

Prof. dr hab. Piotr Bogusławski

Wpłynęło dnia 04.12.2014 r.

L. dz. 83/WFT;MS/ISN/2014

Zat.

Recenzja dorobku habilitacyjnego dr inż. Macieja Łuszczka pt. "Obliczenia z zasad pierwszych struktury elektronowej wybranych związków nadprzewodzących z rodziny $\text{ReBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (Re – atom ziem rzadkich)"

Pan Maciej Łuszczek otrzymał tytuł magistra inżyniera na Wydziale Fizyki Technicznej i Matematyki Stosowanej Politechniki Gdańskiej w roku 1991, po czym podjął pracę na tym wydziale, gdzie obronił pracę doktorską w roku 1999, i gdzie pracuje do chwili obecnej.

Na rozprawę habilitacyjną składa się cykl 7 prac. Pan Łuszczek jest pierwszym autorem 5 z nich. Załączone oświadczenie jedynego współautora obu pozostałych prac jednoznacznie wskazuje na wiodącą rolę pana Łuszczka w publikacjach.

Autoreferat dr inż. Macieja Łuszczka liczy 29 stron. Przedstawia on w klarowny sposób zasadnicze informacje dotyczące badanych kryształów, oraz podsumowuje osiągnięcia wypracowane i przedstawione w rozprawie habilitacyjnej. Rodzina związków badanych w rozprawie, czyli $\text{ReBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-d}$ (gdzie Re oznacza ziemię rzadką. Często stosuje się oznaczenie Re123) należy do nadprzewodników wysokotemperaturowych, i jest intensywnie badana od roku 1987. Związki z tej rodziny charakteryzuje współistnienie nadprzewodnictwa i magnetyzmu. Mimo intensywnych badań doświadczalnych i teoretycznych, nie udało się stworzyć modelu nadprzewodnictwa wysokotemperaturowego. Wyjaśnienie natury stanu nadprzewodzącego i mechanizmu nadprzewodnictwa pozostaje więc wielkim wyzwaniem dla fizyki materii skondensowanej. W tej sytuacji nie możemy stwierdzić, które własności struktury elektronowej związków Re123 w fazy normalnej są istotne, i w jaki sposób wpływają one na zaistnienie i stabilność fazy nadprzewodzącej. Na podstawie dotychczasowej wiedzy spodziewamy się, że istotnymi elementami fizyki nadprzewodnictwa jest rola łańcuchów i płaszczyzn miedziowo-tlenowych, koncentracja swobodnych nośników i jej zależność od obecności defektów strukturalnych, czy też relacja nadprzewodnictwo-magnetyzm.

Przeprowadzone w rozprawie habilitacyjnej badania nie rzucają światła na mechanizm nadprzewodnictwa, lecz na własności fazy normalnej. W szczególności, analiza przeprowadzona przez dr Łuszczka objęła strukturę elektronową, czyli pasma energetyczne i rozkład gęstości ładunku, oraz strukturę magnetyczną ReBaCuO dla $\text{Re}=\text{Ce}, \text{Nd}, \text{Pr}, \text{Dy}, \text{Tb}$ i Gd . Obliczona została także struktura elektronowa klasycznego nadprzewodnika wysokotemperaturowego Y123, którą można traktować jako "punkt odniesienia". Celem badań było powiązanie struktury elektronowej ze strukturą krystaliczną, oraz wskazanie możliwych implikacji dla nadprzewodnictwa. Prace wchodzące w przedstawiony cykl są więc po części poświęcone defektom punktowym. Zbadane też zostały wpływ ciśnienia hydrostatycznego na własności badanych kryształów, oraz struktura elektronowa

hipotetycznych (czyli niewyhodowanych do tej pory) związków z tej rodziny. W badanych związkach $\text{ReBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-d}$ istotną rolę odgrywają punktowe defekty strukturalne. W szczególności luki na podsięci tlenowej decydują o własnościach przewodnictwa elektrycznego w fazie normalnej. Ze względu na niestabilność podsięci tlenowej można zmieniać zawartość tlenu w szerokim zakresie, $0 < d < 1$, co wywołuje zmianę struktury krystalicznej od tetragonalnej do rombowej. Drugim typem defektu jest tzw. defekt antystrukturalny (ang. antisite), czyli atom RE w pozycji Ba. Defekt ten działa jako donor, wpływa więc on na koncentrację swobodnych nośników, a także może prowadzić do pojawienia się dodatkowych międzywęzłowych atomów tlenu o charakterze akceptora.

Obliczenia struktury pasmowej wykonane w publikacjach wchodzących w skład cyklu mają za podstawę teorię funkcjonału gęstości w przybliżeniu GGA (Generalized Gradient Approximation), co jest powszechnie stosowaną metodą. W autoreferacie przedstawione są podstawowe pojęcia teoretyczne tej metody, a także omówione są zarówno zastosowana metoda pseudopotencjału i najważniejsze szczegóły techniczne obliczeń. Same obliczenia wykonane są przy użyciu komercyjnych pakietów numerycznych. Część metodologiczna pracy jest więc standardowa, i nie zawiera żadnych nowości. (Oczywiście, nie jest to słabością rozprawy, nie jest ona bowiem poświęcona metodologii.)

W rozprawie pan Łuszczek słusznie wskazuje, że rozszerzenie metody GGA o tzw. poprawki +U prowadzi do lepszej zgodności z doświadczeniem w wielu przypadkach. Habilitant korzysta z tego podejścia w pracach H4-H7, stosując poprawkę +U do orbitali 4f. Zauważyć jednak trzeba, że przedstawione w autoreferacie uzasadnienie wprowadzenia poprawki +U do obliczeń GGA nie jest prawidłowe: z powodów historycznych poprawka oznaczana jest jako "+U" w nawiązaniu do modelu Hubbarda, jednak prawdziwą przyczyną uzasadniającą wprowadzenia tej poprawki jest fakt nieprawidłowej zależności energii całkowitej układu od obsadzenia stanów (patrz Perdew, Phys. Rev. Lett. 49, 1691, 1982; Cococcioni, Phys. Rev. B71, 035105, 2005). Z tego powodu w ostatnim okresie poprawkę +U stosuje się nie tylko do orbitali d czy f, lecz także do innych atomów i innych orbitali, co prowadzi do znacznego polepszenia zgodności między obliczonymi wartościami np. przerwy energetycznej a doświadczeniem. W rozpatrywanej rodzinie Re_{123} poprawkę U należałoby stosować także do orbitali d(Cu) i p(O), o czym zresztą pan Łuszczek wspomniana w jednej z prac. Odpowiadałoby to wprowadzeniu trzech parametrów U zamiast jednego, przy czym trzeba zauważyć, iż nie znamy wartości tych parametrów, co komplikuje sytuację. Z drugiej jednak strony poprawny opis stanów elektronowych jest kluczowym problemem habilitacji. Wprowadzona poprawka U(RE) rozszczepia silnie stany 4f, co powoduje iż nie wnoszą one wkładu do stanów na powierzchni Fermiego. W rozpatrywanych związkach stany na powierzchni Fermiego zbudowane są z orbitali O i Cu, a co za tym idzie poprawki +U dla tych orbitali mogą istotny wpływ.

Przejdę teraz do omówienia wyników osiągniętych w rozprawie. **Prace H1 i H3** poświęcone są badaniom defektów antystrukturalnych, czyli jonów Pr zajmujących węzły Ba w Pr123. Celem było zbadanie wpływu tych defektów na strukturę elektronową w kontekście faktu, że Pr123 nie wykazuje nadprzewodnictwa w skali makroskopowej. W **pracy H1** zbadany został wpływ Pr:Ba na pasma $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$. Słabością tej pracy jest fakt, iż obliczenia zostały wykonane przy użyciu małej, 13-atomowej komórki elementarnej. W rezultacie, podstawienie Ba:Pr odpowiada zamianie *całej* płaszczyzny Ba na płaszczyznę Pr. Przybliżenie takie jest mało realistyczne, a więc i wnioski nie są dobrze uzasadnione. Dalej, w komórce elementarnej autorzy umieścili dwa defekty, Pr:Ba i Ba:Pr, i nie dokonali rozdzielenia ich wpływu na strukturę elektronową, czego należy żałować, gdyż badany problem jest istotny. Użyta w **pracy H3** superkomórka jest czterokrotnie większa, co zdecydowanie poprawia wiarygodność wyników. Przeprowadzona jest ciekawa analiza wpływu defektów na gęstość spinową i strukturę pasmową. Obliczone efekty są na tyle silne, iż istotnie wpływać one powinny na przewodnictwo elektryczne i własności nadprzewodzące.

Prace H2 i H5 przedstawiają obliczone struktury pasmowe dwóch hipotetycznych związków, mianowicie $\text{CeBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ i $\text{TbBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$. W pierwszej pracy pasma $\text{CeBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ porównane są z pasmami innych związków z tej rodziny, Y123, Nd1213 i Pr123, a wykazane podobieństwa są daleko idące. Sugeruje to zdaniem autorów, iż wyjaśnienie nadprzewodnictwa powinno uwzględniać istnienie defektów punktowych w realnych materiałach. W autoreferacie pan Łuszczek sugeruje istnienie zależności między rozszczepieniem spinowym pasm walencyjnych a odstępstwami od stechiometrii w rzeczywistych kryształach spowodowanej defektami podstawieniowymi. W moim odczuciu jednak są to dwa różne efekty, gdyż oddziaływanie spin-orbita nie powinno mieć wpływu na energię wiązań chemicznych, czy też na energię tworzenia defektów punktowych. Ciekawym wynikiem jest według mnie fakt, że spin, czyli moment magnetyczny, jonu RE nie wpływa znacząco na dyspersję pasm i gęstości stanów w okolicy energii Fermiego. Wiąże się to z silną lokalizacją przestrzenną orbitali 4f, uniemożliwiającą ich hybrydyzację ze stanami Cu i O. Drugim interesującym wynikiem jest podobieństwo struktur pasmowych rozpatrywanej rodziny. Podobieństwo to jednak nie prowadzi do podobnych własności nadprzewodzących, przeciwnie, niektóre z tych związków nie wykazują nadprzewodnictwa.

Praca H4 przedstawia wyniki obliczeń GGA+U dla Dy123, i porównanie struktur pasmowych Dy123 i Y123. Tak jak dla $\text{CeBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ i $\text{TbBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, i w tym przypadku obliczone struktury wykazują daleko idące podobieństwa. Podstawową różnicę między nimi powoduje moment magnetyczny $S=5 \mu_B$ Dy, indukujący rozszczepienie spinowe pasm w okolicach poziomu Fermiego. Natomiast nie jest dla mnie jasna przyczyna słabej lecz niezerowej polaryzacji spinowej otrzymanej dla Y123, który w zasadzie jest materiałem niemagnetycznym. Obliczone momenty są na tyle małe, iż ich "niezerowość" wynikać może z ograniczonej dokładności obliczeń GGA, i odczuwa się brak obliczeń *explicite* energii polaryzacji.

Praca H7 poświęcona jest strukturze pasmowej Gd123 i oddziaływaniom nadsubtelny w tym kryształach. Stanowi ona interesujące wyjście poza standardowe obliczenia GGA, a także – co jest bardzo istotne – umożliwia porównanie teorii z literaturowymi danymi doświadczalnymi. Otrzymana zgodność jest zadowalająca, i stanowi przekonujący dowód na to, iż GGA+U zapewnia poprawny obraz struktury elektronowej fazy normalnej.

Wpływ ciśnienia hydrostatycznego na strukturę elektronową Pr123 zanalizowany został w **pracy H6**. Podstawowym i ważnym efektem wywołanym przez ciśnienie hydrostatyczne jest obniżenie gęstości stanów na poziomie Fermiego i zwiększenie ich polaryzacji spinowej. Mniej przekonujące są wyniki dotyczące indukowanej ciśnieniem lokalizacji elektronów, co zresztą zauważa także autor. Należy tu wspomnieć, iż wzrost ciśnienia prowadzi do wzrostu przekrycia orbitali walencyjnych, wzrostu dyspersji pasm, a co za tym idzie, do wzrostu delokalizacji elektronów.

Podsumowując, rozprawę habilitacyjną pana Macieja Łuszczka stanowi cykl jednotematycznych publikacji poświęconych strukturze elektronowej materiałów Re123. W przedstawionej rozprawie autor przeprowadził analizę struktury pasmowej tych materiałów przy pomocy obliczeń z pierwszych zasad stosując przybliżenia GGA i GGA+U. Autor wykazał się dobrą znajomością i zrozumieniem stosowanych metod obliczeniowych. Wyniki uzyskane dla kryształów idealnych wykazały duże podobieństwa struktur pasmowych badanych związków, pokazały wpływ momentu magnetycznego jonów Re, i potwierdziły istotną rolę łańcuchów i płaszczyzn miedziowo-tlenowych. Rozpatrzony też został wpływ defektów punktowych oraz wpływ ciśnienia hydrostatycznego na strukturę elektronową, a w szczególności na stany w pobliżu energii Fermiego. Szereg z otrzymanych wyników pogłębia nasze zrozumienie fizyki i własności fazy normalnej związków Re123.

Dorobek dr Macieja Łuszczka uzyskany w ciągu 15 lat po doktoracie obejmuje 17 publikacji, cytowanych w sumie blisko 90 razy (55 bez autocytowań). Poza siedmioma pracami wchodzącymi w rozprawę habilitacyjną po uzyskaniu stopnia doktora pan Łuszczek opublikował jeszcze 6 prac. Nie jest to wysoka liczba, nawet biorąc pod uwagę fakt, iż autorem większości publikacji jest jedynie pan Łuszczek. Prace te są opublikowane w czasopiśmie o umiarkowanym IF. Indeks Hirscha pana Łuszczka wynosi 7. Dorobek publikacyjny uważam jednak za zadowalający.

Przed uzyskaniem stopnia doktora pan Łuszczek uczestniczył w 16 konferencjach. Po uzyskaniu stopnia doktora aktywność konferencyjna habilitanta ulega wyraźnemu osłabieniu, gdyż przedstawiał on swoje prace jedynie 5 razy. Podobnie niska jest aktywność w zdobywaniu funduszy na badania: pan Łuszczek był kierownikiem jednego tylko grantu, w 2001 r.

Działalność dydaktyczna pana Łuszczka obejmuje przede wszystkim wykłady i ćwiczenia na Politechnice Gdańskiej. Pan Łuszczek uczestniczył też w pracach organizacyjnych na Politechnice.

Podsumowując, uważam że dorobek dr Macieja Łuszczka spełnia ustawowe kryteria stawiane rozprawom habilitacyjnym. Popieram więc wniosek o nadanie panu dr Maciejowi Łuszczkowi stopnia naukowego doktora habilitowanego.



Piotr Bogusławski

Warszawa, 28.11.2014 r.

