CeAgAs₂. Analizę właściwości tego układu oparto na danych eksperymentalnych (dyfrakcja rentgenowska, namagnesowanie, pojemność cieplna, pomiary magnetotransportowe) oraz teoretycznych (oryginalna struktura elektronowa otrzymana metodami DFT, raportowana po raz pierwszy). Potwierdzono, że związek ten wykazuje uporządkowanie antyferromagnetyczne w temperaturze Néela wynoszącej 4,9 K oraz przechodzi przez metamagnetyczne przejście w polu 0,5 T w temperaturze 1,72 K. Rezystywność elektryczna wykazuje wyraźny wzrost w niskich temperaturach, którego pochodzenie jest omawiane w kontekście formowania się pseudoluki w gęstości stanów na poziomie Fermiego oraz kwantowych korekt do rezystywności wynikających z zaburzeń atomowych spowodowanych niedoskonałościami struktury krystalicznej.

W artykule D3: „Dirac-Like Electronic-Band Dispersion of LaSb₂ Superconductor and Its Counterpart LaAgSb₂.” przedstawiono i dokładnie przeanalizowano teoretyczną strukturę elektronową anizotropowego warstwowego nadprzewodnika LaSb₂ o rombowej komórce elementarnej. Stanowi to oryginalny wkład, gdyż wcześniej była badana jedynie powierzchnia

Fermiego tego związku, podczas gdy pełna struktura elektronowa (w tym dyspersja pasm energetycznych i gęstości stanów) nie została wyznaczona. Odkryto i przeanalizowano obecność dwuwymiarowych fermionów Diraca w elektronowej strukturze objętościowej obu związków, opierając się na ważonych pasmach obliczonych w pobliżu poziomu Fermiego. Stwierdzono, że brak nadprzewodnictwa w analogicznym związku LaAgSb_2 można wyjaśnić w kontekście topologicznego rezonansu Feshbacha kształtu płatów niektórych arkuszy powierzchni Fermiego, związanego z redukcją ich wymiarowości (z 3D do 2D).

W artykule D6: „ $\text{LaZn}_{1-x}\text{Bi}_2$ as a Candidate for Dirac Nodal-Line Intermetallic Systems” wyznaczona została, w oparciu o metody DFT, struktura elektronowa tetragonalnego układu $\text{LaZn}_{1-x}\text{Bi}_2$ należącego do rodziny związków międzymetalicznych typu 112. W pracy modelowano wakanse Zn ($x=0,5$) przy użyciu zmodyfikowanej komórki elementarnej o niższej symetrii niż w przypadku w pełni stechiometrycznej struktury ($x=0$). Odkryto obecność kilku cech o charakterze Diraca w strukturach pasm elektronowych. Obliczono kształty powierzchni Fermiego oraz wartości prędkości Fermiego pokazując dobrą zgodność z innymi analogicznymi półmetalami Diraca o siatkach kwadratowych. Połączenie niezrównoważenia nośników ładunku, stosunkowo niewielkiego rozszczepienia pasm oraz współczynnika tolerancji dla półmetali o siatkach kwadratowych stanowi bardzo obiecujący wskaźnik cech topologicznych tego układu.

W artykule D4: „Tilted Dirac cone gapped due to spin-orbit coupling and transport properties of a 3D metallic system CaIr_2Ge_2 ” Przedstawiono oryginalne wyniki pomiarów transportu elektrycznego (rezystancja, magnetoopór, efekt Halla) oraz pojemności cieplnej przeprowadzone na monokrystalicznych próbkach tetragonalnego związku CaIr_2Ge_2 . Analiza wyników eksperymentalnych przeprowadzona została w oparciu o wyznaczoną teoretycznie (obliczenia metodami DFT) pełną strukturę elektronową w pobliżu poziomu Fermiego (w tym dyspersję pasm energetycznych wraz z ich charakterem orbitalnym, gęstości stanów elektronowych, powierzchnie Fermiego). Co warto podkreślić, struktura elektronowa tego układu nie była wcześniej znana w literaturze. Autor rozprawy uczestniczył w opracowywaniu wyników eksperymentalnych. Odkryto silnie anizotropowy stożek Diraca na poziomie Fermiego w strukturze pasm objętościowych, który jest rozszczepiony z powodu silnej hybrydyzacji pasm p - d oraz efektów sprzężenia spin-orbita. W oparciu o uzyskane wyniki dokonano interpretacji szeregu właściwości elektronowych materiału.

W artykule D5: „Electronic properties of $\text{La}_{1-x}\text{Ti}_x\text{N}$ systems by ab initio calculations” zbadano metodami DFT struktury elektronowe nowych materiałów $\text{La}_{1-x}\text{Ti}_x\text{N}$ o strukturze halitu. Przeanalizowano gęstości stanów, dyspersje pasm elektronowych, arkusze powierzchni Fermiego oraz ważne pasma. Dodatkowo, teoretycznie oszacowano mikroskopowe właściwości elektronowe, takie jak prędkości Fermiego, efektywne masy, współczynniki kompensacji nośników ładunku oraz współczynniki Sommerfelda dla tych azotków. Przeanalizowano charakter związku (półprzewodnikowy, metaliczny, półmetaliczny) w funkcji składu, uzyskując nowe wyniki, w stosunku do znanych dotychczas.

Przedstawiona wyżej charakterystyka prezentowanych publikacji jest bardzo ogólna. Wnikliwsza lektura artykułów ujawnia bogactwo przeprowadzanych analiz i uzyskiwanych wniosków świadcząc o dużych kompetencjach autora oraz jego naukowej pasji. Podsumowując, w recenzowanej rozprawie doktorskiej przedstawiono wyniki badań teoretycznych, wykonanych za pomocą metod DFT, struktur elektronowych 12 wybranych związków międzymetalicznych, należących do rodzin typu 112, 122 oraz 11: układ $\text{La}(\text{Cu};\text{Ni};\text{Pd})\text{Sb}_2$, związek CeAgAs_2 , związki LaSb_2 i LaAgSb_2 , układ $\text{LaZn}_{1-x}\text{Bi}_2$, Związek CaIr_2Ge_2 oraz układ $\text{La}_{1-x}\text{Ti}_x\text{N}$ (dla składów $x=0,0$,

0.5, 1). Głównym celem badań było poszukiwanie stanów typu Diraca/Weyla, których wspólną cechą jest występowanie stanów elektronowych typu p i d blisko poziomu Fermiego. Najwięcej uwagi poświęcono rodzinie związków typu 112 o charakterystycznej prostokątnej podsięci pniktogenów w strukturze krystalicznej. Wyznaczone zostały gęstości stanów elektronowych, dyspersje pasm energetycznych, powierzchnie Fermiego, a także wielkości pochodne, w tym prędkości Fermiego. Analizę struktury pasmowej często uzupełniano o charakter orbitalny pasm elektronowych, a w przypadkach dwóch układów wyznaczone zostały wartości niezmienników topologicznych typu Z_2 . Wykonane badania pozwoliły na wyciągnięcie szeregu interesujących i ważnych wniosków dotyczących właściwości transportowych i innych badanych układów, jak na przykład: obecność kwasu 2D fermionów, które mogą odpowiadać za nadprzewodnictwo, duży liniowy magnetoopór, który ma swoje źródło w liniowo dyspersyjnych pasmach energetycznych przy poziomie Fermiego, wpływ nieporządku strukturalnego w układzie mieszanym $\text{LaZn}_{1-x}\text{Bi}_x$ na strukturę elektronową semimetalu o linii węzłowej Diraca, interpretacja wyników kompleksowych pomiarów wykonanych dla CeAgAs_2 różnymi metodami, w oparciu o strukturę elektronową wyznaczoną z uwzględnieniem polaryzacji spinowej, obecność silnie anizotropowych stożków Diraca przy poziomie Fermiego w CaIr_2Ge_2 , jako efekt współpracy z zespołem eksperymentatorów INTiBS, zainicjowanym przez doktoranta, czy zależność właściwości roztworu stałego $\text{La}_{1-x}\text{Tl}_x\text{N}$ od składu.

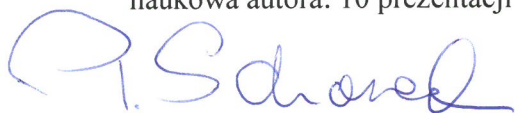
Bardzo wysoko oceniam rozprawę doktorską mgr inż. Piotra Szukały. Uderza w niej dobra znajomość trudnych podstaw teoretycznych materii o nietrywialnej topologii, teorii zjawisk występujących w materii skondensowanej, a także teorii funkcjonału gęstość stanowiącej podstawę narzędzia obliczeniowego, którym się posługuje. Wiedza ta oraz jej zrozumienie pozwala autorowi na wnikliwą analizę wyników własnych obliczeń w konfrontacji z wynikami znanymi, zarówno teoretycznymi jak i eksperymentalnymi, autor w pełni wykorzystuje tu swoje kompetencje. Na podkreślenie zasługuje również fakt uczestniczenia autora w badaniach eksperymentalnych, co świadczy o jego szerokim spojrzeniu na fizykę w ogóle. Poza tym praca napisana jest nienagannie od strony redakcyjnej i językowej. Swoją wysoką ocenę opieram również na fakcie, że rozprawa doktorska oparta jest na prezentacji 6 artykułów, które ukazały się w renomowanych czasopiśmie, a więc były recenzowane przez ekspertów w dziedzinie.

Nie mam krytycznych uwag dotyczących treści rozprawy, proszę tylko, żeby autor krótko odniósł się do następujących kwestii:

1. Istnienie w materii bezmasowych fermionów Weyla jest bardzo intrygującym faktem fizycznym, tym bardziej, że przypuszczalnie nie ma takich wśród cząstek elementarnych. W jaki sposób zostały one odkryte eksperymentalnie? Jakie mechanizmy decydują, że są one bezmasowe (i czy rzeczywiście takie są), czy to wynika tylko z dyspersji pasm (zerowa masa efektywana)? Jakie jest ich znaczenie dla fizyki w ogóle i zastosowań w szczególności?
2. Czy fazy topologiczne mogą być indukowane przez zewnętrzne czynniki, jak np. ciśnienie, czy naprężenia, czy raczej jest to cecha immanentnie związana ze strukturą atomową, i czy w takim razie są one zawsze odporne na działanie takich czynników?
3. Autor używa do obliczeń z zasad pierwszych pakietu obliczeniowego FPLO (*Full-Potential Local-Orbital Minimum-Basis Band-Structure Scheme*), program ten oparty jest na reprezentacji równań Kohna-Shama w bazie funkcji zlokalizowanych. Jakie są zalety i wady tego programu, zwłaszcza w porównaniu z popularnymi pakietami opartymi na reprezentacji fal płaskich, jak VASP czy Abinit?

Podsumowując, uważam, że praca doktorska mgr inż. Piotra Ruszały spełnia wymogi związane z uzyskaniem stopnia doktora, określone w art. 13 ustawy z dnia 14.03.2003 r. o stopniach i tytule naukowym oraz stopniach i tytule w zakresie sztuki (tj. Dz. U. 2017, poz. 1789) oraz rozporządzenie Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego z dnia 19.01.2018 r., w sprawie szczegółowego trybu przeprowadzania czynności w przewodzie, w postępowaniu habilitacyjnym oraz w postępowaniu o nadanie tytułu profesora (Dz. U. 2018 poz. 261). Wnioskuje w związku tym do Rady Naukowej Instytutu Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN we Wrocławiu o dopuszczenie mgr inż. Piotra Ruszały do dalszego postępowania, w celu nadania stopnia doktora w dziedzinie Nauk Ścisłych i Przyrodniczych, w dyscyplinie Nauki Fizyczne.

Wnioskuje także o wyróżnienie pracy doktorskiej mgr inż. Piotra Ruszały ze względu na następujące jej aspekty: 1. pionierski i trudny obszar badawczy, 2. duże kompetencje autora w zakresie podstaw teoretycznych teorii materii skondensowanej i obliczeń 'ab initio' opartych na teorii funkcjonału gęstości, oraz praktycznego ich stosowania w pracy badawczej 3. znaczące i często oryginalne osiągnięcia badawcze, 4. duża wartość pracy jako materiału dydaktycznego w nowo rozwijającej się dziedzinie, 5. duża, jak na projekt doktorski liczba publikacji, w dobrych, recenzowanych czasopismach 6. duża aktywność naukowa autora: 10 prezentacji na konferencjach lub seminariach, w tym 3 na zaproszenie.



Dr hab. inż. Paweł Scharoch