



Wrocław, 22.06.2023

dr hab. inż. Maciej Winiarski

tel.: +48 71 3954 131, e-mail: m.winiarski@intibs.pl

Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych

im. Włodzimierza Trzebiatowskiego Polskiej Akademii Nauk

ul. Okólna 2, 50-422 Wrocław

**Recenzja rozprawy doktorskiej mgr inż. Kamila Skoczylasa pt.:**  
**„Analiza struktury elektronowo-fononowej oraz własności termodynamicznych**  
**wybranych nadprzewodników dwuwymiarowych”**

Dysertacja mgr inż. Kamila Skoczylasa pt. „Analiza struktury elektronowo-fononowej oraz własności termodynamicznych wybranych nadprzewodników dwuwymiarowych” została napisana na Uniwersytecie Humanistyczno-Przyrodniczym im. Jana Długosza w Częstochowie pod opieką dr. hab. inż. Artura Durajskiego (prof. Politechniki Częstochowskiej). Rozprawa ma typową dla prac doktorskich formę wstępu, rozdziałów przedstawiających zastosowane metody badawcze, opisu przedmiotu badań oraz kolejnych rozdziałów zawierających dyskusję wyników oraz podsumowanie. Całość dysertacji zajmuje 101 stron i została napisana z należytą dbałością o szczegóły edycyjne.

Rozdział pierwszy stanowi krótkie przedstawienie celu i motywacji do badań stanu nadprzewodzącego w dwuwymiarowych (2D) materiałach zbudowanych z grafenu i fosforenu. Należałoby rozważyć, czy pojawiające się w całej dysertacji określenie interkalacji jako domieszki jest słusznym zabiegiem. Arbitralne stwierdzenie, że praca opiera się na nierelatywistycznej mechanice kwantowej również wydaje się niefortunne ze względu na szerokie użycie metod teorii funkcjonału gęstości (DFT), które w standardowym podejściu są skalarnie relatywistyczne.

W rozdziale drugim w sposób szczegółowy przedstawiono metody obliczeniowe fizyki ciała stałego. Systematycznie prześledzono rozwój metod teoretycznych z zasad pierwszych (*ab initio*), co doprowadza do teorii funkcjonału gęstości oraz przybliżenia pseudopotencjału. Rozdział ten wydaje się być wystarczająco obszerny, a dokładny opis obliczeń DFT został zawarty w dalszej części pracy (rozdział IV).

**Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych Institute of Low Temperature and Structure Research**  
im. Włodzimierza Trzebiatowskiego Polskiej Akademii Nauk Polish Academy of Sciences

• ul. Okólna 2, 50-422 Wrocław | Poland • tel. +48 71 343 5021 • intibs@intibs.pl • www.intibs.pl

Wpłynęło 28.06.2023 S

Rozdział trzeci poświęcono stanowi nadprzewodzącemu. Przedstawiono własności fizyczne nadprzewodników oraz ich teoretyczny opis. Szczególnie ważny jest model fenomenologiczny w stali mikroskopowej, czyli teoria Bardeena-Coopera-Schrieffera (BCS), która jest jednym z największych osiągnięć fizyki teoretycznej. Przedstawiono również teorię Migdala-Eliashberga, pozwalającą na opis termodynamiki stanu nadprzewodzącego układów o silnym sprzężeniu elektron-fonon, co stanowiło kluczowy cel pracy naukowej Doktoranta. Rozdział trzeci jest bardzo obszerny, a dalszy opis zastosowania równań Eliashberga został zawarty w kolejnym rozdziale (rozdział IV).

Rozdział czwarty, zatytułowany „Schemat obranej metody badawczej”, rozpoczęto od opisu struktury i własności elektronowych materiałów 2D badanych w ramach pracy doktorskiej: grafenu i fosforenu (potknięciem wydaje się „wysoka nieprzezroczystość” grafenu). Następnie w sposób bardzo szczegółowy przedstawiono metodologię. Zaczęto od doboru odpowiednich pseudopotencjałów, po czym opisano szczegóły numeryczne obliczeń DFT oraz obliczeń perturbacyjnych (DFPT). Opisano relaksację strukturalną, obliczenia struktury elektronowej, obliczenia struktury elektronowo-fononowej oraz funkcji spektralnej Eliashberga. Doskonałym podsumowaniem tej części procesu obliczeniowego jest schemat blokowy przedstawiony na Rys. IV.3. Następnie dokładnie opisano formalizm równań Eliashberga ze szczególnym uwzględnieniem tzw. poprawek wierzchołkowych Migdala, które uważa się za istotne w przypadku materiałów 2D. Proces obliczeń własności termodynamicznych stanu nadprzewodzącego został podsumowany przy pomocy przydatnego diagramu blokowego na Rys. IV. 4. Całość rozdziałów wprowadzających robi na czytelniku wzorowe wrażenie. W moim odczuciu tak dopracowany opis zastosowanych metod wskazuje na świadomy i rzetelny charakter pracy naukowej Doktoranta.

W rozdziale piątym przedstawiono i przedyskutowano wyniki uzyskane dla stanu nadprzewodzącego indukującego się w układach na bazie grafenu. Szczególnie interesujące pod tym względem są dwuwarstwy grafenu interkalowane jonami metali I i II grupy układu okresowego pierwiastków (K, Ca, Rb, Sr) ze względu na wyznaczoną eksperymentalnie dla  $C_6CaC_6$  temperaturę krytyczną ( $T_c$ ) przekraczającą 11 K. Relaksacja strukturalna przeprowadzona przy pomocy obliczeń DFT pozwoliła na zaobserwowanie wpływu obecności jonów poszczególnych metali na zmianę odległości pomiędzy warstwami grafenu. Analiza struktur pasmowych i gęstości stanów elektronowych (DOS) wskazała na przesunięcie energii Fermiego w obszar pasm przewodnictwa (w porównaniu z idealnym grafenem). Wyznaczone gęstości stanów fononowych wraz z przebiegiem funkcji spektralnej Eliashberga i sprzężenia

elektron-fonon ( $\lambda$ ), kluczowe wielkości dla nadprzewodnictwa o konwencjonalnym parowaniu, pozwoliły na analizę porównawczą dla badanego zbioru materiałów. Dla  $C_6CaC_6$  zaobserwowano wyjątkowo duże wartości  $\lambda$  w przedziale niskich energii, co bezpośrednio wytłumaczyło fakt występowania w tym materiale relatywnie wyższej  $T_c$  w porównaniu z innymi badanymi układami. Dalsza analiza termodynamiki stanu nadprzewodzącego doprowadziła do ciekawych obserwacji. Z jednej strony efekty silnosprężeniowe i retardacyjne są ważne dla nadprzewodnictwa w takich układach, z drugiej strony wykazano bardzo dobrą zgodność otrzymanych  $T_c$  z przybliżeniem Allena-Dynesa. Poprawki wierzchołkowe miały w tym wypadku relatywnie mały wpływ na wielkości termodynamiczne stanu nadprzewodzącego. Otrzymana dla  $C_6CaC_6$   $T_c = 14$  K jest nieznacznie wyższa niż dane eksperymentalne. Interesującym jest również fakt, że analogiczne badania przeprowadzone dla monowarstw grafenu pokrytych jonami metali (K, Ca, Rb, Sr) zasugerowały brak nadprzewodnictwa w ich przypadku. Zatem nadprzewodnictwo w podwójnych warstwach grafenu jest zjawiskiem wyjątkowym i intrygującym.

W rozdziale piątym pewne kwestie warte byłyby dyskusji:

1. W opisie zbieżności numerycznej obliczeń DFT na str. 59 pojawiła się 'maksymalna gęstość ładunku na poziomie 240 Ry', co jest niejasne.
2. Umieszczenie sumy gęstości stanów w komórce obliczeniowej (integrated DOS) na Rys. V.3 wydaje się niefortunnym zabiegiem, który sugeruje, że układy złożone z jonów o mniejszej liczbie atomowej mają większą sumaryczną gęstość ładunkową (czy jest to artefakt związany z konstrukcją pseudopotencjałów?).
3. Warto też wspomnieć, że wartości energii całkowitej z obliczeń DFT na Rys. V 2 nie mają znaczenia fizycznego (zależą od wybranego pseudopotencjału) i nie powinno się ich dyskutować w sposób porównawczy. Takie krzywe najlepiej byłoby arbitralnie unormować (np. względem minimum) w ramach jednej skali na osi Y, co zdecydowanie poprawiłoby czytelność wykresu i ułatwiło dyskusję wyników.
4. Biorąc pod uwagę konfiguracje elektronowe atomów węgla i pierwiastków z I-II grupy układu okresowego, wyniki DOS przedstawione na Rys. V.14 są bardzo zastanawiające. Gęstości stanów takich materiałów powinny być zdominowane przez wkłady  $2p$  atomów węgla. Orbitale typu  $p$  w jonach metali I-II powinny być nieobsadzone.
5. Kluczowym problemem dla porównania wyników pomiędzy dwuwarstwami i monowarstwami jest zastosowanie różnych funkcjonałów korelacyjno-wymiennych

(GGA/LDA). W przypadku pochodnych energii całkowitej układu w funkcji zaburzenia należy spodziewać się bardzo znaczących różnic w wynikach. Czym podyktowana była decyzja o takiej poważnej zmianie metodologicznej?

6. W ramach modelowania termodynamiki stanu nadprzewodzącego warto byłoby przeprowadzić dodatkową dyskusję wpływu pseudopotencjału kulombowskiego  $\mu^*$  na ostateczne wyniki, ponieważ jest to arbitralny parametr. Można oczekiwać, że nieco wyższa wartość  $\mu^*$  obniżyłaby wynikowe  $T_c$ . Jakie wartości  $\mu^*$  stosuje się dla materiałów 2D o zbliżonych własnościach stanu nadprzewodzącego?

W rozdziale szóstym obiektem analogicznych badań została podwójna warstwa niebieskiego fosforenu interkalowana jonami wapnia ( $P_8CaP_8$ ). Ponieważ jest to czysto hipotetyczny materiał, dużo uwagi poświęcono badaniom jego struktury (możliwe ułożenia warstw). Ujemne mody fononowe zasugerowały niestabilność niektórych rozważanych konfiguracji. Interkalowany jonami wapnia fosforen wykazał przesunięcie energii Fermiego w region pasm przewodnictwa. Funkcję spektralną Eliashberga i sprzężenie elektron-fonon przeanalizowano dla dwóch stabilnych strukturalnie układów. Założono brak silnego parowania w badanych materiałach. Dalsze obliczenia w ramach formalizmu równań Eliashberga doprowadziły do oszacowania  $T_c$  dla  $P_8CaP_8$  powyżej 11 K, a więc wyniku zbliżonego do wyznaczonego wcześniej dla  $C_6CaC_6$ . Pomimo braku dostępnej literatury eksperymentalnej nadprzewodnictwo w interkalowanym fosforenie wydaje się interesującym tematem do dalszych badań.

W rozdziale szóstym pewne kwestie warte byłyby dyskusji:

1. Biorąc pod uwagę znaczące różnice w strukturze krystalicznej i elektronowej pomiędzy grafenem i fosforenem, arbitralne ustalenie jonu wapnia jako najlepszego do indukcji nadprzewodnictwa wydaje się dyskusyjne.
2. Warto byłoby rozważyć interkalację w większym stopniu, podobnie do badań przedstawionych w G.Q. Huang et al., Appl. Phys. Lett. 106, 113107 (2015), co może prowadzić do znacznego wzrostu  $T_c$ . Czy gęstsze upakowanie jonów Ca prowadzi do niestabilności strukturalnej?
3. Wybrana wartość pseudopotencjału kulombowskiego dla  $P_8CaP_8$  jest relatywnie wysoka. W literaturze stosuje się raczej niższe wartości. Można zauważyć, że ta sama wartość  $\mu^*$  została zastosowana dla materiałów grafenowych, jednak trudno odnaleźć w dysertacji odpowiednią dyskusję porównawczą.

Uzyskanie przedstawionych w pracy doktorskiej wyników wymagało poznania i umiejętnego użycia wielu metod teoretycznych, co wskazuje na bogaty warsztat naukowy Doktoranta. O ile podstawowe obliczenia DFT są standardowym narzędziem, badania struktury fononowej dla silnie anizotropowych materiałów są już trudniejszym i kosztowniejszym obliczeniowo zadaniem. Warto również podkreślić, że kluczowe wyniki tej pracy, czyli modelowanie stanu nadprzewodzącego w ramach formalizmu Migdala-Eliashberga powstały przy wykorzystaniu własnego oprogramowania.

Badania przeprowadzone przez Doktoranta wpisują się w aktualny trend w środowisku naukowym związany z wieloletnim zainteresowaniem grafenem i fosforenem. Trzy z pięciu publikacji związanych z dysertacją ukazały się w znanych czasopismach o znaczącym wskaźniku wpływu, co sugeruje wysoki poziom naukowy przedstawionych wyników. Pierwsza praca z serii została zacytowana 26 razy (według Web of Science), co biorąc pod uwagę jej czysto teoretyczny charakter, jest bardzo dobrym wynikiem. W całkowitym dorobku naukowym doktoranta jest ponadto 7 publikacji na temat modelowania stanu nadprzewodzącego w innych materiałach. Warto również wspomnieć, że mgr inż. Kamil Skoczylas był dwukrotnie laureatem stypendium przyznawanego przez Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego.

W mojej ocenie praca doktorska mgr inż. Kamila Skoczylasa spełnia wszystkie ilościowe i jakościowe kryteria stawiane rozprawom doktorskim w dziedzinie nauk ścisłych i przyrodniczych w dyscyplinie nauk fizycznych. W związku z powyższym wnoszę o dopuszczenie pana mgr. inż. Kamila Skoczylasa do dalszych etapów przewodu doktorskiego.



dr hab. inż. Maciej Winiarski