

Prof. dr hab. Tadeusz Domański
Katedra Fizyki Teoretycznej,
Instytut Fizyki UMCS,
20-031 Lublin

Lublin, 23 lipca 2021 r.

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr Kamili Agnieszki Krok
z tytułem „**Analiza stanu nadprzewodzącego poza
standardowym schematem Eliashberga**”

Przedłożona praca doktorska opisuje właściwości termodynamiczne wybranych związków, w których realizuje się nadprzewodnictwo pochodzące z mechanizmu fononowego. Posłużono się w tym celu formalizmem Eliashberga, który jest adekwatnym narzędziem do analizy dowolnie silnego sprzężenia elektronów przewodnictwa z drganiami sieci krystalicznej w obecności korelacji elektronowych zaindukowanych odpychaniem kulombowskim. Przeprowadzona realistyczna analiza dotyczy związków odkrytych w okresie ostatnich kilku lub kilkunastu lat. W szczególności Doktorantka podjęła próbę uwzględnienia efektów anizotropowych (przez zależność równań Eliashberga od kwazipędu) oraz wyjścia poza przybliżenie Migdała (uwzględniając wpływ dynamicznych poprawek wierzchołkowych). Są to bardzo ważne aspekty, zwłaszcza w układach fizycznych o zredukowanej wymiarowości.

Rozprawa doktorska została przygotowana w Katedrze Fizyki Teoretycznej na Wydziale Nauk Ścisłych, Przyrodniczych i Technicznych Uniwersytetu im. Jana Długosza w Częstochowie. Promotorem rozprawy jest dr hab. Radosław Szczęśniak, prof. Uniw. im. J. Długosza w Częstochowie. Funkcję promotora pomocniczego pełniła dr inż. Ewa Drzazga-Szczeniak. Na zasadniczą treść rozprawy składają się cztery rozdziały oraz streszczenie, wstęp, podsumowanie, bibliografia oraz spis rysunków i tabel. Poniżej przedstawię przegląd ważniejszych wyników uzyskanych przez magister Kamilę A. Krok.

W pierwszym rozdziale wyprowadzono podstawowe elementy schematu Eliashberga do analizy układu elektronowego sprzężonego z fononami modelowanego hamiltonianem Fröhlicha. Wychodząc z równań ruchu dla elektronowej funkcji Greena (w cząstkowo-dziurowej reprezentacji Nambu) wyprowadzono równanie Dysona (1.20) przybliżając dwucząstkowy propagator $M_{\mathbf{k}}(i\omega_n)$ splotem jednocząstkowego propagatora elektronowego i fononowego. Na tej podstawie wyrażono postać efektywnej funkcji Greena poprzez zestaw nieliniowych równań na parametr porządku $\Delta_{\mathbf{k}}(i\omega_n)$, czynnik renormalizacyjny $Z_{\mathbf{k}}(i\omega_n)$

i funkcję przesunięcia $\chi_k(i\omega_n)$. W podrozdziale 1.2 zestaw równań Eliashberga uproszczono dla przypadku półzapełnionego pasma (pomijając funkcję przesunięcia), bazując na założeniu izotropowości układu. W takich warunkach sumowanie po kwazipędach może być zastąpione całkowaniem po gęstości stanów. W rezultacie uzyskuje się wówczas zestaw równań (1.44) i (1.45) sprzężonych poprzez funkcję $\alpha^2F(\omega)$, którą należy dookreślić z obliczeń *ab initio* lub dopasować do pomiarów przewodnictwa spektroskopii tunelowania. Dodatkowo należy oszacować również pseudopotencjał kulombowski.

Jako przykład praktycznego zastosowania izotropowych równań Eliashberga Doktorantka zbadała właściwości stanu nadprzewodzącego trzech różnych związków: BaGe_3 , Cr_3RhN oraz HfH_2 . W pierwszym przypadku przejście do stanu nadprzewodzącego realizuje się w temperaturze około 4 K, zaś pod ciśnieniem temperatura przejścia fazowego wzrasta do 6,5 K. Wartość sprzężenia elektronowo-fonowego ($\lambda \approx 0,73$) jest w zakresie pośrednim między granicą BCS-owską i przypadkiem silnego sprzężenia. Wartość pseudopotencjału kulombowskiego $\mu^* \approx 0,122$ oszacowano z dopasowania do empirycznej temperatury krytycznej. Doktorantka rozwiązała samozgodnie zestaw równań Eliashberga dla 1100 dyskretnych częstości Matsubary, wyznaczając temperaturową zależność parametru porządku i funkcji renormalizacyjnej. Wyniki dla trzech struktur związku BaGe_3 przedstawiono na rysunku 1.2. Wyznaczyła następnie temperaturową zależność pola krytycznego $H_c(T)$, różnicę energii swobodnej między stanem nadprzewodzącym i normalnym oraz charakterystyczny przebieg ciepła właściwego. Na podstawie przedłużenia analitycznego wyznaczyła też temperaturową zależność rzeczywistej i urojonej części parametru porządku. Wyniki pokazane na rysunku 1.5 wskazują, że w zakresie energetycznym poniżej 8 meV część urojona jest zanedbywalnie mała natomiast przy wyższych energiach (w zakresie 8-30 meV) i temperaturach 2-3 K pojawia się znacząca wartość urojonej części. Doktorantka zinterpretowała ten efekt jako przejaw skończonego czasu życia par Coopera. Nasuwa mi się w tym kontekście pytanie, czy relacja Kramersa-Kröniga (wiążąca obie składowe parametru prądu) jest tutaj poprawnie zachowana.

Kolejnym zbadanym przez Doktorantkę związkiem był Cr_3RhN charakteryzujący się temperaturą krytyczną około 17 K. Fakt ten wynika częściowo z dużej gęstości stanów elektronowych w otoczeniu energii Fermiego i częściowo z silnego sprzężenia elektronowo-fononowego ($\lambda \approx 1,03$). Obliczenia numeryczne przeprowadzono dla trzech wartości pseudopotencjału kulombowskiego $\mu^* = 0,1, 0,2$ oraz $0,3$. Wyniki wskazały znaczną (około dwukrotną) renormalizację funkcji falowej, tzn. wzrost masy efektywnej. Wpływ silnego sprzężenia elektronowo-fononowego stwierdzono również w charakterystykach termodynamicznych stanu nadprzewodzącego, które odbiegały od przewidywań teorii BCS stosowalnej w granicy słabego sprzężenia. Wskazuje to na istotną rolę efektów retardacyjnych w badanym związku.

Trzecim związkiem zbadanym w ramach izotropowego podejścia Eliashberga był wysokociśnieniowy hipotetyczny stan nadprzewodzący HfH_2 . W ostatnich latach wodór

oraz jego związki chemiczne pod dużym ciśnieniem stanowią przedmiot dużego zainteresowania ze względu na rekordowo wysokie temperatury przejścia w stan nadprzewodzący (w zakresie zbliżonym do temperatury pokojowej). Doktoranta przeprowadziło analizę właściwości dwóch różnych struktur krystalograficznych HfH_2 , przyjmując wartość sprzężenia elektronowo-fononowego $\lambda = 0,643$ oraz $0,871$ i pseudopotencjału kulombowskiego $\mu^* = 0,1$ z oszacowań metodą funkcjonału gęstości opisanych w referencji [7]. Niezbyt silne sprzężenie elektronowo-fononowe implikuje dość niskie wartości przewidywanej temperatury krytycznej, odpowiednio 8 K oraz 13 K dla poszczególnych struktur krystalograficznych. Zgodnie z oczekiwaniami nie zauważono istotnych efektów retardacyjnych. Z powodu braku danych doświadczalnych dla badanego przez Doktorantkę związku wodorowego nie można było niestety zweryfikować uzyskanych przewidywań teoretycznych.

Drugi rozdział przedstawia analizę stanu nadprzewodzącego w układach fizycznych, dla których sprzężenie elektronów z fononami w kanale diagonalnym różni się od wartości sprzężenia pozadiagonalnego (w reprezentacji Nambu). Doktoranta wyjaśniła, że tego rodzaju sytuacja występuje np. w obecności spinowych fluktuacji. Stan nadprzewodzący zależy wówczas od relacji sprzężenia diagonalnego (odpowiedzialnego za efektywną masę elektronów) względem pozadiagonalnego sprzężenia (odpowiedzialnego za pojawienie się parametru porządku). W ramach formalizmu Eliashberga zbadano termodynamiczne właściwości elektronów poruszających się w dwuwymiarowej sieci kwadratowej, uwzględniając dodatkowo wpływ anizotropii układu. W funkcji spektralnej $\alpha^2 F(\mathbf{k}, \mathbf{k}'; \omega)$ oprócz składnika izotropowego wprowadzono też składnik zależny od kwazipędu w postaci separowalnej, tzn. w postaci iloczynu czynników zależnych od \mathbf{k} i \mathbf{k}' . Ze względu na trudności obliczeniowe zastosowano statyczne przybliżenie równań Eliashberga, zaniebując zależność od częstości ω (podrozdział 2.2). Doktoranta rozwiązała numerycznie układ statycznych równań dyskretyzując pierwszą strefę Brillouina sieci kwadratowej na 500×500 punktów. Wyniki przedstawiono dla dwóch reprezentatywnych wartości parametru tzw. *niezbalansowania*. Między innymi, stwierdzono niemonotoniczną zależność uśrednionego parametru porządku $\langle \Delta \rangle$ od koncentracji elektronów $\langle n \rangle$ (rys. 2.3a). Doktoranta przedstawiła kwazipędową zależność $\Delta_{\mathbf{k}}$ dla kilku wybranych wartości domieszkowania $\langle n \rangle$. Z przedstawionej zależności widać wiodący wkład składnika izotropowego, na którego tle pojawia się korekta anizotropowa o amplitudzie zależnej od stopnia domieszkowania. Wykreślono również temperaturową zależność uśrednionych wielkości (rys. 2.7), m.in. wskazując na ilościową różnicę $\langle \Delta \rangle$ od przewidywań teorii BCS. Statyczny wariant podejścia Eliashberga wydaje mi się poważnym mankamentem, gdyż zjawiska retardacyjne są w ten sposób pomijane. Na pewno anizotropia ma w rzeczywistych układach elektronów na sieciach istotne znaczenie, zwłaszcza w pobliżu przypadku półzapełnionego pasma (gdzie efektywna masa nośników zmienia się z elektronowej na dziurową). Uwzględnienie tego rodzaju efektów w ramach formalizmu Eliashberga jest niewątpliwie cenne.

W trzecim rozdziale podjęto próbę samozgodnego rozwiązania równań Eliashberga dla elektronów na sieci kwadratowej (z uwzględnieniem przeskoku do najbliższych i kolejnych sąsiednich węzłów) zarówno względem kwazipędowej zależności jak też względem dyskretnej częstości Matsubary. Doktorantka skoncentrowała się na przypadku półzapełnionego pasma, zanedbując wpływ przesunięcia energetycznego $\chi_{\mathbf{k}} \approx 0$. Obliczenia numeryczne przeprowadziła dyskretyzując pierwszą strefę Brillouina na 200×200 punktów i uwzględniając 200 częstości Matsubary. Rozwiązanie 8 milionów równań nieliniowych przeprowadziła numerycznie, wykorzystując niezmienniczość układu na symetrię. Wstępne oszacowania dla funkcji Eliashberga $\alpha^2 F(\mathbf{k}, \mathbf{k}'; \omega)$ uśrednionej po powierzchni Fermiego omówiła w podrozdziałach 3.2 (w oparciu o analityczną relację Allena-Dynesa z pominięciem pseudopotencjału kulombowskiego) oraz 3.3 (badając niezbalansowany stan nadprzewodzący). Zasadnicze wyniki samozgodnego rozwiązania są przedstawione w podrozdziale 3.4. Doktorantka stwierdziła, że stan nadprzewodzący realizuje się w zakresie parametru niezbalansowania $\gamma \leq 0,42$ (rys. 3.4a), co wyklucza możliwość występowania zbalansowanej fazy nadprzewodzącej. Dla czterech wartości parametru niezbalansowania wykreśliła kwazipędową zależność czynnika renormalizacyjnego $Z_{\mathbf{k}}(i\omega_{n=1})$ oraz parametru porządku $\phi_{\mathbf{k}}(i\omega_{n=1})$. Silny wzrost tensora masy efektywnej względem parametru niezbalansowania został przez Doktorantkę zinterpretowany jako powód zaniku nadprzewodnictwa w pobliżu krytycznej wartości $\gamma_c = 0,42$. Wyznaczono też temperaturową zależność uśrednionego parametru porządku (rys. 3.6a), masy efektywnej (rys. 3.6b), pola krytycznego (rys. 3.7a) i ciepła właściwego (rys. 3.7b).

Od strony technicznej przeprowadzenie obliczeń było niewątpliwie poważnym wyzwaniem. Z fizycznego punktu widzenia na właściwości nadprzewodnictwa elektronów istotne znaczenie mają jednak tylko wartości $Z_{\mathbf{k}}(i\omega_n)$ oraz parametru porządku $\phi_{\mathbf{k}}(i\omega_n)$ w bliskim otoczeniu powierzchni Fermiego \mathbf{k}_F . Na podstawie wykresów przedstawionych w prawej kolumnie na rysunku 3.5 można zauważyć, że w pobliżu powierzchni Fermiego półzapełnionego pasma parametr porządku jest niemal stały $\phi_{\mathbf{k}_F}(i\omega_{n=1}) \approx const$. Parametr porządku (którego moduł można interpretować jako przerwę energetyczną widma kwazicząstkowego) jest tutaj praktycznie izotropowy. Jest to w sprzeczności z właściwościami nadprzewodników wysokotemperaturowych, których parametr porządku ma symetrię typu $\Delta_{\mathbf{k}} \sim \Delta(\cos k_x a - \cos k_y a)$ z punktami (albo łukami) nodalnymi. Nie sądzę więc, że oddziaływanie elektronowo-fononowe jest odpowiedzialne za mechanizm powstawania par i nadprzewodnictwo domieszkowanych tlenków miedzi. Nie wyklucza to oczywiście bezspornego wpływu fononów na obserwowane właściwości (np. efekt izotopowy) tych związków. Moim zdaniem, metoda opracowana przez Doktorantkę może być znacznie bardziej pożyteczną w odniesieniu do układów opisanych w reprezentacji położeniowej np. modelem Holsteina.

Czwarty rozdział pracy doktorskiej poświęcony jest uogólnieniu podejścia Eliashberga poza przybliżenie Migdała, które jest spełnione w granicy $\lambda \frac{\omega_D}{\epsilon_F} \ll 1$. Motywacją do wyjścia poza taki schemat są doniesienia o możliwości zaindukowania stanu nadprzewodzącego w dwuwarstwach azotku boru o strukturze krystalicznej typu plastrów miodu, dekorowanego atomami litu (Li-hBN), gdzie z powodu kwazi-dwuwymiarowości $\lambda \frac{\omega_D}{\epsilon_F} = 0,46$. Doktorantka wykorzystała wyrażenia uzyskane przez Jamesa Freericksa i współautorów [Phys. Rev. B **55**, 11651 (1997)] z dokładnością do czwartego rzędu względem stałej sprzężenia elektronowo-fononowego. W podrozdziale 4.1.3 przedstawiła wyniki analizy izotropowej wersji równań Eliashberga dla trzech przykładowych wartości pseudopotencjału kulombowskiego. Obliczenia numeryczne przeprowadzono dla 4000 częstości Matsubary, pomijając przesunięcie energetyczne $\chi_k(i\omega_n)$. Wartości temperatury krytycznej uzyskane dla $\mu^* = 0,1, 0,14$ oraz $0,2$ okazały się być poniżej 20 K, czyli znacznie niższe od przewidywań teorii Eliashberga w ramach przybliżenia adiabatycznego. Rolę efektów nieadiabatycznych zilustrowano również ładnie poprzez zależność $2\Delta(i\omega_{n=1})/k_B T_c$ względem pseudopotencjału kulombowskiego (rys. 4.3). Dokonując przedłużenia analitycznego Doktorantka wyznaczyła zespolony parametr porządku $\Delta(\omega + i0^+)$ i na tej podstawie wykreśliła efektywną gęstość kwazicząstkową (rys. 4.4). Wartość niskotemperaturowej przerwy energetycznej dla $\mu^* = 0.1$ wynosi około 4 meV, zaś dla silniej skorelowanych przypadków ulega zmniejszeniu (zgodnie z oczekiwaniami). W zakresie porównywalnym do wartości przerwy energetycznej parametr porządku ma zaniedbywalnie małą część urojoną, co świadczy o długo-żyjącym charakterze par Coopera. Pewne cechy rzeczywistej i urojonej części w zakresie wysokoenergetycznym (widoczne w dolnym panelu na rysunku 4.4) nie mają większego znaczenia fizycznego gdyż pary elektronowe istnieją tylko w wąskim przedziale wokół poziomu Fermiego, porównywalnym do przerwy energetycznej.

W podrozdziale 4.2 Doktorantka przedstawiła elementy schematu wyprowadzenia równań Eliashberga z dokładnością do czwartego rzędu względem sprzężenia elektron-fonon $g_{\mathbf{k},\mathbf{k}+\mathbf{q}}$. Nie jest klarowne czy ten formalizm różni się od wcześniej wykorzystanych wyrażeń (4.1-4.2) zapożyczonych z referencji [42] (oprócz izotropowości). Bardziej logicznym porządkiem byłoby w pierwszej kolejności wyprowadzenie wzorów, zaś dopiero potem dokonywanie obliczeń numerycznych na tej podstawie. Brakuje mi też systematycznej informacji o zastosowanych przybliżeniach przy wyznaczaniu dwuciałowej funkcji Greena $\langle\langle \psi_{\mathbf{k}-\mathbf{q}} \Phi_{\mathbf{q}} | \psi_{\mathbf{k}+\mathbf{q}'}^\dagger \phi_{\mathbf{q}'} \rangle\rangle$. Ostatni podrozdział 4.3 dyskutuje rolę poprawek wierzchołkowych jeszcze wyższego rzędu. We wzorach (4.34-4.40) pokazano oszacowania z dokładnością do $g_{\mathbf{k},\mathbf{k}+\mathbf{q}}^6$ dla stanu normalnego, czyli w zakresie temperatur $T \geq T_c$. Sugerowałbym zilustrowanie istoty zastosowanych przybliżeń za pomocą diagramów z konwencjonalnym oznaczeniem propagatorów elektronowych, fononowych i funkcji wierzchołkowych. Zarys rachunku diagramowego Doktorantka mogłaby przedstawić podczas publicznej obrony swojej pracy doktorskiej.

W podsumowaniu, magister Kamila A. Krok przeprowadziła systematyczną analizę termodynamicznych właściwości stanu nadprzewodzącego zaindukowanego sprzężeniem elektronowo-fonowym dla kilku wybranych związków odkrytych na przestrzeni ostatnich lat. Na podkreślenie zasługuje realistyczny dobór parametrów w oparciu o obliczenia metodą funkcjonału gęstości i właściwe dopasowanie pseudopotencjału kulombowskiego (tam, gdzie to było możliwe). Do teoretycznego opisu zastosowała podejście Eliashberga dające wgląd do efektów retardacyjnych zaindukowanych dowolnie silnym sprzężeniem oddziaływania elektronowo-fononowego (poza zakresem stosowalności średniopolowego scenariusza Bardeena, Coopera i Schrieffera). Doktorantka zbadała wpływ anizotropii układów elektronowych w modelu ciasnego wiązania, uwzględniając w równaniach Eliashberga zależność od kwazipędu. Rozpatrzyła także warunki realizacji niezbalansowanego stanu nadprzewodzącego w sytuacjach, gdzie wartość sprzężenia elektronowo-fonowego w kanałach diagonalnych różni się od sprzężenia pozadiagonalnego (w cząstkowo-dziurowej reprezentacji Nambu). Za cenne osiągnięcie uważam uwzględnienie efektów nieadiabaticznych poprzez dynamiczne poprawki wierzchołkowe. Na przykładzie dwuwarstwy Li-hBN Doktorantka wykazała, że standardowe podejście Eliashberga przeszacowuje zakres występowania stanu nadprzewodzącego.

Praca doktorska została przygotowana bardzo starannie i napisana klarownym językiem. Zauważyłem niewiele literówek lub drobnych potknięć edytorskich, na przykład: *Elishberga* (strona 11), *pominięcie twierdzenie Migdala* (strona 13), *Eliashbega* (strona 22), *podrozdziale* (strona 38), *ropatrywany* (strona 54), *fukncja* (strona 54), *znormalzowanej* (strona 57), *nie branie* (strona 58), *samuzgodnionych* (strona 80), *Eliashnerga*, *wierzchołkowych* oraz *deprujących* (strona 85). Z innych uwag do strony edytorskiej: nie wyjaśniono znaczenia indeksów i, j we wzorze (1.48). Przypuszczalnie znakują one energie własne wyznaczone metodą DFT. Jako uwagę krytyczną chciałbym wskazać posługiwanie się określeniem „dotowanie” w rozdziale drugim. Może Doktorantka miała na myśli formę dotowania/dofinansowania swoich badań, przypuszczalnie chodziło tu jednak o domieszkowanie (ang. *doping*) elektronami lub dziurami. Na stronie 53 sformułowanie $f_{\mathbf{k}}(i\omega_n = f_n(k_x, k_y))$ należy rozumieć $f_{\mathbf{k}}(i\omega_n = f_n(k_x, k_y))$ zawiera zbędne powtórzenie. Na stronie 67 nie podano objaśnienia symbolu A użytego we wzorach (4.1) i (4.2). Poza tym, zwykle używa się określenia *analityczne przedłużenie* zamiast *analitycznej kontynuacji*. Są to mało istotne niedociągnięcia, które nie wpływają na moją bardzo pozytywną opinię o wysokiej jakości strony edytorskiej.

Warto dodatkowo podkreślić, że Doktoranta jest współautorką sześciu artykułów opublikowanych w recenzowanych czasopismach powiązanych tematycznie z treścią przedłożonej rozprawy doktorskiej a także sześciu innych opublikowanych prac o zbliżonej tematyce. Uczestniczyła ponadto w opracowaniu trzech rozdziałów w monografiach, które dotyczą zagadnienia efektywnej masy elektronowej w wanadzie, charakterystyk związków wodorowych oraz diagnostyki nieliniowości w modelu regresji liniowej.

Uważam, że przedłożona rozprawa doktorska zawiera cenny opis właściwości termodynamicznych nadprzewodników typu fononowego. Praca spełnia wszystkie zwyczajowe i prawne wymagania do nadania stopnia doktora w dyscyplinie *nauki fizyczne*. Wnioskuje więc do Rady ds. Nadawania Stopni Naukowych i Stopni w Zakresie Sztuki Uniwersytetu Humanistyczno-Przyrodniczego im. J. Długosza w Częstochowie o dopuszczenie pani magister Kamili Agnieszki Krok do publicznej obrony oraz dalszych etapów Jej przewodu doktorskiego.

Jacek Domaniński

