



1 sierpnia 2018

Dr hab. Andrzej Szajek, prof. ndzw. IFM PAN
Instytut Fizyki Molekularnej
Polskiej Akademii Nauk
ul. Mariana Smoluchowskiego 17
60-179 Poznań

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr Mane Sahakyan zatytułowanej:

Electronic Structure Studies of Non-centrosymmetric Th-based Superconductors

(Badania struktury elektronowej torowych nadprzewodników niecentrosymetrycznych)

Rozprawa doktorska mgr Mane Sahakyan dotyczy badań struktury elektronowej nadprzewodników niecentrosymetrycznych. Badania materiałów nadprzewodzących zawsze cieszyły się dużym zainteresowaniem ze względu na potencjalne możliwości aplikacyjne, ale też ze względów poznawczych, gdyż nie wszystkie mechanizmy powstawania tego stanu zostały do końca poznane. Wybrane materiały zaprezentowane w rozprawie należą do kryształów, których grupy przestrzenne nie posiadają środka symetrii. Brak centrum inwersji umożliwia powstanie mieszanych konfiguracji par nadprzewodzących typu spin-singlet i spin-triplet.

Głównym celem niniejszej rozprawy było zbadanie struktury elektronowej niecentrosymetrycznych nadprzewodników bazujących na torze o stechiometrii Th_7M_3 , gdzie M to atom należący do metali przejściowych ($\text{M}=\text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Rh}, \text{Os}, \text{Ir}$). Stosując metody obliczeniowe z *pierwszych zasad* (tzw. *ab initio*) wyznaczono strukturę pasmową wyżej wspomnianych związków oraz gęstości stanów elektronowych i powierzchnie Fermiego w podejściu bez sprzężenia spin-orbita oraz w jego obecności. Do obliczeń wybrane zostały dwie metody: zlinearyzowanych orbitali typu *muffin-tin* i zlinearyzowanych stowarzyszonych fal płaskich, obie z pełnym potencjałem krystalicznym, odpowiednio FP LMTO i FP LAPW. Jako praktyczną realizację powyższych metod wybrano uznane w świecie kody komputerowe *LmtART* i *Elk*.

Praca doktorska mgr Sahakyan wykonana została w Instytucie Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych im. Włodzimierza Trzebiatowskiego Polskiej Akademii Nauk we Wrocławiu w Oddziale Badań Magnetyków pod kierunkiem prof. dra hab. Vin Hung Trana. Rozprawa bazuje na wynikach z czterech prac opublikowanych w czasopiśmie o zasięgu międzynarodowym oraz jednej będącej w przygotowaniu. (Ponadto mgr Sahakyan ma jeszcze jedną pracę w dorobku, opublikowaną w *Acta Physica Polonica A* z 2015 roku, której wyniki nie weszły do rozprawy). Praca napisana w języku angielskim składa się z ośmiu rozdziałów

poprzedzonych streszczeniami w języku polskim i angielskim, spisem treści, listą rysunków, tabel i skrótów użytych w tekście. Na końcu znajdują się dodatki opisujące techniczną stronę obliczeń, lista własnych publikacji i wystąpień konferencyjnych oraz spis literatury obejmujący 131 pozycji.

Rozdział pierwszy to wprowadzenie do tematu, motywacja do badań dotyczących struktury elektronowej nadprzewodników niecentrosymetrycznych oraz przedstawienie schematu rozprawy doktorskiej. W rozdziale drugim w zwięzły sposób przedstawiona została teoria funkcjonału gęstości (DFT), która jest filarem szeregu metod kwantowo-mechanicznych służących do modelowania struktury cząstek chemicznych lub kryształów. Kolejne podpunkty tego rozdziału opisują kluczowe pojęcia dla zrozumienia DFT: twierdzenie i funkcjonał Hohenberga-Kohna, model Thomasa-Fermiego, równania Kohna-Shama, przybliżenie lokalnej gęstości (LDA), przybliżenie gradientowe (GGA) oraz potencjał wymiennie-korelacyjny. Dwa kolejne podrozdziały to przedstawienie metod obliczeniowych struktury elektronowej FP LMTO i FP LAPW. Na koniec tego rozdziału Autorka rozprawy wprowadza do nierelatywistycznego równania Schrödingera człon odpowiadający za sprzężenie spinowo orbitalne oraz uogólnia go na antysymetryczny przypadek sprzężenia.

Kolejne dwa rozdziały przybliżają czytelnikowi zjawisko nadprzewodnictwa, pierwszy z nich wprowadza podstawowe pojęcia z teorii BCS, takie jak przerwa energetyczna, para Coopera i zwraca uwagę na rolę symetrii w teorii nadprzewodnictwa. Rozdział czwarty jest już bezpośrednim wstępem do głównego tematu rozprawy, czyli własności nadprzewodzących układów niecentrosymetrycznych. W pierwszej części omówiono własności układów silnie skorelowanych, tu Autorka bazuje na wynikach literaturowych. Natomiast w drugiej części, gdzie omawiane są wyniki badań nad układami słabo skorelowanymi, Autorka rozprawy omawia wyniki literaturowe wspomagając się danymi z prac, w których jest współautorką. Omówiono wyniki otrzymane dla $\text{Th}_7(\text{Co,Fe})_3$, posługując się formułami z teorii BCS jak i modelami alternatywnymi korzystającymi z modeli o anizotropowej przerwie oraz z modelu dwuprzerwowego.

Rozdział piąty i szósty stanowią o sile rozprawy, gdyż tutaj opisane zostały wyniki zaanonsowane w jej tytule. Przedstawione wyniki obliczeń uzyskano stosując metody obliczeniowe wybrane przez Autorkę rozprawy. Każdy ze związków opisany jest w dwóch paragrafach: "*Szczegóły obliczeń*" oraz "*Rezultaty i dyskusja*". Szkoda, że Autorka nie wzięła pod uwagę możliwości wydzielenia większego rozdziału o szczegółach obliczeniowych, w którym zawarte byłyby informacje wspólne dla wszystkich związków np.: potencjał korelacyjno-wymienny, podział strefy Brillouina do całkowania. Mogłoby to zaoszczędzić

kilka akapitów. Można by też pominąć powtarzające się dane o stałych sieciowych i promieniach atomowych zebranych w Dodatku D.

Domyślnie przyjąłem, że obliczenia przeprowadzane są dla eksperymentalnych wartości stałych sieciowych, chociaż wprost nie znalazłem w tekście takiej informacji. Nie mogłem doszukać się stałych sieciowych dla Th_7Ru_3 . Nie wiadomo skąd wzięły się współrzędne położenia atomów w komórce elementarnej. Zebrane są w Dodatku D, ale bez zacytowanego źródła. Mogłyby zostać wyliczone, ale takiego stwierdzenia też nie znalazłem. Wymaga to wyjaśnienia tym bardziej, że Autorka rozprawy przy każdym związku podaje wartości promieni atomowych zaznaczając, że zostały wyznaczone samozgodnie(?), a czasem dodaje, że po procedurze optymalizacji struktury. Jak przebiegała ta optymalizacja struktury? Czy stałe sieciowe i położenia atomów były optymalizowane?

Niejasna jest dla mnie dokładność całkowania w przestrzeni $\mathbf{k}$ po strefie Brillouina (BZ). Podział BZ jest zawsze taki sam (8;8;12), ale do całkowania po nieredukowalnej części BZ stosuje się różne ilości punktów: 768, 240, 432. Wydaje się, że to całkowita ilość punktów w BZ wynosi 768, bo to wynika z podziału $8 \times 8 \times 12 = 768$, a liczba punktów w jej nieredukowalnej części powinna być mniejsza i taka sama dla wszystkich badanych nadprzewodników, gdyż wynika ona z symetrii związków, a wszystkie mają symetrię $P6_3mc$.

Opis rezultatów obliczeń struktury elektronowej zaczyna się od Th_7Fe_3 . Autorka rozprawy zapoznaje nas ze strukturą pasmową związku wyliczoną bez i z uwzględnieniem ASOC. Szczególnie użyteczne są wykresy pasm w bezpośrednim sąsiedztwie poziomu Fermiego. Widzimy jak różne jest działanie ASOC: nie tylko rozszczepia pasma, ale też przesuwa w inny zakres energii wiązania. Energia rozszczepienia w zależności od kierunku symetrii wynosi od ok. 40 do 100 meV. Widać, że trzy pasma przecinają poziom Fermiego, a z wykresów gęstości stanów (DOS) wynika, że największy wkład (podobny co do wartości) mają elektrony $\text{Fe-}3d$ i $\text{Th-}6d$. Wydaje się, że wartości liczbowe $\text{DOS}(E_F)$ liczone na f.u. i komórkę są odwrotnie przyporządkowane, bo dwie f.u. tworzą komórkę elementarną i to DOS liczony na komórkę powinien być większy od liczonego na f.u.. Wyliczony z $\text{DOS}(E_F)$ parametr sprzężenia elektron-fonon λ wynosi 0.34, co lokuje ten związek jako nadprzewodnik o słabym sprzężeniu. Wyznaczono wkłady do powierzchni Fermiego pochodzące od dwóch z trzech pasm przecinających poziom Fermiego. Chociaż topologia tych płatów jest bardzo skomplikowana, to widać różnicę jaką wprowadza ASOC.

Podobny zestaw wielkości fizycznych wyznaczono dla Th_7Co_3 . Jest to o tyle interesujący przypadek, że tylko jedno pasmo przecina poziom Fermiego, a jego płaski przebieg daje bardzo duży wkład do $\text{DOS}(E_F)$. Rozszczepienie spowodowane ASOC jest

podobne jak w wcześniejszym przypadku Th_7Fe_3 i wynosi od ok. 30 do 100 meV. Pasma walencyjne jest wyraźnie podzielone na trzy części. W podpaśmie leżącym w pobliżu energii Fermiego największy wkład mają elektrony typu $\text{Th-}6d$ i $\text{Co-}3d$, jednak decydujący (2x większy) mają wkład elektrony od toru, gdyż pasmo $\text{Co-}3d$ w stosunku $\text{Fe-}3d$ jest bardziej wypełnione i przesunięte w kierunku większych energii wiązania. Wartości γ z ciepła właściwego i $\text{DOS}(E_F)$ są podobne jak we wcześniej omawianym przypadku i dlatego Th_7Co_3 również kwalifikuje się do słabo sprzężonych nadprzewodników.

Przedstawiona w rozprawie struktura pasmowa Th_7Ni_3 pokazuje, że trzy zdegenerowane pasma przecinają poziom Fermiego. Podobnie jak w obu wcześniejszych przypadkach widać mały wpływ ASOC w kierunku osi c , co jest charakterystyczne dla rozpatrywanych układów niecentrosymetrycznych o symetrii $P6_3mc$. W tym przypadku rozszczepienie jest generalnie małe, około 3x mniejsze niż w omawianych wcześniej przypadkach. Współczynnik Sommerfelda uzyskany z pomiarów ciepła właściwego jest podobny jak dla związków z żelazem i kobaltem, natomiast $\text{DOS}(E_F)$ ma niższą wartość. W tym przypadku pasmo $\text{Ni-}3d$ jest jeszcze bardziej wypełnione i przesunięte w kierunku dna pasma walencyjnego, a konsekwencją tego jest mniejsza wartość $\text{DOS}(E_F)$ 'u jako całość i mniejsza rola elektronów $\text{Ni-}3d$. Przy takich relacjach γ_{exp} i γ_{th} należy spodziewać się większej wartości parametru $\lambda_{\text{el-ph}}$ niż wcześniej, ale wciąż jesteśmy w reżimie słabego sprzężenia. Otrzymane powierzchnie Fermiego mają bardzo skomplikowany charakter, ale generalnie prowadzą do podobnych wniosków jak dla układów z Fe i Co.

Kolejne dwa nadprzewodniki, to związki Th i metali przejściowych $4d$: rodu i rutenu. Z przedstawionych wyników dla Th_7Rh_3 , w przybliżeniu *scalar relativistic*, widać, że cztery zdegenerowane pasma przecinają poziom Fermiego. Dodanie ASOC powoduje istotne zmiany w strukturze pasmowej, charakterystyczne dla układów niecentrosymetrycznych. Pasma nie tylko ulegają rozszczepieniu, ale przesunięciu w kierunku innych energii. Wydawałoby się, że układ z Rh powinien być podobny do tego z Ni, ale wartości rozszczepienia są bliższe wynikom otrzymanym dla Th_7Fe_3 i Th_7Co_3 . Podobnie jak w przypadku związku z Fe, w przypadku Rh wkłady od elektronów $\text{Th-}6d$ i $\text{Rh-}4d$ są porównywalne. Wartości $\text{DOS}(E_F)$ lokują ten nadprzewodnik w kategorii materiałów o słabym sprzężeniu elektron-fonon. Wypełnienie metalicznego pasma $\text{Ru-}4d$ wskazywałoby na podobieństwo Th_7Ru_3 do Th_7Fe_3 . Liczba pasm przecinających poziom Fermiego jest taka sama. Jednak Działanie ASOC jest znacznie słabsze. Pod tym względem układ jest bardziej podobny do niklowego. Wkład elektronów $\text{Ru-}4d$ do całkowitego $\text{DOS}(E_F)$ jest znacznie

większy niż od elektronów $\text{Th-}6d$. Podobnie jak we wcześniejszych przypadkach sprzężenie elektron-fonon jest małe, $\lambda_{\text{el-ph}}=0.38$.

Rozdział 6 zawiera wyniki uzyskane metodą FP-LAPW. Autorka rozprawy związek po związku omawia wyniki otrzymane przy pomocy kodu *Elk* i porównuje je z wynikami dla kodu *LmtART* z rozdziału 5. Wnioski są jednoznaczne w kwestii struktury elektronowej: obie metody dają zgodne wyniki, co nie jest rzeczą dziwną, gdyż u podstaw obu metod leży DFT. Zdecydowanie lepsze wydaje się oprogramowanie do analizy powierzchni Fermiego, gdyż pozwala przedstawić poszczególne płaty na oddzielnych rysunkach. W tej części rozprawy dochodzą dwa dodatkowe nadprzewodniki, Th_7Os_3 i Th_7Ir_3 , które nie były wcześniej policzone metodą FP LMTO. Z przedstawionych wyników można wywnioskować, że nadprzewodniki te, podobnie jak te wcześniej omawiane, należą do materiałów o słabym sprzężeniu elektron-fonon oraz, że ASOC rozszczepia pasma na podobnym poziomie jak w przypadku Th_7Ni_3 . I ostatnie pytanie z mojej strony dotyczące obliczeń kodem *Elk*: dlaczego do wyznaczenia współczynnika Sommerfelda γ_{th} pominięto DOS z obszarów międzywęzłowych? W przypadku kodu *LmtART* w ogóle nie wspomina się obszarze międzywęzłowym, który powinien być większy, gdyż przyjęte w obliczeniach wartości promieni *muffin-tin* są mniejsze niż w *Elk*'u.

Podsumowując, rozprawa doktorska mgr Mane Sahakyan dotyczyła bardzo ciekawej grupy nadprzewodników o strukturze niecentrosymetrycznej. Bardzo rozsądnie wybrano obiekty badań, zwłaszcza dla osoby, która dopiero rozpoczyna badania oparte o metody obliczeniowe *ab-initio*. Są to materiały o słabo skorelowanych elektronach, w silnie skorelowanych układach pojawiają się elektrony typu *f*, a te znacznie komplikują obliczenia. Zebrane doświadczenia pozwolą w przyszłości Autorce rozprawy rozszerzyć badania również na te przypadki bardziej skomplikowane. Podczas redakcji pracy Doktorantka nie ustrzegła się błędów redakcyjnych, tzw. literówek, ale tymi nie należy się przejmować, gdyż one nie zmieniają obrazu całości rozprawy. Pytania, które postawiłem związane były z niedociągnięciami, które też bym zaliczył do kategorii redaktorskich. Często to co autorowi wydaje się oczywiste, dla czytelnika już takim nie jest. Uzyskane wyniki są wartościowe i z czasem będą cytowane w miarę jak będą rozwijać się badania nad nadprzewodnikami niecentrosymetrycznymi.

Biorąc pod uwagę wszystkie powyższe argumenty, uważam, że przedstawiona mi do recenzji praca spełnia warunki stawiane przez Ustawę o Stopniach i Tytule Naukowym i wnioskuję o dopuszczenie Doktorantki do publicznej obrony rozprawy.

