



AGH

AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA IM. STANISŁAWA STASZICA W KRAKOWIE

DZIEDZINA NAUKI ŚCISŁE I PRZYRODNICZE

DYSCYPLINA NAUKI FIZYCZNE

ROZPRAWA DOKTORSKA

Badanie oddziaływania elektron-fonon i nadprzewodnictwa w
wybranych materiałach metodami ab initio

Autor: Gabriel Kuderowicz

Promotor rozprawy: Dr hab. inż. Bartłomiej Wiendlocha, prof. AGH

Praca wykonana: Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie,
Wydział Fizyki i Informatyki Stosowanej, Katedra Fizyki Materii Skondensowanej

Kraków, 2023

Oświadczenie autora rozprawy:

Oświadczam, świadomy odpowiedzialności karnej za poświadczenie nieprawdy, że niniejszą pracę doktorską wykonałem osobiście i samodzielnie i że nie korzystałem ze źródeł innych niż wymienione w pracy.

data, podpis autora

Oświadczenie promotora rozprawy:

Niniejsza rozprawa jest gotowa do oceny przez recenzentów.

data, podpis promotora rozprawy

Składam serdeczne podziękowania mojemu promotorowi, dr hab. inż. Bartłomiejowi Wiendłosze, za cierpliwość, wielokrotne dawanie drugiej szansy i przekazaną wiedzę.

Pragnę podziękować całemu zespołowi Katedry Fizyki Materii Skondensowanej za stworzenie przyjaznej atmosfery w miejscu pracy. Jestem szczególnie wdzięczny dr inż. Sylwii Gutowskiej za nieocenioną pomoc merytoryczną.

Dziękuję również mojej rodzinie za zrozumienie i wspieranie mnie od samego początku.

Badania przedstawione w tej pracy były częściowo finansowane z grantu Narodowego Centrum Nauki 2017/26/E/ST3/00119 oraz przez alokację czasu obliczeniowego w infrastrukturze PL-Grid (ACK Cyfronet AGH) w ramach grantów obliczeniowych PLG/2020/013509, PLG/2021/014815, PLG/2022/015620, PLG/2023/016451.

Spis treści

Wstęp	1
Wykaz oznaczeń	3
I Wprowadzenie teoretyczne	4
1 Teoria funkcjonału gęstości	5
1.1 Równanie Schrödingera	5
1.2 Twierdzenia Hohenberga-Kohna	6
1.3 Równania Kohna-Shama	7
1.4 Funkcjonały wymiennie-korelacyjne	9
1.5 Uogólnienie na układy magnetyczne	10
1.6 Poprawki relatywistyczne	10
2 Obliczenia struktury elektronowej	14
2.1 Twierdzenie Blocha	14
2.2 Metoda LAPW	16
2.3 Metoda pseudopotencjału	17
2.4 Przygotowanie obliczeń	18
3 Drgania sieci krystalicznej	20
3.1 Fonony	20
3.2 Perturbacyjna teoria funkcjonału gęstości	23
3.3 Macierz dynamiczna a oddziaływanie elektron-fonon	25
4 Nadprzewodnictwo	27
4.1 Teoria BCS	27
4.2 Obliczanie oddziaływania elektron-fonon	31
4.3 Obliczanie temperatury krytycznej	35
4.4 DFT dla nadprzewodników	36
II Wyniki obliczeń	40
5 Nadprzewodnictwo w MgPd₂Sb i LiGa₂Ir o umiarkowanej sile sprzężenia	41

5.1	Wyniki eksperymentalne	43
5.2	Szczegóły obliczeniowe	45
5.3	Struktura elektronowa	48
5.4	Struktura fononowa i oddziaływanie elektron-fonon	50
5.5	Wpływ ciśnienia i własności mechaniczne	55
6	Nadprzewodnictwo z niestabilnością fononową w serii LiPd_2X, $\text{X} = (\text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn})$	59
6.1	Szczegóły eksperymentalne i obliczeniowe	60
6.2	Wyniki eksperymentalne	61
6.3	Struktura elektronowa	63
6.4	Fonony i oddziaływanie elektron-fonon	66
6.5	Ekstrapolacja funkcji Eliashberga LiPd_2Ge i LiPd_2Sn	69
6.6	Badanie przyczyny powstania miękkiego modu w LiPd_2Ge	72
6.6.1	Usztywniona struktura w $p=10$ GPa	73
6.6.2	Nesting powierzchni Fermiego	74
6.6.3	Próbkowanie powierzchni energii potencjalnej	76
6.6.4	Dystorsja tetragonalna i struktura modulowana	78
6.6.5	Podsumowanie	81
7	Silnie sprzężony ScAu_2Al	82
7.1	Wyniki eksperymentalne	83
7.2	Szczegóły obliczeniowe	85
7.3	Struktura elektronowa	87
7.4	Fonony i nesting	90
7.5	Oddziaływanie elektron-fonon	94
7.6	Nadprzewodnictwo	96
7.7	Nadprzewodnictwo z SCDFE	97
7.7.1	Bez uwzględnienia fluktuacji spinowych	98
7.7.2	Wpływ fluktuacji spinowych	100
7.8	Podsumowanie	102
8	Rezonansowo domieszkowane $\text{Pb}_{1-x}\text{Tl}_x\text{Te}$ i $\text{Sn}_{1-x}\text{In}_x\text{Te}$	103
8.1	Domieszki rezonansowe	107
8.2	Problem wyboru funkcjonału wymiennie-korelacyjnego	111
8.2.1	Struktura pasmowa	111
8.2.2	Termosiła SnTe	115
8.2.3	Struktura fononowa	115
8.3	Własności elektronowo-fononowe układów domieszkowanych	118
8.3.1	DFPT w superkomórce 64-atomowej	123
8.4	Dystorsja romboedryczna	127
8.5	Podsumowanie	129

Podsumowanie rozprawy	132
III Dodatki	135
A Metoda zimnego rozmycia	136
B Generowanie pseudopotencjałów LDA-1/2	137
C Obliczenia transportowe	139
D Metoda KKR-CPA	140
Dorobek naukowy autora	141
Bibliografia	144

Wstęp

Nadprzewodnictwo jest jednym z najbardziej intrygujących zjawisk w fizyce materii skondensowanej. Objawia się tym, że wiele substancji schłodzonych poniżej pewnej krytycznej temperatury traci opór elektryczny i wypycha pole magnetyczne ze swojego wnętrza. Dzięki temu nadprzewodniki mają wiele ważnych zastosowań. Można je znaleźć na przykład w silnych magnesach do medycznych skanerów czy przewodach dostarczających energię elektryczną bez strat z powodu oporu. Stan nadprzewodzący powstaje w materiale na skutek subtelnego oddziaływania wielu cząstek i daje się wyjaśnić wyłącznie na gruncie mechaniki kwantowej. Ze względu na wielociałowy charakter, dokładne rozwiązanie takich problemów jest niemożliwe, jednak istnieją dobrze rozwinięte metody obliczeniowe pozwalające z powodzeniem przewidywać własności rzeczywistych materiałów. W ogólności nie wymagają one znajomości doświadczalnych parametrów materiału, poza samym składem chemicznym, dlatego nazywa się je metodami *ab initio* (z zasad pierwszych).

Jedną z takich metod, teoria funkcjonału gęstości (DFT, *density functional theory*) jest główną metodą, wykorzystywaną w tej pracy. Celem pracy jest wyznaczenie struktury elektronowej i fononowej badanych materiałów, wyznaczenie parametrów oddziaływania elektron-fonon, weryfikacja elektronowo-fononowego mechanizmu nadprzewodnictwa, zbadanie wpływu sprzężenia spin-orbita na w/w własności i dyskusja własności każdego z badanych materiałów. O wyborze układów zadecydowały ich interesujące własności oraz dobra współpraca z grupami doświadczalnymi prof. Tomasza Klimczuka z Politechniki Gdańskiej oraz prof. Roberta Cavy z Uniwersytetu w Princeton.

Pierwszą częścią rozprawy doktorskiej jest wstęp teoretyczny. W kolejnych rozdziałach przedstawiono teorię funkcjonału gęstości (DFT), metody obliczenia struktury elektronowej i fononowej oraz wprowadzenie do nadprzewodnictwa i oddziaływania elektron-fonon. Ostatni rozdział wstępu pokazuje teorię funkcjonału gęstości dla nadprzewodników (SCDFT). Natomiast w drugiej części rozprawy zawarte są wyniki obliczeń. Wyniki zawarte w tej pracy zostały uzyskane przy pomocy kodów obliczeniowych Quantum Espresso [1, 2], Wien2k [3, 4], VASP [5, 6], Superconducting-Toolkit [7], Phonopy [8, 9], BoltzTraP [10] i RCPA [11, 12].

Pierwsza grupa badanych układów należy do rodziny stopów Heuslera. Są one bardzo chętnie badane ze względu na wielką różnorodność własności fizycznych. W niniejszej pracy przedstawiono LiPd_2X ($\text{X}=\text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$), MgPd_2Sb , LiGa_2Ir i ScAu_2Al . W związkach z Li i Pd zaobserwowano zmiękzone mody fononowe w obliczonych relacjach dyspersji, które stają się urojone w niewielkim obszarze strefy Brillouina. Sugeruje to niestabilność strukturalną, jednak w pomiarach ciepła właściwego, oporu elektrycznego i podatności magnetycznej nie znaleziono śladów strukturalnej przemiany fazowej powyżej 1 K. W dodatku największe zmiękczenie wystąpiło w LiPd_2Ge i koreluje z najwyższą $T_c = 1.96$ K, zatem prawdopodobnie ta niestabilność sprzyja nadprzewodnictwu. ScAu_2Al charakteryzuje się najwyższą stałą sprzężenia elektron-fonon i temperaturą krytyczną $T_c = 5.12$ K spośród faz Heuslera. W nadprzewodzących fazach Heuslera dużą rolę odgrywa liczba elektronów walencyjnych na atom (VEC). W funkcji T_c od VEC można zaobserwować dwa obszary nadprzewodzące z maksimami w pobliżu $\text{VEC}=4$ i $\text{VEC}=7$. LiGa_2Ir posiada $\text{VEC}=4$, ScAu_2Al $\text{VEC}=7$ a LiPd_2X i MgPd_2Sb $\text{VEC}=6.75$, dlatego w badaniach doświadczalnych wybrano te związki jako obiecujących kandydatów na nadprzewodniki.

Drugą grupą badanych układów są rezonansowo domieszkowane półprzewodniki SnTe i PbTe. Materiały te są intensywnie badane od wielu dekad, ze względu na ich zastosowanie w dziedzinie termoelektryczności, ponieważ cechuje je wysoka termosila i przewodnictwo elektryczne, przy stosunkowo niskiej przewodności cieplnej. Są jednak równie ciekawym obiektem badań ze względu na występujące w nich nadprzewodnictwo, które pojawia się po dodaniu pewnych specyficznych domieszek, tworzących tak zwany stan rezonansowy. Są to In dla SnTe oraz Tl dla PbTe. Sam SnTe jest nadprzewodzący poniżej około 0.1 K. Już niewielka ilość domieszki In w $\text{Sn}_{1-x}\text{In}_x\text{Te}$ znacznie zwiększa T_c , które przekracza 4 K przy optymalnym domieszkowaniu. Samoistny PbTe nie nadprzewodzi, ale domieszka Tl w $\text{Pb}_{1-x}\text{Tl}_x\text{Te}$ sprzyja nadprzewodnictwu i pozwala osiągnąć T_c około 1.5 K. Jednocześnie, koncentracja nośników w obu układach jest znacznie niższa, niż w innych, nadprzewodzących domieszkowanych półprzewodnikach, dzięki czemu nadprzewodnictwo obu układów uważane jest za niekonwencjonalne. Dla PbTe:Tl istnieje model nadprzewodnictwa indukowanego tzw. ujemnym U, niemniej model ten nie wyjaśnia jego własności transportowych i termoelektrycznych w stanie normalnym i nie opisuje stanu rezonansowego. W pracy podjęto próbę obliczenia siły oddziaływania elektron-fonon w $\text{Sn}_{1-x}\text{In}_x\text{Te}$ i $\text{Pb}_{1-x}\text{Tl}_x\text{Te}$, czego jak dotąd w literaturze nie uczyniono. Wniosłoby to istotny wkład do zrozumienia nadprzewodnictwa tych układów.

Wykaz oznaczeń

e - ładunek elementarny

m_e - masa elektronu

$\hbar = \frac{h}{2\pi}$ - zredukowana stała Plancka

$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e}$ - magneton Bohra

c - prędkość światła w próżni

ϵ_0 - przenikalność elektryczna próżni

k_B - stała Boltzmanna

R - stała gazowa

E_F - energia Fermiego

$N(E_F)$ - gęstość stanów na poziomie Fermiego

DOS - elektronowa gęstość stanów

$F(\omega)$ - fononowa gęstość stanów

$\alpha^2 F(\omega)$ - funkcja Eliashberga

SOC - sprzężenia spin-orbita

DFT - teoria funkcjonału gęstości

DFPT - perturbacyjna teoria funkcjonału gęstości

$\gamma_{\mathbf{q}\nu}$ - poszerzenie lini fononowych dla wektora falowego \mathbf{q} w modzie ν

λ - stała sprzężenia elektron-fonon

λ_γ - stała sprzężenia elektron-fonon z renormalizacji ciepła elektronowego

γ_{pasm} - stała Sommerfelda obliczona na podstawie struktury pasmowej

λ_{T_c} - stała sprzężenia elektron-fonon z formuły McMillana (wyliczona na podstawie T_c i Θ_D)

T_c - temperatura przejścia w stan nadprzewodzący

Θ_D - temperatura Debye'a

μ^* - parametr pseudopotencjału kulombowskiego

Część I

Wprowadzenie teoretyczne

Rozdział 1

Teoria funkcjonału gęstości

Jeszcze pod koniec XIX wieku uważano, że fizyka jest prawie kompletna, poza kilkoma drobnymi problemami do wyjaśnienia. Jednak rozwój metod eksperymentalnych dostarczył nowych odkryć, burzących ówczesne rozumienie świata. Wyjaśnienie wielu zjawisk fizycznych wymagało zrelaksowania intuicyjnych założeń takich jak pojęcie rozróżnialnych cząstek czy dokładne jednoczesne określenie położenia i pędu. Sformułowano mechanikę kwantową, która jest dzisiaj paradygmatem opisu mikroświata. Jej aparat matematyczny jest bardziej abstrakcyjny od poprzednich teorii i pozwala obliczyć tylko prawdopodobieństwa, ale zgodność przewidywań z eksperymentami jest wybitna. Ze względu na poziom komplikacji teorii, kwantowe obliczenia własności układów zawierających wiele cząstek, takich jak ciała stałe, są możliwe dzięki przybliżonym metodom, do których należy teoria funkcjonału gęstości. Ciągłe udoskonalane metody pozwalają badać układy coraz większe, o rozmiarach dochodzących do setek tysięcy atomów. Spektakularnym przykładem jest badanie struktury elektronowej wirusa mozaiki tytoniu [13].

W rozprawie jest stosowany atomowy układ jednostek: $e^2 = 2$, $2m_e = 1$, $\hbar = 1$. Wtedy jednostką energii jest Rydberg $1\text{Ry} = 13.602\text{ eV}$, a długości - promień Bohra $1a_B = 0.529177$.

1.1 Równanie Schrödingera

Fundamentem nierelatywistycznej mechaniki kwantowej jest równanie Schrödingera. W reprezentacji położeniowej i w formie niezależnej od czasu ma postać:

$$\hat{H}\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_{Ne}, \mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_{Nj}) = E\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_{Ne}, \mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_{Nj}), \quad (1.1)$$

gdzie \hat{H} jest hamiltonianem, czyli operatorem energii całkowitej układu E a $\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_{Ne}, \mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_{Nj})$ jest funkcją falową wszystkich Ne elektronów i Nj jąder. hamiltonian tworzą wyrazy energii kinetycznej cząstek \hat{T} , energii potencjalnej \hat{U} oddziaływań między nimi i energii oddziaływań z zewnętrznymi polami \hat{V} :

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{U} + \hat{V}. \quad (1.2)$$

W ciele stałym występuje ogromna liczba cząstek rzędu stałej Avogadra $N_A \propto 10^{23}\text{ mol}^{-1}$. Przeprowadzenie dokładnych obliczeń z nimi wszystkimi jest niemożliwe, ponieważ wymagałoby to znacznie więcej bitów pamięci niż jest cząstek w obserwowalnym wszechświecie, więc konieczne są uproszczenia. Najpierw

wprowadza się przybliżenie Borna-Oppenheimera (zwane przybliżeniem adiabatycznym), które bazuje na dużej różnicy mas jąder atomowych i elektronów. Z punktu widzenia elektronów jądra są prawie nieruchome, więc można odseparować funkcję falową:

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_{Ne}, \mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_{Nj}) = \psi_{el}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_{Ne})\psi_j(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_{Nj}). \quad (1.3)$$

Problem redukuje się do układu elektronów w zewnętrznym potencjale sieci krystalicznej. Wtedy hamiltonian składa się z:

$$\hat{T} = - \sum_{i=1} \nabla_i^2, \quad (1.4)$$

$$\hat{U} = \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}, \quad (1.5)$$

$$\hat{V} = - \sum_{i,j} \frac{2Z_j}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_j|}, \quad (1.6)$$

gdzie \mathbf{r}_i opisuje położenie elektronu, \mathbf{R}_j położenie jądra a Z_j jest liczbą atomową. Oddziaływanie elektrostatyczne jąder dodaje tylko stałą do hamiltonianu $E(\mathbf{R})$, niezależną od współrzędnych elektronów.

Drastyczną redukcję zmiennych uzyskuje się dzięki zastosowaniu okresowych warunków brzegowych. W kryształach wyróżnia się komórkę prymitywną, z której odtwarza się całą sieć krystaliczną za pomocą translacji. Jest bardzo mała w porównaniu z próbką, więc nie odczuwa wpływu jej brzegu. Dlatego obliczenia można ograniczyć do elektronów w komórce prymitywnej. Nadal N elektronów jest uwikłanych w oddziaływania między sobą w wyrazie \hat{U} . Istnieją różne sposoby uproszczonego rozwiązania tego problemu, na przykład metoda Hartree-Focka, jednak jej duża złożoność obliczeniowa umożliwia jej zastosowanie do prostszych układów, jak cząsteczki chemiczne. Natomiast najczęściej stosowaną w fizyce ciała stałego metodą jest teoria funkcjonału gęstości, bazująca na twierdzeniach Hohenberga-Kohna.

1.2 Twierdzenia Hohenberga-Kohna

Typową analizę w mechanice kwantowej można przedstawić schematycznie:

$$\hat{H} \implies \hat{H}\Psi(\mathbf{r}) = E\Psi(\mathbf{r}) \implies \langle \Psi | \hat{A} | \Psi \rangle. \quad (1.7)$$

Najpierw konstruuje się hamiltonian opisujący układ. Następnie rozwiązuje się równanie (na przykład równanie Schrödingera) i znajduje funkcję falową wraz ze spektrum energetycznym E . Kolejne interesujące własności oblicza się jako wartości oczekiwane operatorów:

$$\langle \Psi | \hat{A} | \Psi \rangle = \int \Psi^*(\mathbf{r}) \hat{A} \Psi(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (1.8)$$

Jedną z takich wielkości jest gęstość elektronowa:

$$\rho(\mathbf{r}) = N \int d\mathbf{r}_2 \int d\mathbf{r}_3 \dots \int d\mathbf{r}_N \psi^*(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \psi(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N). \quad (1.9)$$

Problem N oddziałujących elektronów dokładnie opisuje funkcja falowa $\psi = \psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$, która jest zależna od $3N$ zmiennych przestrzennych. Okazuje się, że można zagadnienie odwrócić, wyróżniając gęstość elektronową i z niej wyznaczyć funkcję falową. Wtedy pozostaje tylko zależność od 3 zmiennych

przestrzennych $\rho = \rho(\mathbf{r})$. Tego przełomowego odkrycia dokonali Hohenberg i Kohn w latach 60., po 30 latach od sformułowania mechaniki kwantowej. Podstawą teorii są twierdzenia Hohenbergera-Kohna [14]:

1. Energia stanu podstawowego układu jest unikalnym funkcjonałem gęstości elektronowej:

$$E[\rho(\mathbf{r})] = F[\rho(\mathbf{r})] + \int v(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r}. \quad (1.10)$$

Wyraz $F = T + U$ zawiera energię kinetyczną $T[\rho(\mathbf{r})]$ i potencjalną wzajemnego oddziaływania elektronów $U[\rho(\mathbf{r})]$. Jego forma nie zależy od struktury układu, która jest opisana przez potencjał zewnętrzny $v(\mathbf{r})$.

2. Funkcjonał $E[\rho(\mathbf{r})]$ osiąga minimum dla gęstości elektronowej równej gęstości w stanie podstawowym $\rho_0(\mathbf{r})$.

Zatem gęstość elektronowa, zależąca od 3 zmiennych przestrzennych, może stanowić zmienną wariacyjną w poszukiwaniu energii stanu podstawowego, zamiast wielocząstkowej funkcji falowej, zależnej od $3N$ zmiennych. Ponadto, $\rho_0(\mathbf{r})$ jednoznacznie określa funkcję falową w stanie podstawowym, a co za tym idzie także wszystkie własności fizyczne badanego układu. Uczynienie gęstości cząstek kluczową zmienną w tej teorii tłumaczy jej nazwę - teoria funkcjonału gęstości. Twierdzenia Hohenberga-Kohna później uogólniono na przypadki ze zdegenerowanym stanem podstawowym [15], zależne od spinu i w obecności pola magnetycznego [16]. Teoria jest także słuszna dla relatywistycznych elektronów opisanych równaniem Diraca. Natomiast w ogólnym sformułowaniu, które nie zawiera żadnych przybliżeń, DFT nie podaje postaci funkcjonału F , tylko gwarantuje jego istnienie.

1.3 Równania Kohna-Shama

Przeprowadzenie obliczeń w praktyce nadal wymaga uproszczeń ze względu na nieznaną postać funkcjonału opisującego energię układu oddziałujących elektronów. Równania Kohna-Shama pozwalają przybliżyć ten problem układem nieoddziałujących elektronów poruszających się w potencjale efektywnym V_{eff} [17]. Nieznany funkcjonal F można zapisać jako:

$$F[\rho(\mathbf{r})] = T_s[\rho(\mathbf{r})] + U_H[\rho(\mathbf{r})] + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})], \quad (1.11)$$

gdzie $T_s[\rho(\mathbf{r})]$ opisuje energię kinetyczną nieoddziałujących elektronów:

$$T_s[\rho(\mathbf{r})] = - \sum_{i=1}^N \int \phi_i^*(\mathbf{r}) \nabla^2 \phi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (1.12)$$

a $\phi(\mathbf{r})$ to orbitale pomocnicze Kohna-Shama. Funkcjonał energii kinetycznej nie zależy jawnie od gęstości elektronowej. $U_H[\rho(\mathbf{r})]$ to klasyczna energia potencjalna odpychających się chmur elektronowych (energia Hartreego) o gęstości $\rho(\mathbf{r})$:

$$U_H[\rho(\mathbf{r})] = \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' \quad (1.13)$$

Ostatni wyraz E_{xc} definiuje funkcjonal wymiennie-korelacyjny. Zawiera wszystkie nieuwzględnione dotąd efekty oddziaływań wielocząstkowych, których nie da się wyliczyć wprost. Są one związane z zastąpieniem

wielocząstkowej funkcji falowej opisem poprzez orbitale jednocząstkowe. Fermionowa natura elektronów wymaga, aby spełniony był zakaz Pauliego (dwie cząstki nie mogą znajdować się w tym samym stanie kwantowym), a co za tym idzie funkcja falowa musi być antysymetryczna względem zamiany położeń cząstek. Prowadzi to do tzw. efektów wymiennych, gdzie energia całkowita układu elektronów zależy od wzajemnego ułożenia spinów elektronów, ponieważ część przestrzenna funkcji falowej, od której zależy energia oddziaływania kulombowskiego, ma inną postać dla cząstek o spinach równoległych i antyrównoległych. Ponadto, położenia elektronów, dzięki dwucząstkowemu oddziaływaniu kulombowskiemu, są skorelowane. Zatem obliczanie energii oddziaływań elektronowych przy użyciu orbitali jednocząstkowych jest niedokładne i wyraz E_{xc} stara się tę niedokładność poprawić. Jeżeli energia kinetyczna i potencjalna niedziałających cząstek dominuje, wtedy nieznaną E_{xc} jest poprawką. Dyskusja o funkcyjonałach wymiennie-korelacyjnych jest kontynuowana w następnym rozdziale.

Wstawiając powyższe wyrażenia do funkcyjonału energii całkowitej otrzymuje się:

$$E[\rho(\mathbf{r})] = T_s[\rho(\mathbf{r})] + \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + \int \rho(\mathbf{r})v(\mathbf{r})d\mathbf{r} + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]. \quad (1.14)$$

Stanu podstawowego szuka się w minimum funkcyjonału względem $\rho(\mathbf{r})$:

$$\frac{\delta E[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} = \frac{\delta T_s[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} + 2 \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + v(\mathbf{r}) + v_{xc}(\mathbf{r}), \quad (1.15)$$

przy czym definiuje się potencjał wymiennie-korelacyjny:

$$v_{xc} = \frac{\delta E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})}. \quad (1.16)$$

Można zauważyć że problem (1.15) odpowiada jednocząstkowym równaniom Schrödingera (równoważność z zasadą wariacyjną):

$$[-\nabla^2 + V_{eff}]\phi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i\phi_i(\mathbf{r}) \quad (1.17)$$

z potencjałem efektywnym:

$$V_{eff} = 2 \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + v(\mathbf{r}) + v_{xc}(\mathbf{r}). \quad (1.18)$$

Gęstość elektronową oblicza się z:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N \phi_i^*(\mathbf{r})\phi_i(\mathbf{r}), \quad (1.19)$$

Wyrażenia (1.16 - 1.19) nazywa się równaniami Kohna-Shama. Są one nieliniowe, ponieważ w potencjale efektywnym występuje zależność od gęstości, która z kolei zależy od poszukiwanych orbitali. Dlatego należy je rozwiązywać metodami samouzgodnionymi.

Funkcje własne równania (1.17) pozwalają wyznaczyć poprawną gęstość w stanie podstawowym $\rho_0(\mathbf{r})$. Energię całkowitą oblicza się z:

$$E[\rho_0(\mathbf{r})] = \sum_{i=1}^N \epsilon_i - \int \frac{\rho_0(\mathbf{r})\rho_0(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + E_{xc}[\rho_0(\mathbf{r})] - \int \rho_0(\mathbf{r})v_{xc}(\mathbf{r})d\mathbf{r}. \quad (1.20)$$

Wszystkie wyrazy w powyższym równaniu poza sumą jednocząstkowych energii stanowią poprawkę dwukrotnie zliczonych członów [18]. Energie ϵ_i nie mają ścisłej interpretacji fizycznej, są wartościami własnymi pomocniczego równania jednocząstkowego. Jednak często stanowią dobre przybliżenie obserwowanych poziomów energetycznych co jest zaskakujące i często dyskutowane w literaturze, na przykład w [18].

1.4 Funkcjonały wymiennie-korelacyjne

Przedstawione do tej pory rozważania są ściśle, pod warunkiem znajomości dokładnej postaci funkcjonału wymiennie-korelacyjnego. Niestety jego postać nie jest znana, ale dzięki wydzieleniu nieznanego funkcjonału, można go „bezpiecznie” przybliżyć, ponieważ w większości przypadków wprowadzany w ten sposób błąd jest akceptowalnie mały. Historycznie pierwszym sposobem jego wyliczenia było przybliżenie lokalnej gęstości (LDA, *local density approximation*), w którym $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$ zależy tylko od gęstości elektronowej w danym punkcie \mathbf{r} . Bazuje ono na modelu Thomasa-Fermiego, jednorodnej cieczy elektronów. Najpierw rozdziela się część energii wymiany i korelacji:

$$E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] = \int (e_x[\rho(\mathbf{r})] + e_c[\rho(\mathbf{r})]) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (1.21)$$

Energia wymiany jednorodnej cieczy elektronów (na jednostkę objętości) ma postać analityczną [19, 20]:

$$e_x(\rho) = -\frac{3}{2} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \rho^{4/3}. \quad (1.22)$$

Oczywiście gęstość elektronowa w kryształach nie jest jednorodna. W LDA zakłada się, że jest stała lokalnie, w małych obszarach. Zatem to przybliżenie sprawdza się lepiej w układach z wolno zmienną $\rho(\mathbf{r})$. Nie jest znane analityczne wyrażenie na energię korelacji w LDA, ale przeprowadzono symulacje cieczy elektronowej metodą Quantum Monte Carlo [21] i stworzono wiele parametryzacji tych wyników. LDA pomimo swojej prostoty daje się stosować do układów znacznie odbiegających od modelu jednorodnej cieczy elektronów. Wynika to z systematycznego znoszenia się błędów, ponieważ LDA niedoszacowuje energię korelacji i przeszacowuje energię wymiany.

Niektóre wielkości obliczone z LDA znacznie odbiegają od eksperymentalnych. Na przykład przeszacowuje się energię kohezji, zaniża się szerokość przerwy energetycznej w półprzewodnikach czy całkowicie źle określa się charakter przewodnictwa w tzw. układach z silnie skorelowanymi elektronami, w których oddziaływanie elektron-elektron jest bardzo silne ze względu na zlokalizowany charakter orbitali. Dodatkowo LDA nie jest wystarczająco dokładne dla potrzeb chemii, gdzie wymagana jest dokładność 1 kcal/mol = 0.04336 eV/atom, która pozwala ilościowo analizować wiązania chemiczne w cząsteczkach.

Prawdziwe układy nie są jednorodne, więc funkcjonal wymiennie-korelacyjny powinno dać się lepiej przybliżyć uwzględniając także szybkość zmian gęstości elektronowej. Okazuje się, że poprawki z kolejnymi potęgami gradientu $|\nabla\rho(\mathbf{r})|^\alpha$ czy pochodnymi wyższego rzędu $\nabla^\alpha\rho(\mathbf{r})$ nie pomagają. Przełomowego odkrycia dokonano eksperymentując z ogólniejszymi funkcjami zależnymi od gęstości i gradientu. Funkcjonał wymiennie-korelacyjny w postaci:

$$E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] = \int f(\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r})) d\mathbf{r} \quad (1.23)$$

definiuje przybliżenie uogólnionego gradientu (GGA). Istnieje wiele funkcjonałów GGA i różnią się one bardziej od siebie w porównaniu do parametryzacji LDA. Najbardziej znany jest funkcjonal Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [22]. Z ponad 130 tysiącami cytowań ta publikacja należy do jednej z najczęściej przytaczanych prac w historii.

Do tej pory nie skonstruowano funkcjonału wymiennie-korelacyjnego sprawdzającego się w każdym przypadku. Ciągle rozwija się nowe metody i dopracowuje znane. Na przykład obliczone szerokości przerw

w półprzewodnikach poprawiło przybliżenie GW [23]. W chemii dużą popularność zdobyły funkcyjonały hybrydowe składają się z kombinacji energii wymiany policzonej metodą Hartree-Focka i z DFT [24].

1.5 Uogólnienie na układy magnetyczne

Włączenie zmiennej spinowej pozwala uogólnić DFT na układy magnetyczne. W najprostszym przypadku moment magnetyczny jest skierowany wzdłuż osi z. Wprowadza się gęstości elektronowe dla dwóch rzutów spinu, „w górę” $\rho_{\uparrow}(\mathbf{r})$ i „w dół” $\rho_{\downarrow}(\mathbf{r})$. Odpowiednie równanie Kohna-Shama przyjmuje postać [25]:

$$\{[-\nabla^2 + V_{eff}] \mathbb{1} + \sigma_z B_{eff}\} \psi_{is}(\mathbf{r}) = [\epsilon_{is}] \psi_{is}(\mathbf{r}), \quad (1.24)$$

gdzie $\mathbb{1}$ jest macierzą jednostkową 2x2, $\sigma_z = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix}$ jest macierzą Pauliego a $[\epsilon_{is}]$ jest diagonalną macierzą energii. Funkcja falowa staje się dwuelementowym spinorem:

$$\psi_{is}(\mathbf{r}) = \begin{bmatrix} \psi_{i\uparrow}(\mathbf{r}) \\ \psi_{i\downarrow}(\mathbf{r}) \end{bmatrix}. \quad (1.25)$$

Efektywna indukcja pola magnetycznego:

$$B_{eff}(\rho, m, \mathbf{r}) = \mu_B [B(\mathbf{r}) + W_{xc}(\rho, m, \mathbf{r})], \quad (1.26)$$

$$W_{xc}(\rho, m, \mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}(\rho, m)}{\delta m(\mathbf{r})} \quad (1.27)$$

zawiera wyraz związany z zewnętrznym polem magnetycznym $B(\mathbf{r})$ i $W_{xc}(\rho, m, \mathbf{r})$ opisujący wkład oddziaływania spinu elektronu z polem wygenerowanym przez pozostałe elektrony. W równaniu (1.24) dwa kanały spinu komunikują się tylko przez energię wymiennie-korelacyjną $W_{xc}(\rho, m, \mathbf{r})$. Z pozostałych wprowadzonych wielkości μ_B jest magnetonem Bohra, $m(\mathbf{r})$ jest gęstością magnetyzacji:

$$m(\mathbf{r}) = \mu_B [\rho_{\uparrow}(\mathbf{r}) - \rho_{\downarrow}(\mathbf{r})], \quad (1.28)$$

a $\rho(\mathbf{r})$ jest całkowitą gęstością elektronową:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i,s} \psi_{is}^*(\mathbf{r}) \psi_{is}(\mathbf{r}) = \rho_{\uparrow}(\mathbf{r}) + \rho_{\downarrow}(\mathbf{r}). \quad (1.29)$$

Podobnie uogólnia się funkcyjonały wymiennie-korelacyjne z wykorzystaniem spinowych gęstości elektronowych.

1.6 Poprawki relatywistyczne

Elektrony w atomach posiadają orbitalny moment pędu \mathbf{L} oraz spinowy moment pędu \mathbf{S} . Jakościowo, można sobie wyobrazić, że związany ze spinem moment magnetyczny oddziałuje z polem magnetycznym wytworzonym przez elektron w ruchu orbitalnym, co prowadzi do tak zwanego sprzężenia spin-orbita (SOC, *spin-orbit coupling*) i między innymi powodować może rozszczepienie poziomów energetycznych.

Stwierdzenie czy elektron w ogóle porusza się w atomie nie jest oczywiste, bo w stanie stacjonarnym wszystkie obserwabie nie zmieniają się w czasie. W dodatku funkcja falowa jest rozmyta w przestrzeni. Niemniej prędkość elektronu w atomie wodoru można oszacować korzystając z twierdzenia o wiriale porównującego średnie energie kinetyczną i potencjalną:

$$\frac{mv^2}{2} \propto \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (1.30)$$

oraz z zasady nieoznaczoności:

$$\Delta p \Delta r \geq \frac{\hbar}{2} \implies mv \propto \frac{\hbar}{2r}. \quad (1.31)$$

Łącząc te dwie zależności otrzymuje się:

$$v \propto 4 \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar c} c = 4\alpha c, \quad (1.32)$$

gdzie $\alpha \approx 1/137$ jest stałą struktury subtelnej. Zatem prędkość elektronu w atomie wodoru jest rzędu 1% prędkości światła. Dla atomów wodoropodobnych prędkość skaluje się w przybliżeniu proporcjonalnie do liczby atomowej Z . W przypadku pierwiastków o dużej Z efekty relatywistyczne znacznie zmieniają strukturę elektronową i należy je uwzględnić do poprawnego wyjaśnienia wielu własności obserwowanych eksperymentalnie. Klasycznym przykładem jest kolor złota, który powinien być srebrny według nierelatywistycznych obliczeń. Dochodzi także do kontrakcji funkcji falowej [26]. W szczególnej teorii względności można zdefiniować masę relatywistyczną:

$$m_v = \frac{m}{\sqrt{1 - \left(\frac{v}{c}\right)^2}}. \quad (1.33)$$

Wstawiając ją do wzoru na promień atomu Bohra:

$$a_B = \frac{\hbar^2}{me^2} \quad (1.34)$$

widać, że maleje on wraz ze wzrostem prędkości elektronu. Dlatego orbitale s i p kurczą się w pierwiastkach o większej Z . Natomiast orbitale d i f rozszerzają się z powodu silniejszego ekranowania jądra przez zmniejszone orbitale s i p .

Połączenie szczególnej teorii względności i postulatów mechaniki kwantowej zostało osiągnięte w równaniu Diraca (jedna swobodna cząstka dla przejrzystości) [27, 28]:

$$i\hbar \frac{\partial \psi(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = (c\boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{p} + \beta mc^2) \psi(\mathbf{r}, t), \quad (1.35)$$

gdzie \mathbf{p} jest pędem cząstki, a $\boldsymbol{\alpha}$ i β są macierzami 4x4. Ich forma nie jest jednoznacznie określona, ale można je wyrazić za pomocą macierzy Pauliego σ :

$$\alpha_i = \begin{bmatrix} 0 & \sigma_i \\ \sigma_i & 0 \end{bmatrix}, \quad \beta = \begin{bmatrix} \mathbb{1} & 0 \\ 0 & -\mathbb{1} \end{bmatrix}, \quad (1.36)$$

$$\sigma_x = \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix}, \quad \sigma_y = \begin{bmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{bmatrix}, \quad \sigma_z = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix}. \quad (1.37)$$

Funkcje falowe są czteroelementowymi spinorami:

$$\psi(\mathbf{r}, t) = \begin{bmatrix} \psi_1(\mathbf{r}, t) \\ \psi_2(\mathbf{r}, t) \\ \psi_3(\mathbf{r}, t) \\ \psi_4(\mathbf{r}, t) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \psi_A(\mathbf{r}, t) \\ \psi_B(\mathbf{r}, t) \end{bmatrix}, \quad (1.38)$$

w którym można wydzielić dwa spinory dwuelementowe. W równaniu Schrödingera funkcja falowa miała tylko jedną składową i fenomenologiczna teoria spinu Pauliego nie miała dobrego uzasadnienia do wprowadzenia dwuelementowej funkcji falowej. Natomiast równanie Diraca pozwoliło wydedukować istnienie spinu z połączenia mechaniki kwantowej i relatywistyki. Przewidziało także istnienie antymaterii przed jej eksperymentalnym odkryciem.

Równanie (1.35) rozszerza się o oddziaływanie cząstki z polem elektromagnetycznym przez podstawienie:

$$\mathbf{p} \rightarrow \mathbf{p} - q\mathbf{A}(\mathbf{r}), \quad E \rightarrow E - q\phi(\mathbf{r}), \quad (1.39)$$

gdzie q jest ładunkiem cząstki, $\mathbf{A}(\mathbf{r})$ potencjałem wektorowym a $\phi(\mathbf{r})$ potencjałem skalarnym. Następnie można zapisać dwa równania ze spinorami $\psi_A(\mathbf{r}, t)$ i $\psi_B(\mathbf{r}, t)$:

$$i\hbar \frac{\partial \psi_A(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = c\boldsymbol{\sigma} \cdot \boldsymbol{\pi} \psi_B(\mathbf{r}, t) + (mc^2 + q\phi(\mathbf{r})) \psi_A(\mathbf{r}, t), \quad (1.40)$$

$$i\hbar \frac{\partial \psi_B(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = c\boldsymbol{\sigma} \cdot \boldsymbol{\pi} \psi_A(\mathbf{r}, t) - (mc^2 - q\phi(\mathbf{r})) \psi_B(\mathbf{r}, t), \quad (1.41)$$

gdzie:

$$\boldsymbol{\pi} = \mathbf{p} - q\mathbf{A}(\mathbf{r}). \quad (1.42)$$

Jeżeli $\mathbf{A}(\mathbf{r})$ i $\phi(\mathbf{r})$ nie zależą od czasu, to rozwiązania mają postać:

$$\psi(\mathbf{r}, t) = e^{-\frac{iEt}{\hbar}} \psi(\mathbf{r}). \quad (1.43)$$

a równania upraszczają się do:

$$c\boldsymbol{\sigma} \cdot \boldsymbol{\pi} \psi_B(\mathbf{r}) + (mc^2 + q\phi(\mathbf{r}) - E) \psi_A(\mathbf{r}) = 0, \quad (1.44)$$

$$c\boldsymbol{\sigma} \cdot \boldsymbol{\pi} \psi_A(\mathbf{r}) + (mc^2 - q\phi(\mathbf{r}) + E) \psi_B(\mathbf{r}) = 0. \quad (1.45)$$

Po podstawieniu $E' = E - mc^2$ do równania (1.45) otrzymuje się:

$$\psi_B(\mathbf{r}) = \frac{c\boldsymbol{\sigma} \cdot \boldsymbol{\pi} \psi_A(\mathbf{r})}{E' + 2mc^2 - \phi(\mathbf{r})}. \quad (1.46)$$

Rozwijając mianownik w szereg Taylora względem $\frac{E' - q\phi(\mathbf{r})}{2mc^2}$ i zaniedbując $(v/c)^2$ w granicy małych prędkości pozostaje:

$$\psi_B(\mathbf{r}) = \frac{1}{2mc} \boldsymbol{\sigma} \cdot \boldsymbol{\pi} \psi_A(\mathbf{r}). \quad (1.47)$$

$\psi_B(\mathbf{r})$ jest rzędu $(v/c) \psi_A(\mathbf{r})$, dlatego $\psi_A(\mathbf{r})$ nazywa się dużym spinorem a $\psi_B(\mathbf{r})$ małym. Dzięki przybliżeniu $\psi_B(\mathbf{r})$ można wyeliminować je z równania (1.44) i znajduje się równanie Pauliego:

$$\left[\frac{1}{2m} (\boldsymbol{\sigma} \cdot \boldsymbol{\pi})(\boldsymbol{\sigma} \cdot \boldsymbol{\pi}) + q\phi(\mathbf{r}) - E' \right] \psi_A(\mathbf{r}) = [H_{Pauli} - E'] \psi_A(\mathbf{r}) = 0. \quad (1.48)$$

Wektorowa transformacja Pauliego:

$$(\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{a})(\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{b}) = \mathbf{a} \cdot \mathbf{b} + i\boldsymbol{\sigma} \cdot (\mathbf{a} \times \mathbf{b}) \quad (1.49)$$

pozwała zapisać:

$$(\boldsymbol{\sigma} \cdot \boldsymbol{\pi})(\boldsymbol{\sigma} \cdot \boldsymbol{\pi}) = \pi^2 - \hbar q \boldsymbol{\sigma} \cdot \nabla \times \mathbf{A}(\mathbf{r}). \quad (1.50)$$

Wtedy równanie Pauliego przyjmuje postać:

$$\left[\frac{\pi^2}{2m} - \frac{\hbar q}{2m} \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{B}(\mathbf{r}) + q\phi(\mathbf{r}) - E' \right] \psi_A(\mathbf{r}) = 0. \quad (1.51)$$

Drugi wyraz zawiera spinowy moment magnetyczny $\mu_B \boldsymbol{\sigma}$.

Wracając do równania (1.46), można rozwinąć mianownik zachowując wyrazy $(v/c)^2$. Otrzymuje się hamiltonian z poprawkami relatywistycznymi [29]:

$$\hat{H} = \hat{H}_{Pauli} - \frac{p^4}{8m^3c^2} + \frac{\hbar^2 q}{8m^2c^2} \nabla \cdot \nabla \phi(\mathbf{r}) - \frac{\hbar q}{4m^2c^2} \boldsymbol{\sigma} \cdot [\boldsymbol{\pi} \times \nabla \phi(\mathbf{r})]. \quad (1.52)$$

Trzy wyrazy hamiltonianu poza \hat{H}_{Pauli} nazywają się kolejno poprawką masa-prędkość, poprawką Darwina i poprawką spin-orbita. Przyjęło się wyróżniać obliczenia skalar-relatywistyczne, które są reprezentowane przez powyższy hamiltonian, przy czym często ostatni wyraz z SOC jest pomijany lub średniowany.

W tej pracy przyjęto oznaczać obliczenia skalar-relatywistyczne jako „bez SOC”, w których poprawka spin-orbita jest wyśredniowana przez co nie znosi degeneracji pasm, a obliczenia uwzględniające sprzężenie spin-orbita będą oznaczane jako „z SOC”.

Rozdział 2

Obliczenia struktury elektronowej

Atomy w kryształach ułożone są w powtarzający się sposób. Periodyczna struktura znacznie upraszcza analizę, ponieważ pozwala zastosować periodyczne warunki brzegowe i ograniczyć obliczenia do komórki prymitywnej. Równanie Schrödingera czy Diraca mają postać równania własnego. Znając formę rozwinięcia funkcji falowej problem sprowadza się do rozwiązania układu równań liniowych. Obliczenia algebry liniowej występują powszechnie w wielu dziedzinach nauki, więc są bardzo dobrze zoptymalizowane. Te same kody obliczeniowe wykorzystuje się także do struktur aperiodycznych. Na przykład można badać pojedynczą cząsteczkę chemiczną. Cząsteczki umieszcza się w sieci o węzłach bardzo oddalonych od siebie, więc oddziaływanie między nimi jest znikomo małe.

2.1 Twierdzenie Blocha

U podstaw teorii pasmowej leży twierdzenie Blocha, które określa ogólną postać funkcji falowej i jej własności translacyjne dla elektronów w sieci krystalicznej. Jądra atomowe tworzą potencjał periodyczny z okresem wektora sieci \mathbf{R}_n , w którym znajdują się pozostałe elektrony:

$$V(\mathbf{r} + \mathbf{R}_n) = V(\mathbf{r}). \quad (2.1)$$

Dzięki temu przesunięcie o wektor \mathbf{R}_n jest operacją symetrii hamiltonianu:

$$\hat{H}(\mathbf{r} + \mathbf{R}_n) = \hat{H}(\mathbf{r}). \quad (2.2)$$

Należy oczekiwać, że gęstość elektronowa nie będzie zmieniać się w kolejnych komórkach kryształu. Jednak funkcja falowa w innych komórkach może różnić się o czynnik fazowy, który nie zmienia gęstości:

$$\rho(\mathbf{r} + \mathbf{R}_n) = \sum \psi^*(\mathbf{r} + \mathbf{R}_n)\psi(\mathbf{r} + \mathbf{R}_n) = \sum [e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}\psi(\mathbf{r})]^* [e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}\psi(\mathbf{r})] = \sum e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \psi^*(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r}) = \rho(\mathbf{r}). \quad (2.3)$$

Można pokazać, że funkcja falowa elektronu w potencjale periodycznym przyjmuje postać:

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad (2.4)$$

$$u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}_n) = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad (2.5)$$

co stanowi twierdzenie Blocha. $\psi(\mathbf{r})$ w powyższym równaniu jest falą płaską $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$ modulowaną amplitudowo przez funkcję $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$. Natomiast \mathbf{k} jest liczbą kwantową i ma wymiar odwrotności długości. Wektory \mathbf{k} (w pracy nazywane też punktami \mathbf{k}) należą do przestrzeni odwrotnej. Komórka prymitywna sieci odwrotnej jest zwana pierwszą strefą Brillouina i dla a analizy struktury elektronowej wystarczy ograniczyć się do rozpatrywania punktów \mathbf{k} wewnątrz niej.

Funkcje periodyczne z okresem sieci można rozwinąć w szereg Fouriera. Wtedy potencjał jest dany przez:

$$V(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} V_{\mathbf{G}} e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}}. \quad (2.6)$$

Analogicznie rozwija się funkcję $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{G})$ i wstawia ją do wyrażenia na funkcję falową tworząc rozwinięcie w bazie fal płaskich:

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{G}}(\mathbf{k}) e^{i(\mathbf{G}+\mathbf{k})\cdot\mathbf{r}}. \quad (2.7)$$

Wtedy równanie Schrödingera:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right] \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \epsilon_{\mathbf{k}} \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (2.8)$$

po przekształceniu zapisuje się w postaci [30]:

$$\left[\frac{\hbar^2(\mathbf{G} + \mathbf{k})^2}{2m} - \epsilon_{\mathbf{k}} \right] u_{\mathbf{G}}(\mathbf{k}) + \sum_{\mathbf{G}'} V_{\mathbf{G}'+\mathbf{G}} u_{\mathbf{G}'}(\mathbf{k}) = 0. \quad (2.9)$$

Dla każdego \mathbf{k} jest to układ równań liniowych jednorodnych na nieznanne współczynniki $u_{\mathbf{G}}(\mathbf{k})$. Zatem dzięki twierdzeniu Blocha obliczenia w różnych punktach \mathbf{k} są niezależne i łatwo zrównoległa się je. Liczbę funkcji w rozwinięciu zadaje się poprzez warunek:

$$\frac{\hbar^2(\mathbf{G} + \mathbf{k})^2}{2m} - \epsilon_{\mathbf{k}} < E_{cut}, \quad (2.10)$$

gdzie E_{cut} jest pewną energią odcięcia.

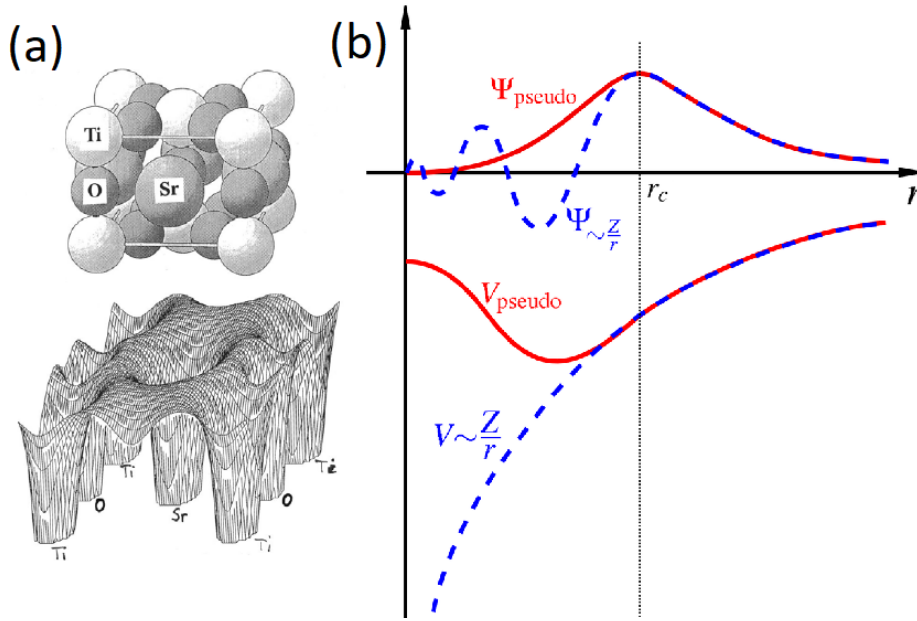
W ogólności funkcje falowe opisuje jeszcze jedna liczba kwantowa n , która numeruje pasma. W temperaturze 0 K elektrony w kryształach obsadzają kolejne stany energetyczne tworząc pasma $\epsilon_{n\mathbf{k}}$. Dokładne obliczenia stanów obsadzonych wymagają także uwzględnienia bliskich stanów nieobsadzonych. Typowo przyjmuje się ok. 20% więcej orbitali Kohna-Shama od ich minimalnej liczby potrzebnej do zapełnienia przez N elektronów w komórce prymitywnej.

Największą zaletą rozwinięcia w bazie fal płaskich jest wykorzystywanie transformaty Fouriera dla której istnieje bardzo wydajny algorytm szybkiej transformaty Fouriera (FFT). W dodatku często w procesorach implementuje się podzespoły wyspecjalizowane w FFT. W metalach funkcje falowe elektronów walencyjnych dobrze dają się opisać falami płaskimi z dala od rdzeni atomowych. Jednak w ich pobliżu funkcje falowe bardzo silnie oscylują przez co wymagają praktycznie nieskończonej liczby wyrazów rozwinięcia. Te oscylacje wynikają z konieczności zachowania warunku ortogonalności funkcji, żeby mogły tworzyć bazę zupełną. Mimo wszystko powstało wiele metod wykorzystujących rozwinięcie w bazie fal płaskich, które w różny sposób radzą sobie z problemem opisu funkcji falowej w pobliżu rdzenia.

2.2 Metoda LAPW

Jak pokazano na rys. (2.1a) potencjał kulombowski $V \propto -1/r$ zbliżając się do jonu w $r = 0$ staje się rozbieżny, $V \rightarrow -\infty$, ale w przestrzeni między jonami jest skończony i wolnozmienny. Metoda zlinearyzowanych stowarzyszonych fal płaskich (LAPW) pozwala dostosować bazę funkcyjną do rozwiązania równań Kohna-Shama. Jest to metoda w której w obliczeniach brane są pod uwagę wszystkie elektrony, rdzeniowe i walencyjne, określa się ją zatem mianem metody typu *all-electron*.

Rysunek 2.1: (a) Struktura krystaliczna SrTiO_3 i potencjał w płaszczyźnie z podpisanymi atomami [31]. (b) Szkic metody pseudopotencjału.



Wprowadza się podział kryształu na nieprzekrywające się sfery wokół jonów oraz przestrzeń pomiędzy nimi. Definiuje się potencjał w postaci:

$$V(\mathbf{r}) = \begin{cases} \sum_{l,m} V_{lm}(r) Y_{lm}(\mathbf{r}), & \text{w sferach} \\ \sum_{\mathbf{k}} V_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}, & \text{poza sferami.} \end{cases} \quad (2.11)$$

Jeżeli nie zawiera on dodatkowych założeń co do kształtu potencjału, mówi się o metodzie pełnego potencjału. Podobnie tworzy się bazę funkcyjną z dwóch części. Wewnątrz sfer bierze się kombinację liniową funkcji radialnych $u_l(r, E_l)$, ich pochodnych $\dot{u}_l(r, E_l)$ i harmonik sferycznych $Y_{lm}(\mathbf{r})$:

$$\phi_{\mathbf{k}_n} = \sum_{l,m} [A_{lm,\mathbf{k}_n} u_l(r, E_l) + B_{lm,\mathbf{k}_n} \dot{u}_l(r, E_l)] Y_{lm}(\mathbf{r}), \quad (2.12)$$

gdzie $\mathbf{k}_n = \mathbf{k} + \mathbf{K}_n$ a \mathbf{K}_n jest wektorem sieci odwrotnej. Elektrony rdzeniowe traktuje się w pełni relatywistycznie. Natomiast poza sferami korzysta się z fal płaskich:

$$\phi_{\mathbf{k}_n} = e^{i\mathbf{k}_n \cdot \mathbf{r}}. \quad (2.13)$$

Do połączenia funkcji stawia się warunek aby na krawędziach sfer były równe co do wartości i pierwszej pochodnej, z czego wyznacza się współczynniki A i B. Rozwiązanie równań Kohna-Shama przyjmuje

postać:

$$\psi_{\mathbf{k}} = \sum_n c_n \phi_{\mathbf{k}_n}, \quad (2.14)$$

a współczynniki znajduje się z zasady wariacyjnej Rayleigha-Ritza.

Największą zaletą LAPW jest duża dokładność, ale jest ona osiągnięta wysokim kosztem obliczeniowym. LAPW zaimplementowano na przykład w WIEN2k. Większość obliczeń tej pracy wykonano w Quantum ESPRESSO i weryfikowano je za pomocą WIEN2k. Przy czym Quantum ESPRESSO stworzono w oparciu o metodę pseudopotencjału.

2.3 Metoda pseudopotencjału

Elektrony rdzeniowe są silnie związane z jądrami atomowymi i nie uczestniczą w wiązaniach chemicznych czy przewodnictwie prądu. Na przykład stan Sn-1s w SnTe znajduje się ponad 2000 Ry poniżej poziomu Fermiego, E_F , a najwyższy stan rdzeniowy Sn-4p około 6 Ry poniżej E_F . Wpływ tych elektronów ogranicza się głównie do ekranowania ładunku jądra. Dlatego można jest „zamrozić” i nie uwzględniać w obliczeniach struktury pasmowej. Wprowadza się pseudopotencjał, który modyfikuje pełnoelektronowy potencjał blisko jąder, do pewnego promienia odcięcia r_c jak pokazano na rys. (2.1b). Okazuje się, że wiele interesujących nas własności jest bardzo dobrze opisywanych przez funkcję falową powyżej r_c . Zatem postać funkcji falowej w pobliżu jąder jest mniej istotna i można dobrać pseudopotencjał tak, aby znacznie zmniejszyć oscylacje funkcji falowej i zredukować liczbę fal płaskich w rozwinięciu. Do stworzenia takiej pseudofunkcji nakłada się warunek, aby jej wartości własne i gęstość elektronowa były równe tym dla „pełnoelektronowej” funkcji (jednocząstkowy orbital Kohna-Shama) powyżej r_c .

Najczęściej punktem wyjścia dla konstrukcji pseudopotencjału są obliczenia atomowe. Z równań Kohna-Shama wyznacza się orbitale atomowe $|\psi_{nl}^{at}\rangle$ przy zadanej konfiguracji elektronowej. Następnie tworzy się pseudoorbitale $|\psi_{nl}^{ps}\rangle$ dla samych elektronów walencyjnych. Pseudopotencjał V_l^{ps} oblicza się odwracając równanie:

$$(-\nabla^2 + V_l^{ps}) |\psi_{nl}^{ps}\rangle = \epsilon_{nl} |\psi_{nl}^{ps}\rangle. \quad (2.15)$$

Wymaganie równości norm funkcji $|\psi_{nl}^{ps}\rangle$ i $|\psi_{nl}^{at}\rangle$ definiuje tzw. pseudopotencjał zachowujący normę (*norm-conserving*). Sprawdza się on w przypadku obliczeń półprzewodników, ale wymaga zbyt dużo wyrazów rozwinięcia dla metali przejściowych. Dalsza optymalizacja jest utrudniona przez orbitale, których znaczna część znajduje się w obszarze jądra. David Vanderbilt wprowadził tzw. pseudopotencjał ultra-miękki (*ultrasoft*) [32], który zastępuje warunek równości norm przez uogólniony warunek ortonormalności orbitali. Dzięki temu można usunąć część ładunku od tych orbitali blisko jądra co znacznie wygładza funkcje falowe. Całkowitą gęstość elektronową odtwarza się przez dodanie ładunku powiększającego (*augmentation charge*) zlokalizowanego w obszarach jądrowych do kwadratu modułu pseudoorbitali.

Innym rodzajem pseudopotencjału jest tzw. pseudopotencjał PAW (*projector augmented wave*). Poszukuje się liniowego operatora \hat{T} , który przekształci pomocniczą gładką funkcję $|\tilde{\psi}_n\rangle$ w silnie oscylującą pełnoelektronową $|\psi_n\rangle$:

$$|\psi_n\rangle = \hat{T} |\tilde{\psi}_n\rangle. \quad (2.16)$$

Równanie Kohna-Shama można zapisać w postaci:

$$\hat{T}^\dagger \hat{H} \hat{T} \left| \tilde{\psi}_n \right\rangle = \epsilon_n \hat{T}^\dagger \hat{T} \left| \tilde{\psi}_n \right\rangle. \quad (2.17)$$

Operator \hat{T} definiuje się tak, żeby nie zmieniał funkcji powyżej r_c :

$$\hat{T} = 1 + \sum_i \left(\left| \psi_i^{at} \right\rangle - \left| \tilde{\psi}_i^{at} \right\rangle \right) \langle p_i |, \quad (2.18)$$

gdzie $\left| \psi_i^{at} \right\rangle$ są rozwiązaniami równania Kohna-Shama dla izolowanego atomu, dla których wprowadza się pomocnicze gładkie funkcje $\left| \tilde{\psi}_i^{at} \right\rangle$. Funkcje rzutowe $\langle p_i |$ są ortonormalne do $\left| \tilde{\psi}_i^{at} \right\rangle$:

$$\langle p_i | \tilde{\psi}_j^{at} \rangle = \delta_{ij}. \quad (2.19)$$

Podobnie jak w przypadku LAPW, elektrony rdzeniowe w metodzie pseudopotencjału traktuje się relatywistycznie. Więcej informacji o pseudopotencjałach można znaleźć w [33, 34]. W tej pracy korzystano z pseudopotencjałów PAW według konstrukcji G. Kresse i D. Jouberta [6] (oznaczane jako kjpaw) oraz ultrasoft według metody Rappe-Rabe-Kaxiras-Joannopoulosa [35] (oznaczenie rrkjus). Wybierano rodzaj pseudopotencjału, dla którego czas obliczeń był najkrótszy przy uzbieźnionej energii odcięcia i liczbie punktów k , zapewniającej zgodność wyników obliczeń pseudopotencjałowych z metodami *all-electron*, w szczególności LAPW.

2.4 Przygotowanie obliczeń

Istotą obliczeń ab initio jest wykonanie ich bez pomocy empirycznych parametrów. Na przykład układ powinien osiągnąć minimum energii całkowitej w strukturze, która jest obserwowana eksperymentalnie. W praktyce, w obliczeniach prowadzonych dla danego materiału i nie mających za cel przewidywanie nowych struktur krystalicznych czy poszukiwania przejść fazowych za punkt wyjścia przyjmuje się eksperymentalną strukturę krystaliczną (grupa przestrzenna, stałe sieci i pozycje atomowe). Do obliczeń elektronowej relacji dyspersji i gęstości stanów wystarcza to do jakościowej analizy. Jednak do badania wzbudzeń sieci krystalicznej (fononów) należy zrelaksować strukturę. W obliczeniach z komórką eksperymentalną na atomy mogą działać istotnie duże siły, które mogą nawet wprowadzić niestabilność sugerującą przemianę fazową. Optymalną objętość znajduje się za pomocą równania stanu, które dopasowuje się do ciśnienia p wewnątrz komórki w funkcji objętości V . Na przykład równanie stanu Birch-Murnaghan ma postać [36]:

$$p(V) = 3Bf(1 + 2f)^{5/2} \left[1 + \frac{3}{2}(B'_0 - 4)f \right], \quad (2.20)$$

$$f = \frac{1}{2} \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3} - 1 \right], \quad (2.21)$$

gdzie V_0 jest optymalną objętością przy $p=0$, a B jest modułem sztywności. Zrelaksowanie pozycji atomowych jest trudniejszym problemem ze względu na dużą liczbę stopni swobody. Najpopularniejszym algorytmem znajdowania optymalnych pozycji atomowych jest Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno [37–40] (BFGS). Przy czym należy zaznaczyć, że algorytmy nie dają gwarancji znalezienia minimum globalnego, ponieważ mogą utknąć w minimum lokalnym.

Przyjmowanie większej liczby wyrazów w rozwinięciu funkcji falowej i większej liczby punktów k prowadzi do coraz dokładniejszych obliczeń. Wyznaczane wielkości będą stopniowo zbiegać się do pewnych wartości. W praktyce należy sprawdzić zbieżność parametrów obliczeń dla każdego badanego układu. Zawsze wiąże się to z koniecznością kompromisu, ponieważ nie dysponuje się nieskończonymi zasobami obliczeniowymi.

Rozdział 3

Drgania sieci krystalicznej

Opis drgań sieci krystalicznej jest znacznie bardziej wymagających od badania struktury elektronowej ze względu na mniejszą skalę energii. Strukturę pasmową rozpatruję się w skali kilku elektronowoltów, natomiast widmo fononowe sięga tylko kilkudziesięciu milielektronowoltom, czyli występują dwa rzędy wielkości różnicy między nimi, więc uchwycenie dynamicznych własności sieci krystalicznej wymaga dużej precyzji obliczeń. Poprawne przewidywanie własności związanych z drzaniem sieci, takimi jak przewodnictwo cieplne, ciepło właściwe, rozszerzalność temperaturowa, widmo dyfrakcji neutronowej czy nadprzewodnictwo, jest jednym z najsilniejszych argumentów za tym, że kwantowomechaniczny opis ciał stałych jest prawidłowy. Kwantom falę sprężystej rozchodzącej się w kryształach jest fonon, przy czym jest on tylko kwazicząstką związaną z kolektywnym ruchem jąder.

3.1 Fonony

W celu badania dynamiki sieci krystalicznej trzeba wrócić do przybliżenia Borna-Oppenheimera, które rozdziela funkcję falową elektronów i jąder. Po wykonaniu obliczeń elektronowych przy ustalonym potencjale pochodzącym od nieruchomych jąder można zapisać hamiltonian dla samego układu jąder [33, 41]:

$$H = - \sum_I \frac{1}{2M_I} \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{R}_I^2} + E(\mathbf{R}), \quad (3.1)$$

gdzie \mathbf{R}_I jest pozycją I-tego jądra, a $E(\mathbf{R})$ jest energią stanu podstawowego układu elektronów w funkcji zbioru współrzędnych wszystkich jąder \mathbf{R} . Dla ułatwienia oznaczeń zapisuje się hamiltonian N oddziałujących elektronów:

$$H_{\mathbf{R}} = - \sum_i \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{r}_i^2} + \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + V_{\mathbf{R}}(\mathbf{r}) + E_N(\mathbf{R}), \quad (3.2)$$

z wyrazami określającymi energię oddziaływania elektrostatycznego par elektron-jądro:

$$V_{\mathbf{R}}(\mathbf{r}) = - \sum_{i,I} \frac{Z_I}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|} \quad (3.3)$$

oraz energię oddziaływania elektrostatycznego par jądro-jądro:

$$E_N(\mathbf{R}) = \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|}. \quad (3.4)$$

Energię $E(\mathbf{R})$ można rozwinąć w szereg wokół położenia równowagi \mathbf{R}^{eq} :

$$E(\mathbf{R}) = E(\mathbf{R}^{eq}) + \sum_I \frac{\partial E(\mathbf{R}^{eq})}{\partial \mathbf{u}_I} \mathbf{u}_I + \sum_{I,J} \frac{\partial^2 E(\mathbf{R}^{eq})}{\partial \mathbf{u}_I \partial \mathbf{u}_J} \mathbf{u}_I \mathbf{u}_J + \dots, \quad (3.5)$$

gdzie \mathbf{u} reprezentuje niewielkie wychylenie danego atomu. Pierwsza pochodna znika w minimum oraz w przypadku niewielkich wychyleń można uciąć szereg na drugim wyrazie definiując tak zwane przybliżenie harmoniczne.¹ W przybliżeniu harmonicznym siła jest proporcjonalna do wychylenia. Warunkiem stabilności struktury jest znikanie sił działających na poszczególne jądra w strukturze niezaburzonej:

$$\mathbf{F}_I \equiv -\frac{\partial E(\mathbf{R})}{\partial \mathbf{u}_I} = 0. \quad (3.6)$$

Dla układu jąder wychylonych z położenia równowagi konstruuje się równanie ruchu a częstości fononowe ω znajduje się z wartości własnych macierzy Hessego, często zwanej macierzą międzyatomowych stałych siłowych (IFC), przeskalowanej przez masy jąder:

$$\det \left| \frac{1}{\sqrt{M_I M_J}} \frac{\partial^2 E(\mathbf{R}^{eq})}{\partial \mathbf{u}_I \partial \mathbf{u}_J} - \omega^2 \right| = 0. \quad (3.7)$$

Element macierzy IFC, który ma postać:

$$C_{I,J}^{\alpha,\beta} = \frac{\partial^2 E(\mathbf{R})}{\partial u_I^\alpha \partial u_J^\beta}, \quad (3.8)$$

pozwała wyliczyć siłę działającą na J -ty atom w kierunku β po wychyleniu I -tego atomu w kierunku α .

Powyższe obliczenia wymagają zatem wyznaczenia pierwszej i drugiej pochodnej energii całkowitej $E(\mathbf{R})$. W tym celu wykorzystuje się twierdzenie Hellmana-Feynmana, według którego pochodna wartości własnej po parametrze λ jest równa wartości oczekiwanej pochodnej hamiltonianu po λ :

$$\frac{\partial E_\lambda}{\partial \lambda} = \left\langle \Psi_\lambda \left| \frac{\partial H_\lambda}{\partial \lambda} \right| \Psi_\lambda \right\rangle, \quad (3.9)$$

gdzie Ψ_λ jest funkcją własną H_λ odpowiadającą wartości własnej E_λ . Ponieważ położenia jonów parametryzują hamiltonian (3.2), można zastosować do niego twierdzenie Hellmana-Feynmana bezpośrednio:

$$F_I = -\frac{\partial E(\mathbf{R})}{\partial \mathbf{u}_I} = -\left\langle \Psi(\mathbf{R}) \left| \frac{\partial H_{\mathbf{R}}}{\partial \mathbf{u}_I} \right| \Psi(\mathbf{R}) \right\rangle = -\int \rho_{\mathbf{R}}(\mathbf{r}) \frac{\partial V_{\mathbf{R}}(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{u}_I} d\mathbf{r} - \frac{\partial E_N(\mathbf{R})}{\partial \mathbf{u}_I}, \quad (3.10)$$

gdzie $\rho_{\mathbf{R}}(\mathbf{r})$ jest gęstością elektronową w stanie podstawowym przy konfiguracji jąder \mathbf{R} . Macierz IFC wyznacza się analogicznie różniczkując po raz drugi:

$$\frac{\partial E(\mathbf{R})}{\partial \mathbf{u}_I \partial \mathbf{u}_J} \equiv -\frac{\partial F_I}{\partial \mathbf{u}_J} = \int \frac{\partial \rho_{\mathbf{R}}(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{u}_J} \frac{V_{\mathbf{R}}(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{u}_I} d\mathbf{r} + \int \rho_{\mathbf{R}} \frac{\partial V_{\mathbf{R}}(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{u}_I \partial \mathbf{u}_J} d\mathbf{r} + \frac{\partial^2 E_N(\mathbf{R})}{\partial \mathbf{u}_I \partial \mathbf{u}_J}. \quad (3.11)$$

Widać, że obliczenia fononów wymagają znalezienia liniowej odpowiedzi gęstości elektronowej na zaburzenie położenia jąder, $\partial \rho_{\mathbf{R}}(\mathbf{r}) / \partial \mathbf{u}_J$.

¹Przybliżenie harmoniczne w niskich temperaturach sprawdza się bardzo dobrze dla większości ciał stałych. W związkach z silnymi wiązaniami kowalencyjnymi, na przykład w diamencie, można je stosować nawet w temperaturze pokojowej. Natomiast wysokociśnieniowe nadprzewodniki wodorowe wymagają uwzględnienia silnej anharmoniczności do stabilizacji struktury.

Z powodu dalekozasięgowego charakteru oddziaływań elektrostatycznych, obliczenia wymagają uwzględnienia par jąder z wielu komórek elementarnych. Indeks $I \equiv \{l, s\}$ można rozszerzyć, żeby wskazywał l -tą komórkę i pozycję atomu s . Wtedy pozycja atomu jest określona wektorem:

$$\mathbf{R}_I \equiv \mathbf{R}_l + \boldsymbol{\tau}_s + \mathbf{u}_s(l), \quad (3.12)$$

gdzie \mathbf{R}_l jest pozycją l -tej komórki, $\boldsymbol{\tau}_s$ oznacza pozycję równowagową atomu s w komórce prymitywnej, a $\mathbf{u}_s(l)$ jest wychyleniem tego atomu z położenia równowagi. Macierz IFC, tak samo jak kryształ, posiada symetrię translacyjną, dzięki czemu zależy od l i m tylko przez różnicę $\mathbf{R}_l - \mathbf{R}_m$:

$$C_{s,t}^{\alpha,\beta}(l, m) \equiv \frac{\partial^2 E}{\partial u_s^\alpha(l) \partial u_t^\beta(m)} = C_{s,t}^{\alpha,\beta}(\mathbf{R}_l - \mathbf{R}_m) \equiv C_{s,t}^{\alpha,\beta}(\mathbf{R}) \quad (3.13)$$

Podobnie jak w przypadku obliczeń elektronowych, korzystne jest przejście do przestrzeni odwrotnej. Wprowadza się macierz dynamiczną $D_{s,t}^{\alpha,\beta}(\mathbf{q})$ jako transformatę Fouriera macierzy $C_{s,t}^{\alpha,\beta}(\mathbf{R})$ względem \mathbf{R} :

$$D_{s,t}^{\alpha,\beta}(\mathbf{q}) = \sum_{\mathbf{R}} e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}} C_{s,t}^{\alpha,\beta}(\mathbf{R}) = \frac{1}{N_c} \frac{\partial^2 E}{\partial u_s^{*\alpha}(\mathbf{q}) \partial u_t^\beta(\mathbf{q})}, \quad (3.14)$$

gdzie N_c jest liczbą komórek prymitywnych w kryształach, a wektor wychylenia w przestrzeni odwrotnej $\mathbf{u}_s(\mathbf{q})$ definiuje się przez:

$$R_I[\mathbf{u}_s(\mathbf{q})] = \mathbf{R}_l + \boldsymbol{\tau}_s + \mathbf{u}_s(\mathbf{q}) e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}_l}. \quad (3.15)$$

Częstości fononowe w funkcji wektora falowego $\omega(\mathbf{q})$ znajduje się analogicznie do przypadku z macierzą IFC w równaniu (3.7):

$$\left| \frac{1}{\sqrt{M_s M_t}} D_{s,t}^{\alpha,\beta}(\mathbf{q}) - \omega^2(\mathbf{q}) \right| = 0. \quad (3.16)$$

Z własności macierzy dynamicznej [42] można pokazać, że w rozwiązaniach dla każdego atomu istnieją trzy wektory własne i trzy odpowiadające im wartości własne. Jeżeli w ogólności w komórce prymitywnej jest N atomów, to w fononowej relacji dyspersji występuje $3N$ gałęzi $\omega(\mathbf{q})$. Są to mody normalne, ponieważ dowolny układ ruchu atomów w kryształach można przedstawić jako kombinację modów normalnych. Pierwsze 3 gałęzie to tak zwane mody akustyczne i charakteryzują się liniową relacją dyspersji dla małych \mathbf{q} i zerową częstością w $\mathbf{q} = 0$. Pozostałe $3(N - 1)$ gałęzie stanowią tak zwane mody optyczne, których częstości dla małych \mathbf{q} dążą do stałej wartości większej od zera.

Wykształciły się dwie główne metody wyznaczania fononowych relacji dyspersji $\omega(\mathbf{q})$ i fononowej gęstości stanów $F(\omega)$:

- Metoda bezpośrednia: tworzy się superkomórki, wychyla atomy, oblicza siły działające na nie i konstruuje z nich macierz stałych siłowych. Uchwycenie istotnych sił wymaga odpowiednio dużych superkomórek. Korzystając z transformaty Fouriera wyznacza się macierze dynamiczne w szukanych punktach \mathbf{q} i rozwiązuje dla nich równanie własne. Metoda bezpośrednia jest zaimplementowana na przykład w programach PHONON [43] i Phonopy [8, 9].
- Metoda perturbacyjna: oblicza się macierze dynamiczne w wybranych punktach \mathbf{q} a występujące w niej pochodne energii wyznacza za pomocą rachunku zaburzeń. Uchwycenie istotnych sił wymaga

odpowiednio gęstej siatki punktów \mathbf{q} . Następnie oblicza się macierz IFC i ponownie używa się transformaty Fouriera, żeby uzyskać macierze dynamiczne. Metoda perturbacyjna jest zaimplementowana w pakiecie Quantum Espresso [1, 2].

Warto zaznaczyć, że wektor falowy \mathbf{q} jest wektorem z przestrzeni odwrotnej, odpowiadającym \mathbf{R} , który z kolei opisuje różnicę pozycji komórek prymitywnych w superkomórce. Dlatego rozmiar siatki punktów \mathbf{q} do wyznaczenia macierzy dynamicznych odpowiada liczbie komórek prymitywnych w superkomórce. Przedstawione powyżej przechodzenie między macierzą dynamiczną a macierzą stałych siłowych pozwala interpolować fononowe relacje dyspersji z dużą dokładnością nawet przy stosunkowo niewielkiej liczbie punktów \mathbf{q} , przy czym w praktyce należy sprawdzić minimalny wymiar siatki, który daje uzbieżnione wyniki.

3.2 Perturbacyjna teoria funkcjonału gęstości

W równaniu 3.11 pokazano, że wyznaczenie macierzy IFC wymaga obliczenia liniowej odpowiedzi gęstości elektronowej. Rozważania przedstawione w tym podrozdziale pozwalają wyznaczyć ją w ramach tak zwanej perturbacyjnej teorii funkcjonału gęstości (DFPT) [33, 44–46].

W ogólności pochodną funkcjonału F można obliczyć za pomocą wariacji:

$$\delta F = \sum_i \frac{\partial F}{\partial \lambda_i} \delta \lambda_i, \quad (3.17)$$

a w przypadku gęstości elektronowej:

$$\delta \rho(\mathbf{r}) = \sum_I \frac{\partial \rho(\mathbf{r})}{\partial u_s(\mathbf{R}_I)} \delta u_s(\mathbf{R}_I). \quad (3.18)$$

Przy założeniu degeneracji spinowej N elektronów potrzebuje $N/2$ orbitali Kohna-Shama do obsadzenia, więc gęstość elektronowa wynosi:

$$\rho(\mathbf{r}) = 2 \sum_{n=1}^{N/2} |\psi_n(\mathbf{r})|^2. \quad (3.19)$$

Wariacje gęstości elektronowej znajduje się linearyzując powyższe równanie:

$$\delta \rho(\mathbf{r}) = 4 \operatorname{Re} \sum_{n=1}^{N/2} \psi_n^*(\mathbf{r}) \delta \psi_n(\mathbf{r}) = 4 \sum_{n=1}^{N/2} \psi_n^*(\mathbf{r}) \delta \psi_n(\mathbf{r}). \quad (3.20)$$

Ponieważ zewnętrzny potencjał jest rzeczywistą funkcją, zarówno nie zaburzony jak i zaburzony, $\psi_n^*(\mathbf{r})$ i $\psi_n(\mathbf{r})$ są zdegenerowane i część urojona sumy znika. Wariacje orbitali Kohna-Shama wyznacza się z rachunku zaburzeń pierwszego rzędu [47]:

$$(H_{KS} - \epsilon_n) |\delta \psi_n\rangle = -(\delta V_{eff} - \delta \epsilon_n) |\psi_n\rangle, \quad (3.21)$$

gdzie H_{KS} jest niezaburzonym hamiltonianem Kohna-Shama (1.17), δV_{eff} jest poprawka do potencjału efektywnego (1.18):

$$\delta V_{eff}(\mathbf{r}) = \delta V(\mathbf{r}) + e^2 \int \frac{\delta \rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \left. \frac{dv_{ec}(\rho)}{d\rho} \right|_{\rho=\rho(\mathbf{r})} \delta \rho(\mathbf{r}), \quad (3.22)$$

a $\delta\epsilon_n$ jest poprawką do wartości własnej:

$$\delta\epsilon_n = \langle \psi_n | \delta V_{eff} | \psi_n \rangle. \quad (3.23)$$

Równania (3.19-3.23) tworzą samouzgodniony układ równań analogiczny do równań Kohna-Shama w przypadku stanu podstawowego.

Poprawkę pierwszego rzędu do funkcji własnej w równaniu (3.21) można zapisać jako:

$$\delta\psi_n(\mathbf{r}) = \sum_{m \neq n} \frac{\langle \psi_m | \delta V_{eff} | \psi_n \rangle}{\epsilon_n - \epsilon_m} \psi_m(\mathbf{r}), \quad (3.24)$$

przy czym suma przebiega po wszystkich stanach, obsadzonych i nieobsadzonych. Podstawiając to do wyrażenia na odpowiedź gęstości elektronowej uzyskuje się:

$$\delta\rho(\mathbf{r}) = 4 \sum_{n=1}^{N/2} \sum_{m \neq n} \psi_n^*(\mathbf{r}) \psi_m(\mathbf{r}) \frac{\langle \psi_m | \delta V_{eff} | \psi_n \rangle}{\epsilon_n - \epsilon_m} \quad (3.25)$$

Wkłady do $\delta\rho(\mathbf{r})$ pochodzące od produktów stanów obsadzonych znoszą się wzajemnie, dlatego indeks m można uznać jako przebiegający tylko po stanach nieobsadzonych. Okazuje się, że obliczenia odpowiedzi gęstości elektronowej w DFPT na jedno zaburzenie wymagają zbliżonego nakładu co obliczenia DFT do znalezienia gęstości elektronowej w stanie podstawowym.²

Przedstawione równania DFPT są słuszne dla izolatorów i metali w $T = 0$, gdy można rozdzielić stany obsadzone od nieobsadzonych. Jednak w przypadku metali obliczenia wymagałyby bardzo gęstej siatki punktów \mathbf{k} do uwzględnienia szczegółów geometrii powierzchni Fermiego. Ten sam problem występuje w przypadku samych obliczeń struktury elektronowej z DFT. Najczęściej obliczenia dla metali prowadzi się z wykorzystaniem metody rozmycia [48], niemniej istnieje zoptymalizowana metoda tetraedrów do liczenia funkcji odpowiedzi i częstości fononowych [49]. W metodzie rozmycia symuluje się gładkie przejście ze stanów obsadzonych do nieobsadzonych, co numerycznie stabilizuje obliczenia. Poziom energetyczny poszerza się za pomocą funkcji:

$$\delta_\sigma(\epsilon) = \frac{1}{\sigma} \tilde{\delta}\left(\frac{\epsilon}{\sigma}\right), \quad (3.26)$$

gdzie $\tilde{\delta}(x)$ jest dowolną funkcją zmierną do delty Diraca w granicy znikającej szerokości rozmycia σ . W tej pracy korzystać z tak zwanego zimnego rozmycia [50]:

$$\tilde{\delta}(x) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-[x-1/\sqrt{2}]^2} (2 - \sqrt{2}x), \quad (3.27)$$

gdzie $x = (\epsilon_F - \epsilon_{\mathbf{k}})/\sigma$. Definiuje się splot gęstości elektronowej i funkcji rozmycia:

$$\rho(\mathbf{r}, \epsilon) = \sum_n \frac{1}{\sigma} \tilde{\delta}\left(\frac{\epsilon_F - \epsilon_n}{\sigma}\right) |\psi_n(\mathbf{r})|^2, \quad (3.28)$$

przy czym indeks n numeruje pasma, spin i punkty \mathbf{k} . Gęstość elektronową odzyskuje się przez całkowanie:

$$\rho(\mathbf{r}) = \int_0^{\epsilon_F} \rho(\mathbf{r}, \epsilon) d\epsilon. \quad (3.29)$$

²Wyznaczenie macierzy dynamicznej w danym punkcie \mathbf{q} wymaga przeprowadzenia obliczeń dla wszystkich, nieredukowalnych reprezentacji wychyleń atomów, których jest w ogólności $3N_{at}$ (gdzie N_{at} jest liczbą atomów w komórce prymitywnej), przy czym ta liczba może być mniejsza dzięki zachowaniu części operacji symetrii przez dany mod fononowy, opisany wektorem falowym \mathbf{q} . Dla każdej reprezentacji rozwiązuje się samouzgodniony układ równań.

3.3 Macierz dynamiczna a oddziaływanie elektron-fonon

Macierz dynamiczną można zapisać jako sumę wkładów elektronowych i jonowych [33]:

$$D_{s,t}^{\alpha,\beta}(\mathbf{q}) = {}^{el}D_{s,t}^{\alpha,\beta}(\mathbf{q}) + {}^{ion}D_{s,t}^{\alpha,\beta}(\mathbf{q}), \quad (3.30)$$

gdzie wyraz ${}^{el}D_{s,t}^{\alpha,\beta}(\mathbf{q})$ przedstawia oddziaływanie elektron-jon:

$${}^{el}D_{s,t}^{\alpha,\beta}(\mathbf{q}) = \frac{1}{N_c} \left[\int \left(\frac{\partial \rho(\mathbf{r})}{\partial u_s^\alpha(\mathbf{q})} \right)^* \frac{\partial V_{ion}(\mathbf{r})}{\partial u_t^\beta(\mathbf{q})} d\mathbf{r} + \int \rho(\mathbf{r}) \frac{\partial^2 V_{ion}(\mathbf{r})}{\partial u_s^{*\alpha}(\mathbf{q}) \partial u_t^\beta(\mathbf{q})} d\mathbf{r} \right], \quad (3.31)$$

a $V_{ion}(\mathbf{r})$ jest potencjałem pochodzącym od wszystkich jonów:

$$V_{ion}(\mathbf{r}) = \sum_{l,s} v_s(\mathbf{r} - \mathbf{R}_l - \boldsymbol{\tau}_s - \mathbf{u}_s(l)). \quad (3.32)$$

Pojawiająca się pochodna potencjału ma postać:

$$\frac{V_{ion}(\mathbf{r})}{\partial u_s^\alpha(\mathbf{q})} = - \sum_l \frac{v_s(\mathbf{r} - \mathbf{R}_l - \boldsymbol{\tau}_s)}{\partial \mathbf{r}} e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_l}. \quad (3.33)$$

Implementacja DFPT z rozwinięciem w bazie fal płaskich i użyciem pseudopotencjałów sprowadza się do modyfikacji elektronowej części macierzy dynamicznej:

$${}^{el}D_{s,t}^{\alpha,\beta}(\mathbf{q}) = \frac{2}{N_c} \sum_{n=1}^{N/2} \left(\left\langle \frac{\partial \psi_n}{\partial u_s^\alpha(\mathbf{q})} \middle| \frac{\partial V_{ion}}{\partial u_t^\beta(\mathbf{q})} \middle| \psi_n \right\rangle + c.c. + \left\langle \psi_n \middle| \frac{\partial^2 V_{ion}}{\partial u_s^{*\alpha}(\mathbf{q}) \partial u_t^\beta(\mathbf{q})} \middle| \psi_n \right\rangle \right). \quad (3.34)$$

Elementy macierzowe w powyższym równaniu uwzględniają oddziaływanie elektron-fonon, czyli w ramach obliczeń częstości fononowych z DFPT oddziaływanie elektron-fonon już jest wyznaczone. Dzięki temu pakiety implementujące DFPT dają się stosunkowo łatwo rozszerzyć o obliczanie sprzężenia elektron-fonon pod kątem badania nadprzewodnictwa. Większość obliczeń w tej pracy wykonano w Quantum Espresso, który jest jednym z nielicznych pakietów implementujących DFPT.

Wyraz ${}^{ion}D_{s,t}^{\alpha,\beta}(\mathbf{q})$ jest związany z oddziaływaniem jon-jon i nie zależy od struktury elektronowej, tylko od ładunku jonów i geometrii kryształu. W obliczeniach długozasięgowego oddziaływania elektrostatycznego pojawia się problem rozbieżności, który rozwiązuje się metodą Ewalda. Sumę w przestrzeni odwrotnej rozdziela się część krótkozasięgową i długozasięgową, w której nie ma osobliwości, a krótkozasięgowy składnik oblicza się w przestrzeni rzeczywistej. Wkład jonowy do macierzy dynamicznej ma postać:

$$\begin{aligned} {}^{ion}D_{s,t}^{\alpha,\beta}(\mathbf{q}) &= \frac{4\pi e^2}{\Omega} \sum_{\mathbf{G}} \frac{e^{-(\mathbf{q}+\mathbf{G})^2/4\eta}}{(\mathbf{q}+\mathbf{G})^2} Z_s Z_t e^{i(\mathbf{q}+\mathbf{G}) \cdot (\boldsymbol{\tau}_s - \boldsymbol{\tau}_t)} (q_\alpha + G_\alpha)(q_\beta + G_\beta) \\ &\quad - \frac{2\pi e^2}{\Omega} \sum_{\mathbf{G} \neq 0} \frac{e^{-G^2/4\eta}}{G^2} \left[Z_s \sum_l Z_l e^{i\mathbf{G} \cdot (\boldsymbol{\tau}_s - \boldsymbol{\tau}_t)} G_\alpha G_\beta + c.c. \right] \delta_{s,t} \\ &\quad + e^2 \sum_{\mathbf{R}} Z_s Z_t e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}} [\delta_{\alpha,\beta} f_2(x) + f_1(x) x_\alpha x_\beta]_{\mathbf{x}=\boldsymbol{\tau}_s - \boldsymbol{\tau}_t - \mathbf{R}} \\ &\quad - e^2 \delta_{s,t} \sum_{\mathbf{R}} \sum_l Z_s Z_l [\delta_{\alpha,\beta} f_2(x) + f_1(x) x_\alpha x_\beta]_{\mathbf{x}=\boldsymbol{\tau}_s - \boldsymbol{\tau}_t - \mathbf{R}}, \end{aligned} \quad (3.35)$$

przy czym sumy po \mathbf{G} pomijają $\mathbf{q} + \mathbf{G} = 0$, a sumy po \mathbf{R} pomijają $\tau_s - \tau_t - \mathbf{R} = 0$. Ω jest objętością komórki prymitywnej, a parametr η jest swobodny i służy do poprawy zbieżności sum. Funkcje f_1 i f_2 są zdefiniowane jako:

$$f_1(r) = \frac{3\operatorname{erfc}(\sqrt{\eta}r) + 2\sqrt{\frac{\eta}{\pi}}r(3 + 2\eta r^2)e^{-\eta r^2}}{r^5}, \quad (3.36)$$

$$f_2(r) = \frac{-\operatorname{erfc}(\sqrt{\eta}r) - 2\sqrt{\frac{\eta}{\pi}}re^{-\eta r^2}}{r^3}, \quad (3.37)$$

gdzie $\operatorname{erfc}(x)$ jest uzupełniającą funkcją błędu.

Rozdział 4

Nadprzewodnictwo

Nadprzewodnictwo zostało zaobserwowane po raz pierwszy w 1911 roku [51] i stworzenie pierwszej mikroskopowej teorii wyjaśniającej to zjawisko wymagało upłynięcia prawie 50. lat. Próbka metaliczna, przechodząca poniżej temperatury krytycznej T_c w stan nadprzewodzący charakteryzuje się zerowym oporem elektrycznym i idealnym diamagnetyzmem. Nadprzewodnictwo jest zjawiskiem czysto kwantowym, ponieważ klasyczne próby wyjaśnienia go za pomocą idealizacji przewodnictwa nie pozwalały uzyskać efektu Meissnera (idealnego diamagnetyzmu próbki). Oprócz wysokiej temperatury, nadprzewodnictwo jest niszczone gdy przez materiał przepływać będzie prąd o gęstości większy od pewnej krytycznej wartości oraz gdy umieści się go w wystarczająco silnym polu magnetycznym. Wówczas nadprzewodnik przechodzi do tzw. stanu normalnego.

4.1 Teoria BCS

Kwantowa teoria nadprzewodnictwa, która z sukcesem pozwoliła wyjaśnić mechanizm jego powstawania i opisać najważniejsze własności nadprzewodników, została sformułowana w 1957 roku przez J. Bardeena, L. Coopera i R. Schriefera [52]. Jej powstanie było możliwe między innymi dzięki odkryciu kilku szczególnych cech nadprzewodników. Jedną z nich jest zależność temperaturowa elektronowego ciepła właściwego. W stanie normalnym (metalicznym) liniowo zależy od temperatury, natomiast w stanie nadprzewodzącym jest eksponencjalną funkcją temperatury:

$$C_e \propto e^{-\frac{\Delta_0}{k_B T}} \quad (4.1)$$

co sugeruje istnienie przerwy energetycznej $\Delta(T)$ ($\Delta_0 \equiv \Delta(0K)$) w widmie wzbudzeń elektronów (k_B oznacza stałą Boltzmanna). Kolejnym istotnym odkryciem doświadczalnym było zaobserwowanie efektu izotopowego [53, 54], czyli zależności temperatury krytycznej przejścia w stan nadprzewodzący T_c od masy izotopu danego pierwiastka, z którego wykonana jest próbka nadprzewodząca:

$$T_c \propto \frac{1}{M^\alpha}, \quad (4.2)$$

gdzie α jest stałą rzędu 0.1 - 0.5. Izotopy tego samego pierwiastka mają praktycznie identyczne struktury elektronowe, ale mogą się różnić strukturami fononowymi, zatem efekt izotopowy wskazał ważną rolę sieci krystalicznej w indukcji stanu nadprzewodzącego.

Kolejną, charakterystyczną cechę nadprzewodników ujawniają badania ich własności magnetycznych. Wyróżnia się dwie grupy nadprzewodników: I i II rodzaju. W nadprzewodnikach I rodzaju występuje jedno krytyczne pole magnetyczne, powyżej którego stan nadprzewodzący jest niszczone. Wypychanie pola magnetycznego z wnętrza nadprzewodnika nie jest nieskończenie silne, ponieważ wnika ono do tak zwanej głębokości wnikania, która jest rzędu 100 \AA i w tym obszarze jest eksponencjalnie tłumione. W obecności zewnętrznego pola magnetycznego w nadprzewodniku powstają prądy wirowe, które wytwarzają przeciwdziałające mu pole. W nadprzewodnikach II rodzaju występują dwa krytyczne pola magnetyczne. Do wartości pierwszego pola nadprzewodnik II rodzaju zachowuje się tak samo jak I rodzaju. Natomiast w przedziale między pierwszym a drugim polem, linie pola magnetycznego wnikają do całej objętości próbki w postaci nici, wewnątrz których materiał jest w stanie normalnym. W eksperymentach zauważono, że strumień pola magnetycznego w niciach jest skwantowany i jego kwant wynosi $\Phi_0 = h/2e$. Analogiczne kwantowanie strumienia występuje w przypadku pierścienia nadprzewodzącego umieszczonego w polu magnetycznym, co jest podstawą funkcjonowania tzw. SQUIDu (*superconducting quantum interference device*), będącego najdokładniejszym przyrządem do pomiaru pola magnetycznego. Na podstawie fenomenologicznej teorii Ginzburga-Landaua [55], powstałej w 1950 roku, można przewidzieć istnienie kwantu strumienia pola magnetycznego o wartości $\Phi_0 = h/q$ [30, 56], gdzie q jest nośnikiem prądu, zatem nośniki prądu w nadprzewodniku mają ładunek $2e$.

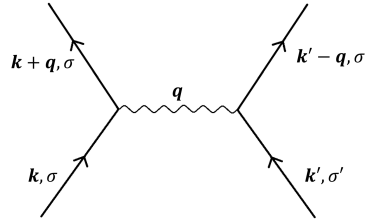
Kolejnym wynikiem tworzącym podwaliny teorii BCS było teoretyczne badanie zdegenerowanego gazu elektronowego przez Coopera [57]. Przewidział on, że jeżeli między elektronami wystąpi dowolnie słaby potencjał przyciągający, jest możliwe utworzenie stanu związanego, nazwanego parą Coopera. W ogólności para Coopera składa się z dwóch fermionów¹ o przeciwnych spinach. Dzięki temu pary Coopera mogą kondensować do jednego makroskopowego stanu kwantowego. Pary Coopera są tworzone przez elektrony blisko powierzchni Fermiego i ich kondensacja otwiera przerwę energetyczną o szerokości rzędu kilku meV. Warto zaznaczyć, że elektrony w danej parze, mają przeciwne wektory falowe, mogą być oddalone od siebie o tysiące \AA oraz nie są związane ze sobą na stałe tylko mogą tworzyć nowe pary. Rozmiar pary Coopera jest definiowany przez długość koherencji ξ [58]:

$$\xi \approx 0.18 \frac{\hbar v_F}{k_B T_c}, \quad (4.3)$$

gdzie v_F jest prędkością Fermiego. Tworzenie przerwy pozwala wyjaśnić zależność temperatury ciepła właściwego oraz dlaczego nadprzewodnik przewodzi prąd elektryczny bez oporu. Istnienie oporu elektrycznego wynika z rozpraszania elektronów na fononach i innych zaburzeniach sieci krystalicznej. Jednak z powodu istnienia przerwy energetycznej, w odpowiednio niskich temperaturach energia wzbudzenia elektronu przez fonon jest zbyt mała i nie wystarcza do rozerwania pary i umieszczenia elektronów w nieobsadzonych stanach. Rozpraszanie jest zatem niemożliwe, elektrony w parze zachowują swoje wektory falowe i opór elektryczny wynosi dokładnie zero.

Warto wspomnieć, że pary Coopera są obserwowane powyżej T_c [59], ale jeszcze nie tworzą koherentnego makroskopowego stanu kwantowego z którego wynika nadprzewodnictwo. Poza tym stan nadprzewodzący może pojawiać się w próbce stopniowo, na przykład najpierw w formie domen a dopiero później w

¹Zamiast z elektronów para Coopera może być zbudowana na przykład z dziur i ten scenariusz jest realizowany między innymi w miedziowych nadprzewodnikach wysokotemperaturowych.



Rysunek 4.1: Schemat oddziaływania elektron-elektron: elektrony $|\mathbf{k}, \sigma\rangle, |\mathbf{k}', \sigma'\rangle$ rozpraszają się za pomocą wirtualnego fononu o kwazipędzie \mathbf{q} do stanów $|\mathbf{k} + \mathbf{q}, \sigma\rangle, |\mathbf{k}' - \mathbf{q}, \sigma'\rangle$.

całej objętości. Temperatura krytyczna uzyskana z pomiarów oporu elektrycznego może być wyższa niż z pomiarów ciepła właściwego, ponieważ ciepło właściwe jest czulsze na własności całej próbki.

Teoria BCS wymaga istnienia przyciągającego oddziaływania między elektronami w pobliżu E_F , jednak nie narzuca jego formy czy mechanizmu powstania. Zasadniczym założeniem teorii BCS jest niezależność oddziaływania par Coopera między sobą z powodu ekranowania. W metalach jest ono dobrze uzasadnione, ponieważ długość koherencji jest znacznie większa od klasycznej odległości elektron-elektron, czyli bardzo dużo par oddziałuje ze sobą jednocześnie i szczegóły tego oddziaływania są nieistotne. W przypadku nadprzewodników wysokotemperaturowych sytuacja jest bardziej skomplikowana, gdyż długość koherencji jest porównywalna z odległością między elektronami, dlatego nie udaje się uprościć indywidualnego oddziaływania między parami.

Hamiltonian postulowany w teorii BCS ma postać:

$$\hat{H} = \sum_{\mathbf{k}, \sigma} (\epsilon_{\mathbf{k}} - \mu) \hat{a}_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger \hat{a}_{\mathbf{k}\sigma} + \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}', \sigma, \sigma'} \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{q}} V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \hat{a}_{\mathbf{k}+\mathbf{q}, \sigma}^\dagger \hat{a}_{\mathbf{k}'-\mathbf{q}, \sigma'}^\dagger a_{\mathbf{k}'\sigma'} a_{\mathbf{k}\sigma}, \quad (4.4)$$

gdzie μ jest potencjałem chemicznym, a $V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}$ określa siłę oddziaływania między elektronami, które jest przedstawione schematycznie na rysunku 4.1. Poruszające się elektrony oddziałują z siecią krystaliczną co można opisać jako oddziaływanie elektronów za pośrednictwem wirtualnego fononu.

W oryginalnym wyprowadzeniu teorii BCS korzystano z dalszych uproszczeń:

- Potencjał oddziaływania jest przyciągający i stały ($V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} = -V = \text{const.}$) oraz niezerowy tylko dla elektronów o energiach blisko powierzchni Fermiego.
- Oddziaływanie elektron-fonon jest natychmiastowe.
- Elektrony w parze mają przeciwne wektory falowe oraz przeciwne spiny (parowanie jest singletowe): $|\mathbf{k} \uparrow, -\mathbf{k} \downarrow\rangle$.
- Oddziaływanie elektron-fonon jest słabe i zaniedbujemy odpychanie elektron-elektron, umożliwiając zastosowanie przybliżenia pola średniego.

Zmieniając oznaczenia w równaniu (4.4) na $\mathbf{k} + \mathbf{q} \equiv \mathbf{k}$, $\mathbf{k} \equiv \mathbf{k}'$ otrzymuje się zredukowany hamiltonian BCS:

$$\hat{H}_{BCS} = \sum_{\mathbf{k}, \sigma} (\epsilon_{\mathbf{k}} - \mu) \hat{a}_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger \hat{a}_{\mathbf{k}\sigma} + \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \hat{a}_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger \hat{a}_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger a_{-\mathbf{k}\downarrow} a_{\mathbf{k}\uparrow}, \quad (4.5)$$

Stosując przybliżenie pola średniego wyraz z oddziaływaniem parującym można zapisać w postaci:

$$\hat{a}_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger \hat{a}_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger a_{-\mathbf{k}'\downarrow} a_{\mathbf{k}\uparrow} \approx \langle \hat{a}_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger \hat{a}_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger \rangle a_{-\mathbf{k}'\downarrow} a_{\mathbf{k}\uparrow} + \hat{a}_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger \hat{a}_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger \langle a_{-\mathbf{k}'\downarrow} a_{\mathbf{k}\uparrow} \rangle - \langle \hat{a}_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger \hat{a}_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger \rangle \langle a_{-\mathbf{k}'\downarrow} a_{\mathbf{k}\uparrow} \rangle. \quad (4.6)$$

Okazuje się, że stan sparowanych cząstek o tak dobranych wektorach falowych i spinach można wyrazić jako superpozycje stanów cząstek i dziur. Zostało to odgadnięte przez Bogoljubova [60] i niezależnie przez Valatina [61], podczas poszukiwania rozwiązań teorii BCS. Transformacja Bogoljubova ma postać:

$$\begin{cases} \hat{a}_{\mathbf{k}\uparrow} = u_{\mathbf{k}} \hat{a}_{\mathbf{k}} - v_{\mathbf{k}} \hat{\beta}_{\mathbf{k}}^\dagger, \\ \hat{a}_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger = v_{\mathbf{k}} \hat{a}_{\mathbf{k}} + u_{\mathbf{k}} \hat{\beta}_{\mathbf{k}}^\dagger, \end{cases} \quad (4.7)$$

z warunkiem:

$$u_{\mathbf{k}}^2 + v_{\mathbf{k}}^2 = 1. \quad (4.8)$$

Operatory \hat{a} odpowiadają cząstkom a operatory $\hat{\beta}$ dziurom, natomiast para cząstka-dziura tworzy tak zwaną kwazicząstkę Bogoljubova. Definiuje się izotropową przerwę nadprzewodzącą Δ :

$$\Delta \equiv -V \sum_{\mathbf{k}} \langle \hat{a}_{-\mathbf{k}\downarrow} \hat{a}_{\mathbf{k}\uparrow} \rangle \quad (4.9)$$

Po przekształceniach [30] otrzymuje się samouzgodnione równanie na przerwę nadprzewodzącą:

$$\Delta = V \Delta \sum_{\mathbf{k}} \frac{1}{2\sqrt{\epsilon_{\mathbf{k}}^2 + \Delta^2}} \operatorname{tgh} \left(\frac{\sqrt{\epsilon_{\mathbf{k}}^2 + \Delta^2}}{2k_B T} \right). \quad (4.10)$$

Rozwiązanie trywialne $\Delta \equiv 0$ oznacza stan normalny, a po podzieleniu obustronnie przez Δ uzyskuje się równanie z rozwiązaniami w stanie nadprzewodzącym:

$$1 = V \sum_{\mathbf{k}} \frac{1}{2\sqrt{\epsilon_{\mathbf{k}}^2 + \Delta^2}} \operatorname{tgh} \left(\frac{\sqrt{\epsilon_{\mathbf{k}}^2 + \Delta^2}}{2k_B T} \right). \quad (4.11)$$

W celu oszacowania wartości przerwy nadprzewodzącej zamienia sumę po wektorach falowych na całkę po energii:

$$\sum_{\mathbf{k}} \rightarrow \int_{\mu - \hbar\omega_D}^{\mu + \hbar\omega_D} N(E) dE, \quad (4.12)$$

przy czym zakres całkowania jest ograniczony przez energię fononów mierzoną częstością Debye'a ω_D . W tym wąskim zakresie energii można z dobrym przybliżeniem przyjąć stałą gęstość stanów $N(E) = N(E_F)$. Wtedy w zerowej temperaturze przerwa nadprzewodząca osiąga wartość:

$$\Delta_0 = 2\hbar\omega_D e^{-\frac{1}{VN(E_F)}}. \quad (4.13)$$

Temperaturę krytyczną znajduje się podstawiając, gdy znika przerwa nadprzewodząca $\Delta(T_c) = 0$:

$$k_B T_c = 1.134 \hbar\omega_D e^{-\frac{1}{VN(E_F)}}. \quad (4.14)$$

Łącząc powyższe wyniki uzyskuje się stały stosunek szerokości przerwy w $T = 0$ do temperatury krytycznej:

$$\frac{2\Delta_0}{k_B T_c} \approx 3.53. \quad (4.15)$$

Stały okazuje się także stosunek skoku elektronowego ciepła właściwego podczas przejścia pomiędzy stanem normalnym i nadprzewodzącym, do T_c :

$$\frac{\Delta C_e}{\gamma T_c} = 1.43, \quad (4.16)$$

gdzie γ jest współczynnikiem Sommerfelda. Odstępstwa od tych wartości często sugerują nietypowy charakter nadprzewodzący, na przykład inny mechanizm parowania, czy silne sprzężenie elektron-fonon. Czynnik $VN(E_F)$ odpowiada stałej sprzężenia oddziaływania elektron-fonon λ , którą zdefiniujemy w dalszej części. Teoria BCS sprawdza się ilościowo w reżimie tak zwanego słabego sprzężenia elektron-fonon, w którym $\lambda < 0.5$. Jej sukces przyczynił się do rozwoju bardziej złożonych modeli pozwalających obliczać własności nadprzewodników z zasad pierwszych.

4.2 Obliczanie oddziaływania elektron-fonon

Zanim została sformułowana teoria BCS, Fröhlich badał oddziaływanie elektron-fonon i zaproponował hamiltonian, który odseparowuje podukład elektronowy od fononowego za pomocą przybliżenia adiabatycznego. Hamiltonian Fröhlicha przyjmuje postać [62]:

$$\hat{H}_F = \hat{H}_e + \hat{H}_p + \hat{H}_{ep}, \quad (4.17)$$

z energią kinetyczną swobodnych elektronów:

$$\hat{H}_e = \sum_{\mathbf{k}, \sigma} \epsilon_{\mathbf{k}} \hat{a}_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger \hat{a}_{\mathbf{k}\sigma}, \quad (4.18)$$

energiami fononów:

$$\hat{H}_p = \sum_{\mathbf{q}, \nu} \hbar \omega_{\mathbf{q}\nu} \left(\hat{b}_{\mathbf{q}\nu}^\dagger \hat{b}_{\mathbf{q}\nu} + \frac{1}{2} \right) \quad (4.19)$$

oraz energią oddziaływania elektron-fonon:

$$\hat{H}_{ep} = \sum_{\mathbf{k}, \sigma} \sum_{\mathbf{q}, \nu} g_{\mathbf{k}+\mathbf{q}, \mathbf{k}}^{\mathbf{q}\nu} \hat{a}_{\mathbf{k}+\mathbf{q}, \sigma}^\dagger \hat{a}_{\mathbf{k}, \sigma} \left(\hat{b}_{\mathbf{q}\nu} + \hat{b}_{-\mathbf{q}\nu}^\dagger \right). \quad (4.20)$$

Element macierzowy $g_{\mathbf{k}+\mathbf{q}, \mathbf{k}}^{\mathbf{q}\nu}$ określa siłę oddziaływania elektron-fonon. Oddziaływanie kulombowskie między elektronami jest pośrednio uwzględnione w efektywnym potencjale jednocząstkowym, który prowadzi do relacji dyspersji $\epsilon_{\mathbf{k}}$, oraz w ekranowanych częstościach fononowych $\omega_{\mathbf{q}\nu}$.

Stosując transformację kanoniczną:

$$e^{-S} \hat{H}_F e^S = \tilde{H}_F \quad (4.21)$$

znajduje się hamiltonian BCS dany równaniem (4.4) wraz z potencjałem oddziaływania elektron-fonon V :

$$V = \sum_{\nu} \frac{\hbar \omega_{\mathbf{q}\nu} |g_{\mathbf{k}+\mathbf{q}, \mathbf{k}}^{\mathbf{q}\nu}|^2}{[\epsilon_{\mathbf{k}} - \epsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}]^2 - [\hbar \omega_{\mathbf{q}\nu}]^2}. \quad (4.22)$$

Widać, że potencjał jest przyciągający pod warunkiem:

$$|\epsilon_{\mathbf{k}} - \epsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}| < \hbar \omega_{\mathbf{q}\nu}. \quad (4.23)$$

Udokładnienie teorii BCS zrealizowano w ramach teorii Migdala-Eliashberga [63], która uwzględnia zależność oddziaływania elektron-fonon od częstości fononów i (w wersji anizotropowej) od wektorów falowych. Pozwala to lepiej uwzględnić m.in. efekty opóźnienia ruchu jononów sieci krystalicznej w stosunku do ruchu elektronów. Masa elektronu jest kilka rzędów wielkości mniejsza od masy jonu, dlatego skala czasowa odpowiedzi układu elektronowego na zaburzenie jest znacznie krótsza od skali czasowej dynamiki sieci krystalicznej. Osłabia to odpychanie kulombowskie przeciwdziałające łączeniu się elektronów w pary Coopera. Punktem wyjścia Eliashberga był hamiltonian Fröhlicha, którego nie udało się rozwiązać za pomocą metod perturbacyjnych. Trudności przewyciężył Migdal [64] stosując formalizm funkcji Greena i wykazując, że poprawki do oddziaływania elektron-fonon są małe $\propto \sqrt{m/M}$ co znacznie zmniejsza liczbę diagramów Feynmana. W dodatku nie jest wymagane założenie słabego sprzężenia elektron-fonon w przeciwieństwie do teorii BCS.

Równania teorii Migdala-Eliashberga są trudne obliczeniowo z powodu zależności występujących w nich funkcji od wektorów falowych \mathbf{k} , dlatego najczęściej w praktyce korzysta się z wycalkowanych po powierzchni Fermiego równań izotropowych (na osi urojonej):

$$Z(i\omega_n) = 1 + \frac{\pi k_B T}{\omega_n} \sum_{n'} \frac{\omega_{n'}}{\sqrt{\omega_{n'}^2 + \Delta^2(i\omega_{n'})}} \lambda(n - n'), \quad (4.24)$$

$$Z(i\omega_n)\Delta(i\omega_n) = \pi k_B T \sum_{n'} \frac{\Delta(i\omega_{n'})}{\sqrt{\omega_{n'}^2 + \Delta^2(i\omega_{n'})}} [\lambda(n - n') - \mu^* \Theta(\omega_c - \omega_{n'})], \quad (4.25)$$

gdzie $Z(i\omega_n)$ jest funkcją renormalizacji masy, $\Delta(i\omega_n)$ jest parametrem porządku (zespoloną funkcją przerwy nadprzewodzącej), $i\omega_n = i(2n + 1)\pi k_B T$ są fermionowymi częstościami Matsubary ($n \in \mathcal{Z}$), a $\Theta(\omega)$ jest funkcją Heavyside'a. Jądro oddziaływania elektron-fonon $\lambda(n - n')$ ma postać:

$$\lambda(n - n') = \int_0^\infty \frac{2\omega \alpha^2 F(\omega)}{(\omega_n - \omega_{n'})^2 + \omega^2} d\omega, \quad (4.26)$$

a $\alpha^2 F(\omega)$ jest izotropową funkcją spektralną Eliashberga (zwaną dalej funkcją Eliashberga) [65]:

$$\alpha^2 F(\omega) = \frac{1}{\hbar N(E_F)} \sum_{m,n} \sum_{\mathbf{q},\nu} \delta(\omega - \omega_{\mathbf{q}\nu}) \sum_{\mathbf{k}} |g_{\mathbf{k}+\mathbf{q},\mathbf{k}}^{\mathbf{q}\nu}(m, n)|^2 \delta(\epsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q},m} - E_F) \delta(\epsilon_{\mathbf{k}n} - E_F), \quad (4.27)$$

która jest pewną globalną funkcją opisującą oddziaływanie elektronów z powierzchni Fermiego z fononami, przy czym indeksy m, n numerują pasma. Elementy macierzowe oddziaływania elektron-fonon są zdefiniowane jako:

$$g_{\mathbf{k}+\mathbf{q},\mathbf{k}}^{\mathbf{q}\nu}(m, n) = \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega_{\mathbf{q}\nu}}} \langle \psi_{\mathbf{k}+\mathbf{q},m} | \delta V_{eff}^{\mathbf{q}\nu} | \psi_{\mathbf{k}n} \rangle, \quad (4.28)$$

gdzie $\delta V_{eff}^{\mathbf{q}\nu}$ jest wariacją potencjału efektywnego występującego w równaniach Kohna-Shama i oblicza się ją za pomocą DFPT:

$$\delta V_{eff}^{\mathbf{q}\nu} = \sum_{\mathbf{R}} \sum_s \frac{\partial V_{eff}}{\partial \mathbf{u}_s(\mathbf{R})} \cdot \mathbf{u}_s(\mathbf{q}\nu) \frac{e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}}}{\sqrt{N}}, \quad (4.29)$$

z indeksem s numerującym atomy w komórce prymitywnej i N określającą liczbę komórek prymitywnych w kryształach. Wektory wychylenia są zdefiniowane jako wektory własne fononów podzielone przez pierwiastek masy:

$$\mathbf{u}_s(\mathbf{q}\nu) = \frac{\mathbf{v}_s(\mathbf{q}\nu)}{\sqrt{M_s}}, \quad (4.30)$$

które odpowiadają równaniu własnemu z macierzą dynamiczną:

$$\sum_{t,\beta} \frac{1}{\sqrt{M_s M_t}} D_{s,t}^{\alpha,\beta}(\mathbf{q}) v_{t\beta}(\mathbf{q}\nu) = \omega_{\mathbf{q}\nu}^2 v_{s\alpha}(\mathbf{q}\nu), \quad (4.31)$$

z którego wynika równanie pomocnicze (3.16). Stała sprzężenia elektron-fonon określa całościowo siłę tego oddziaływania i definiuje się ją jako moment funkcji Eliashberga:

$$\lambda = 2 \int \frac{\alpha^2 F(\omega)}{\omega} d\omega = \sum_{\mathbf{q},\nu} \lambda_{\mathbf{q}\nu}, \quad (4.32)$$

$$\lambda_{\mathbf{q}\nu} = \frac{2}{\hbar N(E_F) \omega_{\mathbf{q}\nu}} \sum_{m,n} \sum_{\mathbf{k}} |g_{\mathbf{k}+\mathbf{q},\mathbf{k}}^{\mathbf{q}\nu}(m,n)|^2 \delta(\epsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q},m} - E_F) \delta(\epsilon_{\mathbf{k}n} - E_F). \quad (4.33)$$

Ponadto λ jest współczynnikiem renormalizującym masę elektronów i elektronowe ciepło właściwe:

$$m^* = m(1 + \lambda) \quad (4.34)$$

$$\gamma = \gamma_{\text{pasm}}(1 + \lambda), \quad (4.35)$$

gdzie γ_{pasm} jest wyznacza z samej struktury pasmowej:

$$\gamma_{\text{pasm}} = \frac{1}{3} \pi^2 k_B^2 N(E_F). \quad (4.36)$$

W analizie oddziaływania elektron-fonon wygodnie jest wprowadzić poszerzenie linii fononowych $\gamma_{\mathbf{q}\nu}$:

$$\gamma_{\mathbf{q}\nu} = 2\pi\omega_{\mathbf{q}\nu} \sum_{m,n} \sum_{\mathbf{k}} |g_{\mathbf{k}+\mathbf{q},\mathbf{k}}^{\mathbf{q}\nu}(m,n)|^2 \delta(\epsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q},m} - E_F) \delta(\epsilon_{\mathbf{k}n} - E_F), \quad (4.37)$$

które łatwiej odnieść do eksperymentu z rozpraszaniem neutronów. Wtedy funkcja Eliashberga może być wyrażona za pomocą poszerzenia linii fononowych:

$$\alpha^2 F(\omega) = \frac{1}{2\pi\hbar N(E_F)} \sum_{\mathbf{q},\nu} \frac{\gamma_{\mathbf{q}\nu}}{\omega_{\mathbf{q}\nu}} \delta(\omega - \omega_{\mathbf{q}\nu}) \quad (4.38)$$

i podobnie stała sprzężenia elektron-fonon:

$$\lambda_{\mathbf{q}\nu} = \frac{\gamma_{\mathbf{q}\nu}}{\pi\hbar N(E_f) \omega_{\mathbf{q}\nu}^2}. \quad (4.39)$$

Z powyższego wyrażenia widać, że siłe oddziaływania elektron-fonon sprzyjają duże poszerzenia linii fononowych dla modów o niskich częstościach.

Czas obliczeń DFPT rośnie bardzo szybko z liczbą atomów w komórce, dlatego ta metoda nie jest optymalna do badania dużych struktur czy układów domieszkowanych, symulowanych za pomocą superkomórki. Problem staje się znacznie prostszy dzięki tzw. przybliżeniu RMTA (*Rigid Muffin Tin Approximation*), które pozwala wyznaczyć stałą sprzężenia elektron-fonon z niezależnie obliczonej części elektronowej i fononowej. Można zauważyć, że całkując funkcję Eliashberga z częstością otrzymuje się wielkość niezależną od częstości:

$$I \equiv \int_0^{\omega_{max}} \omega \alpha^2 F(\omega) d\omega = \frac{1}{N(E_F)} \int_0^{\omega_{max}} d\omega \sum_{\mathbf{q},\nu} \delta(\omega - \omega_{\mathbf{q}\nu})$$

$$\times \sum_{m,n} \sum_{\mathbf{k}} \left| \left\langle \psi_{\mathbf{k}+\mathbf{q},m} \left| \sum_{\mathbf{R}} \sum_s \frac{\partial V_{eff}}{\partial \mathbf{u}_s(\mathbf{R})} \cdot \frac{\mathbf{v}_s(\mathbf{q}\nu)}{\sqrt{2M_s}} \frac{e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}}}{\sqrt{N}} \right| \psi_{\mathbf{k}n} \right\rangle \right|^2 \delta(\epsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q},m} - E_F) \delta(\epsilon_{\mathbf{k}n} - E_F) \quad (4.40)$$

która charakteryzuje wkład elektronowy do oddziaływania elektron-fonon. Następnie wprowadza się wielkość:

$$\langle \omega^2 \rangle \equiv \int_0^{\omega_{max}} \omega \alpha^2 F(\omega) d\omega / \int_0^{\omega_{max}} \frac{\alpha^2 F(\omega)}{\omega} d\omega, \quad (4.41)$$

która ma wymiar średniej kwadratu częstości². Jeżeli funkcja Eliashberga i fononowa gęstość stanów mają zbliżony kształt, wtedy oddziaływanie elektron-fonon jest izotropowe i można zapisać:

$$\alpha^2 F(\omega) \approx \alpha^2 \cdot F(\omega), \quad (4.42)$$

gdzie $\alpha^2 = \text{const}$, dzięki czemu częstość (4.41) można wyznaczyć z samej fononowej gęstości stanów:

$$\int_0^{\omega_{max}} \omega \alpha^2 F(\omega) d\omega / \int_0^{\omega_{max}} \frac{\alpha^2 F(\omega)}{\omega} d\omega \approx \int_0^{\omega_{max}} \omega F(\omega) d\omega / \int_0^{\omega_{max}} \frac{F(\omega)}{\omega} d\omega \quad (4.43)$$

Za pomocą całki (4.40) dla układów monoatomowych można zdefiniować tzw. współczynnik McMillana-Hopfielda η [62, 66, 67]:

$$\eta = 2MI. \quad (4.44)$$

Stosując szereg dalszych przybliżeń, w szczególności zakładając, że potencjał efektywny, działający na elektrony w kryształach, ma symetrię sferyczną, sztywno przesuwa się z ruchem jonów oraz że wartości własne energii pasmowej elektronów zależą jedynie od długości wektora falowego (tzw. przybliżenie pasm sferycznych) [68] w ramach metody RMTA można wyznaczyć parametr McMillana-Hopfielda jako [69]:

$$\eta = \sum_l \frac{(2l+2)n_l(E_F)n_{l+1}(E_F)}{(2l+1)(2l+3)N(E_F)} \left| \int_0^{R_{MT}} r^2 R_l(E_F, r) \frac{dV(r)}{dr} R_{l+1}(E_F, r) dr \right|^2, \quad (4.45)$$

gdzie l jest orbitalną liczbą kwantową, $n_l(E_F)$ jest wkładem l -tego orbitalu do gęstości stanów, $V(r)$ jest potencjałem sferycznym a $R_{l+1}(E_F, r)$ jest znormalizowaną radialną funkcją falową wewnątrz sfery *muffin tin* o promieniu R_{MT} . Stała sprzężenia elektron-fonon przyjmuje wówczas postać [66]:

$$\lambda = \frac{\eta}{M\langle \omega^2 \rangle}. \quad (4.46)$$

Przy użyciu powyższego wzoru prowadzono pierwsze obliczenia stałych sprzężenia elektron-fonon dla nadprzewodników pierwiastkowych [70]. Sukces tego podejścia opierał się na fakcie, że wyznaczenie współczynników McMillana-Hopfielda jest możliwe na podstawie znajomości samej struktury elektronowej, natomiast wkład fononowy w powyższym równaniu, dla układów pierwiastkowych można było oszacować przy pomocy modelu Debye'a i korzystając z doświadczalnie wyznaczonej częstości (temperatury) Debye'a:

$$\langle \omega_s^2 \rangle \approx \frac{1}{2} \Theta_D^2. \quad (4.47)$$

Podejście to rozszerzono następnie na układy z bazą wieloatomową oraz stopy: [71]:

$$\lambda = \sum_s \frac{c_s \eta_s}{M_s \langle \omega_s^2 \rangle}, \quad (4.48)$$

²Ścisłej jest to drugi moment funkcji $\alpha^2 F(\omega)/\omega$, zob. dyskusję w [62]

gdzie c_s jest koncentracją danego atomu w komórce prymitywnej a $\langle \omega_s^2 \rangle$ oblicza się z równania (4.43) wstawiając parcjalną fononową gęstość stanów $F_s(\omega)$. Parametr McMillana-Hopfielda oblicza się wówczas z wzoru identycznego z (4.45), odnosząc wszystkie wielkości do parametru atomu s w danej sferze MT [71, 72]. Metoda RMTA z potencjałem sferycznym sprawdza się najlepiej w obliczeniach dla układów metali przejściowych o symetrii regularnej, natomiast dla układów o niskiej symetrii oraz zbudowanych z pierwiastków bloków s i p zwykle niedoszacowuje siłę oddziaływania elektron-fonon [71]. Dalej można ją uogólnić na potencjały niesferyczne [73], lepiej uwzględniające symetrię funkcji falowej, co prowadzi do zwiększenia oszacowanej siły oddziaływania elektron-fonon i zbliżenia jej do wartości uzyskanej innymi metodami.

4.3 Obliczanie temperatury krytycznej

Wyrażenie na temperaturę krytyczną z teorii BCS poprawnie ją przewiduje w przypadku układów o słabym sprzężeniu elektron-fonon i zanedbywalnie małym odpychaniu kulombowskim między elektronami. Dokładniejsze obliczenia korzystające z równań Eliashberga sprawdzają się w szerszym zakresie, ale są skomplikowane i czasochłonne, dlatego powstały przybliżone wzory na T_c . Pierwszym z nich jest formuła McMillana, który na podstawie fononowej gęstości stanów niobu i wybranych wartości stałej sprzężenia elektron-fonon sparametryzował numeryczne rozwiązania równań Eliashberga [66]. McMillan wyznaczył formułę w postaci podobnej do wyrażenia z teorii BCS $T_c \propto \exp[f(\lambda)]$:

$$k_B T_c = \frac{\hbar \Theta_D}{1.45} \exp \left[-\frac{1.04(1 + \lambda)}{\lambda - \mu^*(1 + 0.62\lambda)} \right], \quad (4.49)$$

gdzie μ^* jest parametrem efektywnego oddziaływania kulombowskiego i najczęściej zakłada się wartości w przedziale 0.1-0.13. Obliczenie μ^* przez bezpośrednie uwzględnienie oddziaływania elektron-elektron jest możliwe na przykład w ramach teorii funkcjonału gęstości dla nadprzewodników, której poświęcono następny podrozdział. Formuła McMillana jest powszechnie wykorzystywana do znajdowania stałej sprzężenia elektron-fonon na podstawie eksperymentalnej temperatury krytycznej, co stanowi możliwość weryfikacji teoretycznej wartości λ .

Podobną procedurę parametryzacji rozwiązań równań Eliashberga dokonali Allen i Dynes na podstawie różnych postaci funkcji Eliashberga ołowiu, rtęci i modelu Einsteina [74]. Zmodyfikowali formułę McMillana przez zmianę czynnika przed eksponentą:

$$k_B T_c = \frac{\hbar \langle \omega_{log}^{\alpha^2 F} \rangle}{1.2} \exp \left[-\frac{1.04(1 + \lambda)}{\lambda - \mu^*(1 + 0.62\lambda)} \right], \quad (4.50)$$

gdzie $\langle \omega_{log}^{\alpha^2 F} \rangle$ jest specyficznie zdefiniowaną średnią logarytmiczną:

$$\langle \omega_{log}^{\alpha^2 F} \rangle = \exp \left(\frac{2}{\lambda} \int_0^{\omega_{max}} \alpha^2 F(\omega) \frac{\ln \omega}{\omega} d\omega \right). \quad (4.51)$$

Te czynniki są korzystniejsze w obliczeniach teoretycznych, ponieważ nie wymagają wyznaczania częstości Debye'a, która nie jest jednoznacznie zdefiniowana dla kryształów z więcej niż jednym atomem w komórce prymitywnej. Ponadto Allen-Dynes przyjęli mniejszą wartość $\mu^* = 0.1$.

Wzór Allena-Dynesa w powyższej postaci sprawdza się dla $\lambda < 1$, ale w przypadku związków z silniejszym sprzężeniem z $\lambda > 1$ należy stosować poprawki w postaci:

$$k_B T_c = f_1 f_2 \frac{\hbar \langle \omega_{log}^{\alpha^2 F} \rangle}{1.2} \exp \left[-\frac{1.04(1 + \lambda)}{\lambda - \mu^*(1 + 0.62\lambda)} \right], \quad (4.52)$$

$$f_1 = [1 + (\lambda/\Lambda_1)^{3/2}]^{1/3}, \quad (4.53)$$

$$f_2 = 1 + \frac{(\bar{\omega}_2 / \langle \omega_{log}^{\alpha^2 F} \rangle - 1) \lambda^2}{\lambda^2 + \Lambda_2^2}, \quad \bar{\omega}_2 = \sqrt{2 \langle \omega^2 \rangle}, \quad (4.54)$$

$$\Lambda_1 = 2.46(1 + 3.8\mu^*), \quad (4.55)$$

$$\Lambda_2 = 1.82(1 + 6.3\mu^*) \left(\bar{\omega}_2 / \langle \omega_{log}^{\alpha^2 F} \rangle \right). \quad (4.56)$$

4.4 DFT dla nadprzewodników

Licząc temperaturę krytyczną ze wzoru Allena-Dynesa najczęściej zakłada się wartość parametru pseudopotencjału kulombowskiego, czyli takie obliczenia nie są z zasad pierwszych. Jednak często jest to dobre przybliżenie, ponieważ oddziaływanie elektron-elektron ma niewielki wpływ na normalizację stałej sprzężenia elektron-fonon [75]:

$$\lambda - \mu^* = \lambda - \frac{\mu}{1 + \mu \ln(E_{el}/E_{ph})}. \quad (4.57)$$

Skala energii struktury elektronowej E_{el} (zwykle wyrażona energią Fermiego) jest trzy rzędy wielkości większa od energii fononów E_{ph} (zwykle danej częstością Debye'a), ale ich iloraz występuje pod logarytmem, dlatego wartości μ^* są zbliżone w wielu związkach. Parametr μ reprezentuje rozpraszanie elektronów tworzących pary Coopera pod wpływem ekranowanego oddziaływania kulombowskiego:

$$\mu = N(E_F) \langle U_C(n\mathbf{k}, n'\mathbf{k}') \rangle, \quad (4.58)$$

które jest średniowane po powierzchni Fermiego.

Formalizm Migdala-Eliashberga odniósł spory sukces w przypadku związków z silniejszym oddziaływaniem elektron-fonon i obecnie przechodzi renesans dzięki poradzeniu sobie z wysokociśnieniowymi nadprzewodnikami wodorowymi H_2S - H_3S . Uwzględnienie efektów oddziaływania elektron-elektron z zasad pierwszych w tej teorii okazuje się trudne a rozwiązywanie równań Eliashberga jest czasochłonne, dlatego nadal istnieje potrzeba rozwoju metod obliczeniowych do badania nadprzewodnictwa. Ogromna popularność teorii funkcjonału gęstości wynika ze świetnego kompromisu dokładności i czasu obliczeń. Okazuje się, że nadprzewodnictwo można badać metodami w pełni z zasad pierwszych w ramach podobnie sformułowanej teorii funkcjonału gęstości dla nadprzewodników (SCDFT). Zamiast jednej gęstości elektronowej wprowadza się trzy gęstości traktowane na równi: zwyczajną gęstość elektronową $n(\mathbf{r})$, anomalną związaną z parametrem porządku w nadprzewodniku $\chi(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ i gęstość jonową $\Gamma(\bar{\mathbf{R}})$, gdzie $\bar{\mathbf{R}} = \{\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_N\}$. Wszystkie nieznanne efekty wielociałowe są zapisane w wyrazie z energią wymiennie-korelacyjną. Punktem wyjścia jest hamiltonian [76]:

$$\hat{H} = \hat{T}^e + \hat{T}^n + \hat{U}^{en} + \hat{U}^{ee} + \hat{V}_{ext}^e + \hat{V}_{ext}^n + \hat{V}_{ext} - \mu \hat{N}, \quad (4.59)$$

gdzie \hat{T}^e i \hat{T}^n opisują energię kinetyczną elektronów i jonów, a \hat{U}^{en} i \hat{U}^{ee} przedstawiają energię potencjalną oddziaływania elektron-jon i elektron-elektron. Wyrazy \hat{T}^e , \hat{T}^n i \hat{U}^{ee} przyjmują taką samą formę jak w DFT, natomiast oddziaływanie elektron-jon ma postać:

$$\hat{U}^{en} = - \sum_{\sigma} \int d^3\mathbf{r} \int d^3\mathbf{R} \hat{\psi}_{\sigma}^{\dagger}(\mathbf{r}) \hat{\Phi}_{\sigma}^{\dagger}(\mathbf{R}) \frac{Z}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}|} \hat{\Phi}(\mathbf{R}) \hat{\psi}_{\sigma}(\mathbf{r}), \quad (4.60)$$

gdzie $\hat{\psi}_{\sigma}(\mathbf{r})$ jest operatorem elektronowym a $\hat{\Phi}(\mathbf{R})$ operatorem jonowym z pominiętym indeksem spinu jądra dla uproszczenia. Operator liczby cząstek \hat{N} odnosi się do elektronów. Sieć krystaliczna nie jest traktowana jako zewnętrzny potencjał dla elektronów, tylko jest uwzględniona w wyrazie \hat{U}^{en} . Potencjał zewnętrzny, z którym oddziałują elektrony:

$$\hat{V}_{ext}^e = \sum_{\sigma} \int d^3\mathbf{r} \hat{\psi}_{\sigma}^{\dagger}(\mathbf{r}) v_{ext}^e(\mathbf{r}) \hat{\psi}_{\sigma}(\mathbf{r}) \quad (4.61)$$

jest pewnym trikiem ułatwiającym wyprowadzenia i później zeruje się go. Wyraz \hat{V}_{ext}^n opisuje oddziaływanie jon-jon:

$$\hat{V}_{ext}^n = \int d^3\bar{\mathbf{R}} v_{ext}^n(\bar{\mathbf{R}}) \Gamma(\bar{\mathbf{R}}) \quad (4.62)$$

przy czym $d^3\bar{\mathbf{R}} = d^3\mathbf{R}_1 d^3\mathbf{R}_2 \dots d^3\mathbf{R}_N$. Ostatni wyraz \hat{V}_{ext} definiuje parowanie singletowe ³:

$$\hat{V}_{ext} = - \int d^3\mathbf{r} \int d^3\mathbf{r}' [\Delta_{ext}^*(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \hat{\psi}_{\uparrow}(\mathbf{r}) \hat{\psi}_{\downarrow}(\mathbf{r}') + h.c.] \quad (4.63)$$

i jest niezbędny do złamania symetrii hamiltonianu, żeby pojawiło się nadprzewodnictwo. Gęstości występujące w SCDFD definiuje się jako średnie termiczne:

$$\langle \hat{A} \rangle_T = \text{Tr}\{\rho_0 \hat{A}\}, \quad (4.64)$$

z operatorem gęstości ρ_0 :

$$\rho_0 = \frac{e^{-\beta \hat{H}}}{\text{Tr}\{e^{-\beta \hat{H}}\}}, \quad (4.65)$$

gdzie $\beta = 1/T$ jest odwrotną temperaturą. Wtedy gęstości przyjmują postać:

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{\sigma} \left\langle \hat{\psi}_{\sigma}^{\dagger}(\mathbf{r}) \hat{\psi}_{\sigma}(\mathbf{r}) \right\rangle_T, \quad (4.66)$$

$$\chi(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \left\langle \hat{\psi}_{\uparrow}(\mathbf{r}) \hat{\psi}_{\downarrow}(\mathbf{r}') \right\rangle_T, \quad (4.67)$$

$$\Gamma(\bar{\mathbf{R}}) = \left\langle \hat{\Phi}^{\dagger}(\mathbf{R}_1) \dots \hat{\Phi}^{\dagger}(\mathbf{R}_N) \hat{\Phi}(\mathbf{R}_N) \dots \hat{\Phi}(\mathbf{R}_1) \right\rangle_T \quad (4.68)$$

Analogicznie jak w podejściu Kohna-Shama w DFT, układ oddziałujących cząstek mapuje się do układu nieoddziałujących cząstek ⁴ przez wydzielenie części z efektami wymiennie-korelacyjnymi. Definiuje się potencjał termodynamiczny Ω_s w skończonej temperaturze [78], który osiąga minimum dla gęstości w stanie podstawowym podobnie jak funkcjonal energii w DFT w $T = 0$:

$$\Omega_s[n, \chi, \Gamma] = F_s[n, \chi, \Gamma] + \int d^3\mathbf{r} n(\mathbf{r}) [v_s^e(\mathbf{r}) - \mu_s]$$

³Formalizm można rozszerzyć o parowanie trypletowe [77].

⁴Nieoddziałujące cząstki reprezentują elektrony nadprzewodzące. Jony nadal oddziałują ze sobą i dopiero później zostaną wydzielone do osobnego równania.

$$- \int d^3\mathbf{r} \int d^3\mathbf{r}' [\chi(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \Delta_s^*(\mathbf{r}, \mathbf{r}') + h.c.] + \int d^3\bar{\mathbf{R}} \Gamma(\bar{\mathbf{R}}) v_s^n(\bar{\mathbf{R}}). \quad (4.69)$$

Funkcjonał $F_s[n, \chi, \Gamma]$ jest uniwersalny, ponieważ nie zależy od postaci zewnętrznych potencjałów. Potencjał elektronowy $v_s^e(\mathbf{r})$ ma postać:

$$v_s^e[n, \chi, \Gamma](\mathbf{r}) = -Z \sum_{\alpha} \int d^3\bar{\mathbf{R}} \frac{\Gamma(\bar{\mathbf{R}})}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\alpha}|} + \int d^3\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + v_{xc}^e[n, \chi, \Gamma](\mathbf{r}), \quad (4.70)$$

gdzie pierwsze dwa wyrazy są potencjałami Hartreego oddziaływania elektron-jon i elektron-elektron. $\Delta_s(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ jest anomalnym potencjałem:

$$\Delta_s[n, \chi, \Gamma](\mathbf{r}, \mathbf{r}') = -\frac{\chi(\mathbf{r}, \mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \Delta_{xc}[n, \chi, \Gamma](\mathbf{r}, \mathbf{r}'), \quad (4.71)$$

a $v_s^n(\bar{\mathbf{R}})$ jest potencjałem jonowym:

$$v_s^n[n, \chi, \Gamma](\bar{\mathbf{R}}) = \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{Z^2}{|\mathbf{R}_{\alpha} - \mathbf{R}_{\beta}|} - Z \sum_{\alpha} \int d^3\mathbf{r} \frac{n(\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\alpha}|} + v_{xc}^n[n, \chi, \Gamma](\bar{\mathbf{R}}). \quad (4.72)$$

Problem minimalizacji funkcjonału (4.69) upraszcza się przez wydzielenie trzech równań, które należy rozwiązywać w sposób samouzgodniony. Podobnie jak w przybliżeniu Borna-Oppenheimera wydziela się równanie jonowe a pozostałe dwa równania elektronowe uzyskuje się przez zastosowanie transformacji Bogoljubova:

$$\left[-\frac{\nabla^2}{2} + v_s^e(\mathbf{r}) - \mu \right] u_i(\mathbf{r}) + \int d^3\mathbf{r}' \Delta_s(\mathbf{r}, \mathbf{r}') v_i(\mathbf{r}') = \tilde{E}_i u_i(\mathbf{r}), \quad (4.73)$$

$$- \left[-\frac{\nabla^2}{2} + v_s^e(\mathbf{r}) - \mu \right] v_i(\mathbf{r}) + \int d^3\mathbf{r}' \Delta_s^*(\mathbf{r}, \mathbf{r}') u_i(\mathbf{r}') = \tilde{E}_i v_i(\mathbf{r}). \quad (4.74)$$

Amplitudy cząstek $u_i(\mathbf{r})$ i dziur $v_i(\mathbf{r})$ mogą być rozwinięte w bazie funkcji własnych $\phi_i(\mathbf{r})$ równania w stanie normalnym:

$$\left[-\frac{\nabla^2}{2} + v_s^e(\mathbf{r}) - \mu \right] \phi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \phi_i(\mathbf{r}) \quad (4.75)$$

Podstawowym problemem SCDFT jest obliczenie przerwy nadprzewodzącej z wystarczającą dokładnością, z powodu jej niewielkiej szerokości, rzędu kilku meV, przy jednocześnie konieczności pokrycia widma energii struktury elektronowej, rzędu wielu eV. Okazuje się, że te dwie skale energetyczne rozdzielają się przez zastosowanie przybliżenia rozprzegającego [79–81], w którym rozwinięcia amplitud $u_i(\mathbf{r})$ i $v_i(\mathbf{r})$ ucina się na pierwszym wyrazie. Po przejściu do przestrzeni pędowej współczynniki mają postać:

$$u_i(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k}} u_{i\mathbf{k}} \phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \approx u_{n\mathbf{k}} \phi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (4.76)$$

$$v_i(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k}} v_{i\mathbf{k}} \phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \approx v_{n\mathbf{k}} \phi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (4.77)$$

Wtedy równania elektronowe (4.73,4.74) upraszczają się do:

$$(\epsilon_{n\mathbf{k}} - \mu) u_{n\mathbf{k}} + \Delta_{n\mathbf{k}} v_{n\mathbf{k}} = E_{n\mathbf{k}} u_{n\mathbf{k}}, \quad (4.78)$$

$$-(\epsilon_{n\mathbf{k}} - \mu) v_{n\mathbf{k}} + \Delta_{n\mathbf{k}}^* u_{n\mathbf{k}} = E_{n\mathbf{k}} v_{n\mathbf{k}}, \quad (4.79)$$

gdzie wartości własne przyjmują postać:

$$E_{n\mathbf{k}} = \pm \sqrt{(\epsilon_{n\mathbf{k}} - \mu)^2 + |\Delta_{n\mathbf{k}}|^2} \equiv \pm \sqrt{\xi_{n\mathbf{k}}^2 + |\Delta_{n\mathbf{k}}|^2} \quad (4.80)$$

która umożliwia interpretację $\Delta_{n\mathbf{k}}$ jako funkcję przerwy nadprzewodzącej.

Po dalszych przekształceniach [7, 76] uzyskuje się równanie samouzgodnione na przerwę nadprzewodzącą:

$$\Delta_{n\mathbf{k}} = -\frac{1}{2} \sum_{n', \mathbf{k}'} \frac{K_{n\mathbf{k}n'\mathbf{k}'}(\xi_{n\mathbf{k}}, \xi_{n'\mathbf{k}'})}{1 + Z_{n\mathbf{k}}(\xi_{n\mathbf{k}})} \frac{\Delta_{n'\mathbf{k}'}}{\sqrt{\xi_{n'\mathbf{k}'}^2 + \Delta_{n'\mathbf{k}'}^2}} \tanh \left(\frac{\sqrt{\xi_{n'\mathbf{k}'}^2 + \Delta_{n'\mathbf{k}'}^2}}{2T} \right). \quad (4.81)$$

W tej pracy korzystano z SCDFT zaimplementowanej w pakiecie Superconducting-Toolkit (SCTK), który jest sprzężony z Quantum Espresso i bierze obliczone w nim wartości własne $\xi_{n\mathbf{k}}$, funkcje własne $\phi_{n\mathbf{k}\sigma}(\mathbf{r})$, częstości fononowe $\omega_{\mathbf{q}\nu}$ i elementy macierzowe oddziaływania elektron-fonon $g_{n\mathbf{k}n'\mathbf{k}'}^{\mathbf{q}\nu}$. Jądro całkowania $K_{n\mathbf{k}n'\mathbf{k}'}(\xi_{n\mathbf{k}}, \xi_{n'\mathbf{k}'})$:

$$K_{n\mathbf{k}n'\mathbf{k}'}(\xi_{n\mathbf{k}}, \xi_{n'\mathbf{k}'}) = K_{n\mathbf{k}n'\mathbf{k}'}^{ep}(\xi_{n\mathbf{k}}, \xi_{n'\mathbf{k}'}) + K_{n\mathbf{k}n'\mathbf{k}'}^{ee}(\xi_{n\mathbf{k}}, \xi_{n'\mathbf{k}'}) + K_{n\mathbf{k}n'\mathbf{k}'}^{sf}(\xi_{n\mathbf{k}}, \xi_{n'\mathbf{k}'}) \quad (4.82)$$

opisuje efekty tworzenia i niszczenia par Coopera związane kolejno z oddziaływaniem elektron-fonon, elektron-elektron i fluktuacjami spinowymi. Współczynnik renormalizacji masy $Z_{n\mathbf{k}}(\xi_{n\mathbf{k}})$:

$$Z_{n\mathbf{k}}(\xi_{n\mathbf{k}}) = Z_{n\mathbf{k}}^{ep}(\xi_{n\mathbf{k}}) + Z_{n\mathbf{k}}^{sf}(\xi_{n\mathbf{k}}) \quad (4.83)$$

nie zawiera części kulombowskiego odpychania elektron-elektron, ponieważ już jest ona uwzględniona w wartościach własnych $\xi_{n\mathbf{k}}$. Dokładne wyrażenia na $K_{n\mathbf{k}n'\mathbf{k}'}(\xi_{n\mathbf{k}}, \xi_{n'\mathbf{k}'})$ i $Z_{n\mathbf{k}}(\xi_{n\mathbf{k}})$ można znaleźć w literaturze [7]. Ekranowane oddziaływanie kulombowskie jest liczone na podstawie przybliżenia przypadkowych faz (*Random Phase Approximation*) [82]. Parametr odpychania kulombowskiego μ wyznacza się średniując $K_{n\mathbf{k}n'\mathbf{k}'}^{ee}$ po powierzchni Fermiego:

$$\mu = \frac{1}{N(E_F)} \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'n'n'} K_{n\mathbf{k}n'\mathbf{k}'}^{ee} \delta(\xi_{n\mathbf{k}}) \delta(\xi_{n'\mathbf{k}'}) \quad (4.84)$$

Ostatecznie temperaturę krytyczną w pełni z zasad pierwszych znajduje się z warunku znikania przerwy w $\Delta_{n\mathbf{k}}(T_c) = 0$ we wszystkich pasmach n i punktach \mathbf{k} .

Część II

Wyniki obliczeń

Rozdział 5

Nadprzewodnictwo w MgPd_2Sb i LiGa_2Ir o umiarkowanej sile sprzężenia

Związki MgPd_2Sb i LiGa_2Ir będą pierwszymi z omawianych w tej rozprawie nadprzewodników z rodziny tzw. faz Heuslera¹. Wybór tych układów związany był z toczącymi się równolegle badaniami eksperymentalnymi, zainicjowanymi w zespole prof. Tomasza Klimczuka z Politechniki Gdańskiej i prowadzonymi we współpracy z Uniwersytetem w Princeton (Stany Zjednoczone).

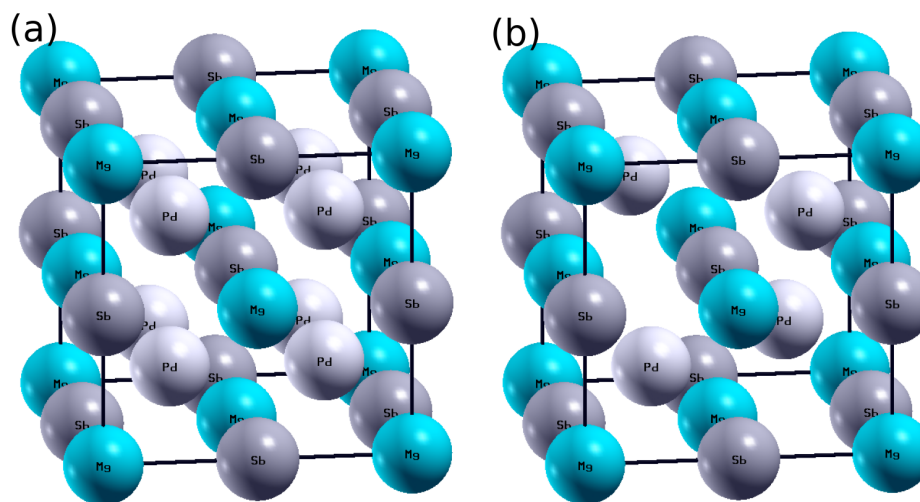
Prezentowane tutaj wyniki obliczeń teoretycznych, wykonanych przez autora rozprawy, wraz z wynikami badań doświadczalnych, opublikowano w pracach:

- „ MgPd_2Sb : A Mg-based Heusler-type superconductor”, M. J. Winiarski, G. Kuderowicz, K. Górnicka, L. S. Litzbarski, K. Stolecka, B. Wiendlocha, R. J. Cava, and T. Klimczuk, *Physical Review B* **103**, 214501 (2021).
- „Superconductivity in LiGa_2Ir Heusler type compound with $\text{VEC}=16$ ”, K. Górnicka, G. Kuderowicz, M. J. Winiarski, B. Wiendlocha, and T. Klimczuk, *Scientific Reports* **11**, 16517 (2021).

Były to pierwsze, teoretyczne i eksperymentalne badania nad oddziaływaniem elektron-fonon i nadprzewodnictwem tych układów. Powyższe związki okazały się słabo, bądź umiarkowanie-sprężonymi nadprzewodnikami z parowaniem za pomocą oddziaływania elektron-fonon.

Jak wspomniano, MgPd_2Sb i LiGa_2Ir należą do bogatej rodziny faz Heuslera zawierającej ponad tysiąc układów [83,84]. Krystalizują one w strukturze regularnej ściennej centrowanej, którą można rozważać jako podsieć AB typu NaCl wraz z atomami C w lukach tetraedrycznych. W większości przypadków w parze AB występuje jeden elektrododatni pierwiastek (metale ziem rzadkich, wczesne metale przejściowe) oraz jeden elektroujemny pierwiastek z bloku p. Natomiast atom C pochodzi z grup późnych metali przejściowych. Wśród faz Heuslera można wyróżnić podstruktury:

¹W literaturze anglojęzycznej wymiennie używane są określenia „fazy Heuslera” (*Heusler phases*), „związki Heuslera” (*Heusler compounds*) oraz „stopy Heuslera” (*Heusler alloys*). Jest to trochę mylące, ponieważ określenia „stopy” i „związki” sugerują nieuporządkowanie bądź uporządkowanie atomów w układzie, więc nie powinny być używane wymiennie w stosunku do tego samego materiału. Sytuacja ta zapewne wynika z faktu, że w tych materiałach często mamy do czynienia z trudnym do precyzyjnego określenia nieporządkiem antystrukturalnym pomiędzy atomami na poszczególnych podsieciach, więc nie jest pewne czy układ jest w pełni uporządkowany, czy nie.



Rysunek 5.1: Komórka elementarna (a) całego Heuslera (MgPd_2Sb) i (b) pół-Heuslera (MgPdSb). Rysunek wykonano za pomocą programu XCrystDen [85].

- pełny Heusler - wszystkie luki tetraedryczne wypełnione, $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$, grupa przestrzenna nr 225
- pół-Heusler - połowa luk wypełniona, $\text{F}\bar{4}3\text{m}$, grupa przestrzenna nr 216

Rysunek 5.1 przedstawia komórki elementarne pełnego i pół-Heuslera na przykładzie MgPd_2Sb i MgPdSb . Wszystkie analizowane w tej pracy związki Heuslera są typu pełnego Heuslera.

Fazy Heuslera są chętnie badane ze względu na wielką różnorodność przejawianych własności fizycznych. Występuje w nich między innymi pół-metaliczny ferromagnetyzm [86–95], efekt magnetycznej pamięci kształtu [96,97], stany ciężko fermionowe [98–102], fale gęstości ładunku [103], topologicznie nietrywialne stany [104–108] czy nadprzewodnictwo [109–114]. W dodatku w wielu przypadkach można łatwo kontrolować te własności za pomocą domieszkowania [89, 115–117] i ciśnienia [118, 119].

MgPd_2Sb jest niskotemperaturowym nadprzewodnikiem II rodzaju o temperaturze krytycznej $T_c \approx 2.1$ K. Jego badanie rozpoczęło się przypadkiem, gdy podczas syntezy $\text{Mg}_2\text{Pd}_3\text{Sb}_4$ wykryto ślady niezidentyfikowanej fazy nadprzewodzącej. Następnie rozważania o liczbie elektronów walencyjnych na atom (e/at) zasugerowały możliwego kandydata na nowego nadprzewodnika. B. T. Matthias zaobserwował empiryczną zależność między T_c a e/at , w której optymalna T_c występuje przy dwóch maksimach w pobliżu 5 i 7 e/at [120, 121]. Nadprzewodnictwo w fazach Heuslera daje się opisać tą regułą [110], zatem MgPd_2Sb z $e/at = 6.75$ był dobrym kandydatem na nadprzewodnik, co motywowało do opanowania trudnej syntezy tego związku.

Warto tutaj przytoczyć, że nadprzewodnictwo jest stosunkowo rzadkie wśród związków Heuslera, gdyż występują tylko w około 35 układach [114]. Ich temperatury krytyczne są rzędu kilku Kelwinów, a najwyższą $T_c = 5.5$ K zaobserwowano w YPd_2Sn [122], który po dokładniejszej analizie okazał się trochę oddalony od stechiometrii 1:2:1 (52% Pd i po 24% Y i Sn). Zatem zgodnie z naszą wiedzą, ScAu_2Al ma najwyższą T_c spośród czystych związków Heuslera. Większość nadprzewodzących związków Heuslera zawiera między 25 a 29 elektronów walencyjnych. Natomiast LiGa_2Ir [123] i LiGa_2Rh [124] są jedynymi znanymi przypadkami z 16 elektronami walencyjnymi. Eksperymentalne stałe sprężenia elektron-fonon

sięgają od ok. 0.4 do ok. 0.8. Najsilniejsze sprzężenie elektron-fonon i drugą najwyższą $T_c = 5.12$ K zaobserwowano w ScAu₂Al [125], co skłoniło do teoretycznego badania tego związku.

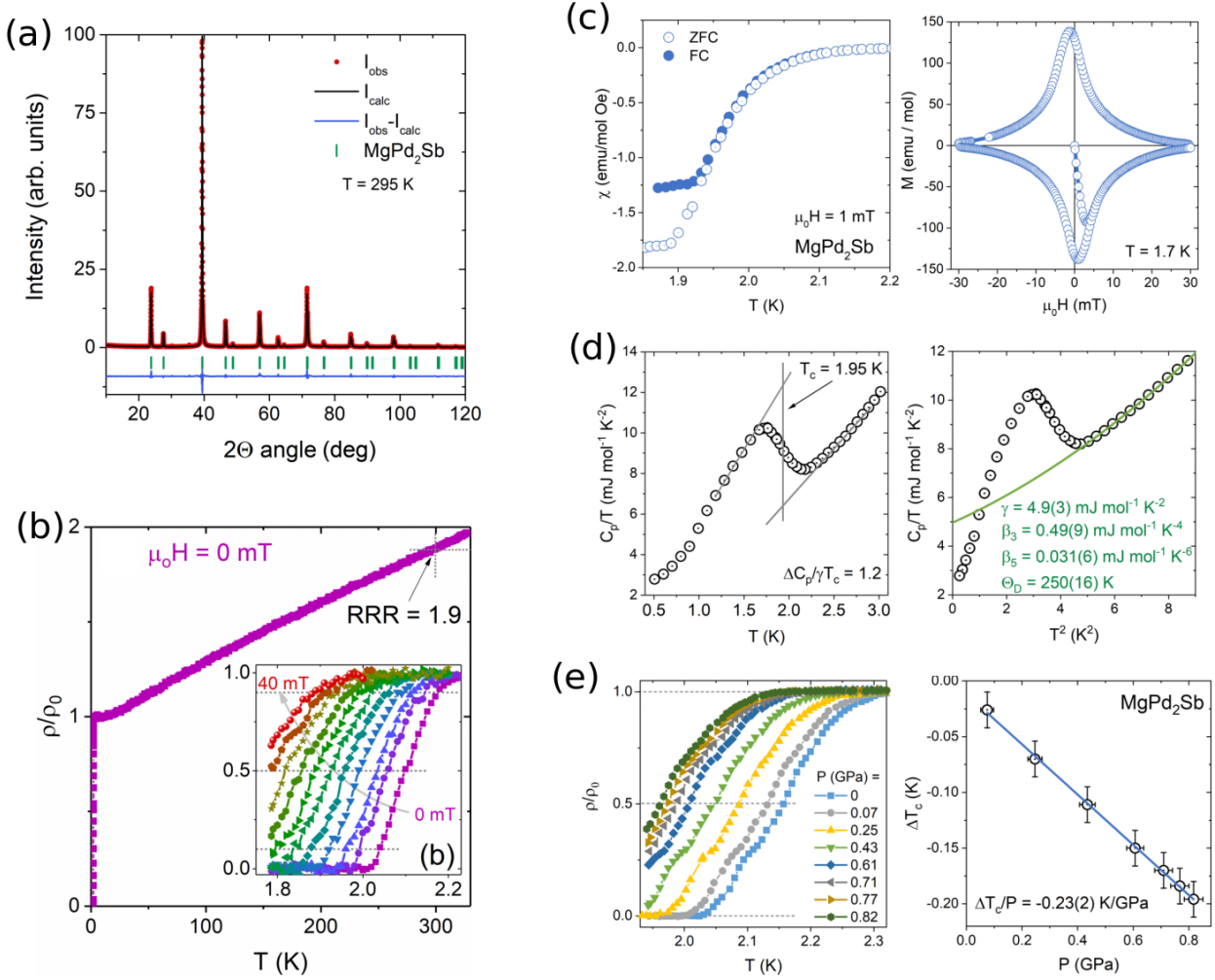
Obecnie poszukiwanie nowych związków nadprzewodzących ułatwia istnienie baz materiałowych takich jak Materials Project Database [126], które zbierają wyniki wielkoskalowych obliczeń, badających niemal dowolne związki chemiczne. Same obliczenia struktury elektronowej nie są wystarczające do prognozowania wystąpienia nadprzewodnictwa w materiale, ale wnioski z jej analizy stanowią wskazówkę do zawężenia obszaru poszukiwań. Według teorii BCS wysoka gęstość stanów jest korzystna dla nadprzewodnictwa, ponieważ jest proporcjonalna do stałej sprzężenia elektron-fonon, dlatego związki z dużą gęstością stanów w pobliżu E_F z większym prawdopodobieństwem będą mieć wyższą T_c . Bazując na wspomnianej regule Matthiasa i występowanie dużej gęstości stanów do 0.25 eV od poziomu Fermiego znaleziono kandydata z rodziny pełnych związków Heuslera, LiPd₂Ga, jednak nie wykazał nadprzewodnictwa powyżej 1.8 K [124]. Następnie spróbowano zastąpić pallad rodem z jednym elektronem walencyjnym mniej i znaleziono nadprzewodnictwo z $T_c = 2.4$ K w związku LiGa₂Rh. LiGa₂Rh zawiera 4 elektrony walencyjne na atom i nadal znajduje się blisko oczekiwanego maksimum T_c przy $e/at = 5$. W momencie publikacji tych wyników był to pierwszy nadprzewodzący pełen związek Heuslera z litem, który w dodatku okazał się stabilny pod ciśnieniem atmosferycznym.

Intuicyjną kontynuacją poszukiwań nadprzewodników z litem było sprawdzenie izoelektronowego LiGa₂Ir. Większa masa irydu powinna skutkować niższymi częstościami fononowymi, które wniosą większy wkład do stałej sprzężenia elektron-fonon. Stworzony związek LiGa₂Ir także okazał się stabilny w warunkach normalnych i zgodnie z oczekiwaniami zaobserwowano wyższą temperaturę krytyczną równą $T_c = 2.94$ K.

5.1 Wyniki eksperymentalne

Polikrystaliczną próbkę MgPd₂Sb wykonano metodą syntezy w fazie stałej. Ze względu na odparowywanie Mg odmierzono go 2% więcej i wygrzewano w ampułce wypełnionej Ar. Jednak nadmiar Mg powyżej około 5% powoduje zanik nadprzewodnictwa i powstanie fazy MgPdSb. Analiza Rietvelda proszkowej dyfrakcji rentgenowskiej, pokazana na rys. 5.2(a), potwierdza otrzymanie oczekiwanej struktury MgPd₂Sb. Dopasowana stała sieci wynosi $a=6.4523(1)$ Å, przy czym współczynniki wiarygodności dopasowania są równe: $R_p = 8.73\%$, $R_{wp} = 10.3\%$, $R_{exp} = 4.92\%$, $\chi^2 = 4.41$. Warto wspomnieć, że MgPd₂Sb występuje w bazie Open Quantum Materials Database [127, 128]. Przedstawione tam obliczenia sugerują, że struktury tetragonalna i ortorombowa są stabilniejsze o bardzo małą różnicę energii około 2 meV/at. Natomiast w widmie proszkowej dyfrakcji rentgenowskiej w temperaturze pokojowej nie zaobserwowano dystorsji tetragonalnej i rombowej.

Na przejście w stan nadprzewodzący wskazują spadek oporności do wartości bliskich zera (rys. 5.2(b)), stan diamagnetyczny widoczny w podatności magnetycznej (rys. 5.2(c)) i skok ciepła właściwego (rys. 5.2(d)). Szerokość przejścia w pomiarze oporności równa około 0.2 K jest stosunkowo duża, a stosunek $RRR = \frac{\rho(300K)}{\rho_0} = 1.9$, gdzie ρ_0 jest opornością resztkową, ma wartość porównywalną z innymi, nadprzewodzącymi związkami Heuslera [109, 110] i oba te fakty wskazują na obecność licznych defektów



Rysunek 5.2: Wyniki badań eksperymentalnych MgPd₂Sb [114]: (a) proszkowa dyfrakcja rentgenowska, (b) znormalizowana oporność (podzielona przez oporność resztkową), (c) podatność magnetyczna i namagnesowanie, (d) ciepło właściwe podzielone przez temperaturę w stałym ciśnieniu, (e) znormalizowana oporność i zmiana temperatury krytycznej w funkcji ciśnienia.

lub nieporządku w polikrystalicznej próbce. Do ciepło właściwego powyżej T_c dopasowano zależność:

$$C_p/T = \gamma + \beta T^2 + \delta T^4 \quad (5.1)$$

i otrzymano współczynnik Sommerfelda elektronowego ciepła właściwego $\gamma = 4.9(3) \text{ mJ}/(\text{mol K}^2)$ oraz $\beta = 0.49(9) \text{ mJ}/(\text{mol K}^4)^2$. Na tej podstawie obliczono temperaturę Debye'a Θ_D ze wzoru:

$$\Theta_D = \sqrt[3]{\frac{12\pi^4 n R}{5\beta}}, \quad (5.2)$$

gdzie $R = 8.31 \text{ J}/(\text{mol K})$ i $n = 4$ w przypadku MgPd₂Sb (liczba atomów na formułę chemiczną). Wyznaczona wartość $\Theta_D = 251 \text{ K}$ pozwala oszacować stałą sprzężenia elektron-fonon λ_{T_c} z odwróconego

²Natomiast $\delta = 0.031(6) \text{ mJ}/(\text{mol K}^4)$. Uwzględnienie trzech wyrazów w rozwinięciu C_p/T jest istotne z powodu odstęp od liniowości. Zakładając postać rozwinięcia ciepła właściwego $C_p/T = \gamma + \beta T^2$ współczynnik Sommerfelda byłby równy $3.44(8) \text{ mJ}/(\text{mol K}^2)$. Wtedy stała sprzężenia elektron-fonon oszacowana z renormalizacji ciepła elektronowego (wzór 5.4) wyniesie $\lambda_{band} = 0.075$ co sugerowałoby, że MgPd₂Sb nie powinien nadprzewodzić.

wzoru McMillana [66]:

$$\lambda_{T_c} = \frac{1.04 + \mu^* \ln\left(\frac{\Theta_D}{1.45T_c}\right)}{(1 - 0.62\mu^*) \ln\left(\frac{\Theta_D}{1.45T_c}\right) - 1.04}. \quad (5.3)$$

Zakładając typową wartość pseudopotencjału kulombowskiego $\mu^* = 0.13$ uzyskano $\lambda_{T_c} = 0.53$, co klasyfikuje MgPd₂Sb jako nadprzewodnik ze słabym sprzężeniem elektron-fonon. Znormalizowany skok ciepła właściwego $\Delta C_p/\gamma T_c = 1.2$ wyznaczono za pomocą konstrukcji równej entropii. Ta wartość jest mniejsza od wielkości 1.43 wyprowadzonej z teorii BCS a jej obniżenie może wynikać z obecności defektów i nieporządku w próbce. Przyłożenie ciśnienia hydrostatycznego p liniowo zmniejsza temperaturę krytyczną o $\Delta T_c/p = -0.23(2)$ K/GPa i jest to jedna z najsilniejszych zależności $\Delta T_c/p$ zmierzona pośród nadprzewodzących faz Heuslera.

Polikrystaliczną próbkę LiGa₂Ir wykonano metodą syntezy w roztworze stałym biorąc 10% nadmiaru litu, aby wyrównać straty z powodu odparowania podczas syntezy. Pomiar proszkowej dyfrakcji rentgenowskiej potwierdził strukturę pełnego Heuslera i wyznaczona stała sieci jest równa $a = 6.0322(1)\text{\AA}$. Współczynniki wiarygodności dopasowania metodą Rietvelda wynoszą: $R_p = 10.9\%$, $R_{wp} = 13.2\%$, $R_{exp} = 7.27\%$, $\chi^2 = 3.32$.

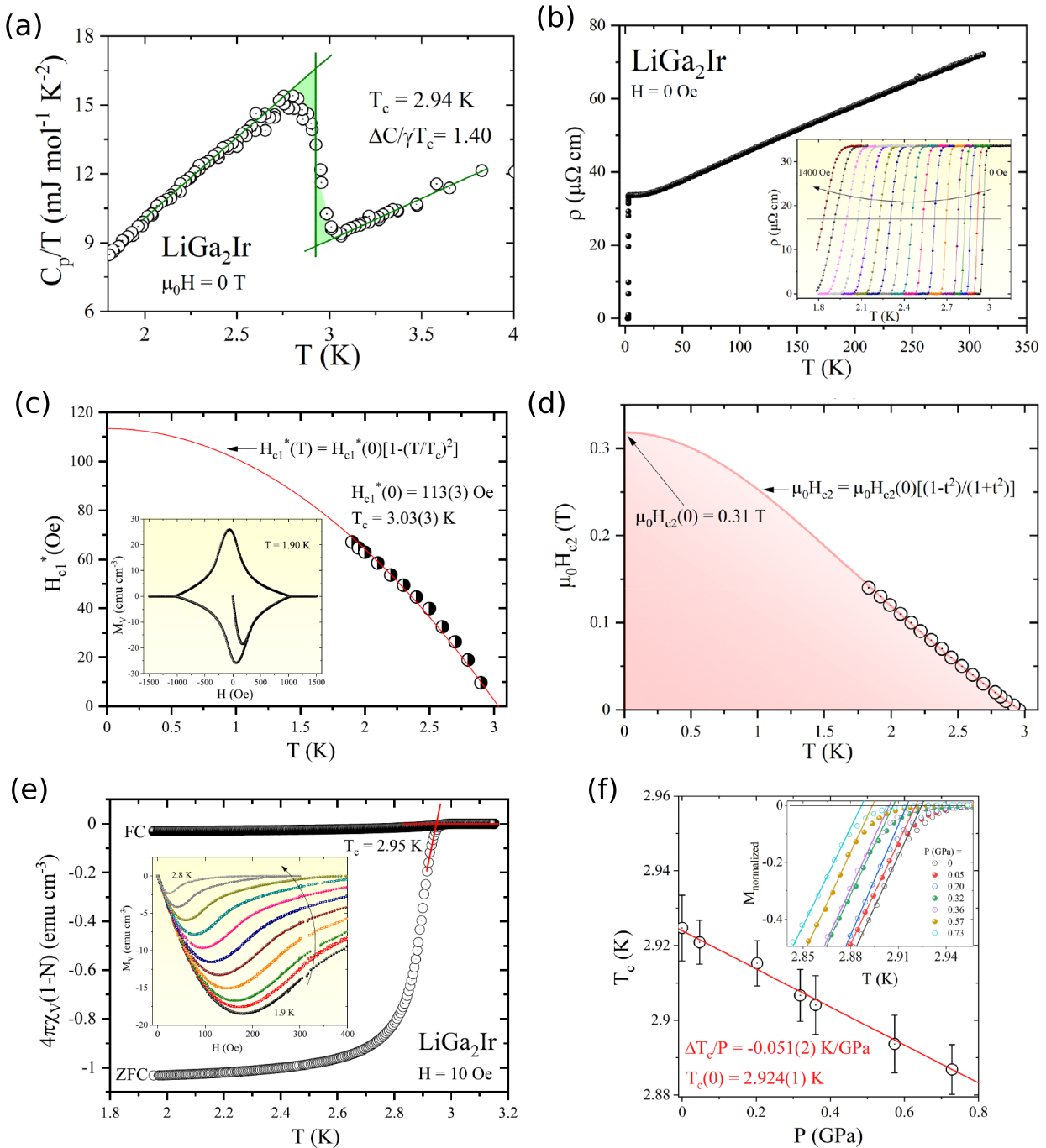
Rysunek 5.3 przedstawia wybrane wyniki eksperymentalne. W pomiarze ciepła właściwego w panelu 5.3(a) widać przejście w stan nadprzewodzący w $T_c = 2.94$ K. Do punktów pomiarowych w stanie normalnym dopasowano zależność $C_p/T = \gamma + \beta T^2 + \delta T^4$ i uzyskano: $\gamma = 5.5(1)$ mJ mol⁻¹K⁻², $\beta = 0.366(1)$ mJ mol⁻¹K⁻⁴, $\delta = 0.0052(3)$ mJ mol⁻¹K⁻⁶. Temperatura Debye'a obliczona ze wzoru (5.2) wynosi 277(1) K, co pozwala oszacować stałą sprzężenia elektron-fonon $\lambda_{T_c} = 0.57$ za pomocą formuły McMillana (5.3) przyjmując $\mu^* = 0.13$. Znormalizowany skok ciepła właściwego wynosi $\Delta C/\gamma T_c = 1.4$ i jest praktycznie równy wartości 1.43 z teorii BCS, co wraz z λ bliską wartości 0.5 sugeruje słabe sprzężenie elektron-fonon. Przejście do zerowej oporności widoczne na rysunku 5.3(b) następuje gwałtownie w temperaturze 2.96 K. Współczynnik $RRR = \rho(300K)/\rho(5K) = 2.1$ przyjmując wartość typową pośród faz Heuslera. Niemniej szerokość przemiany fazowej jest mniejsza niż w przypadku MgPd₂Sb oraz współczynnik χ^2 jest mniejszy o około 1 od $\chi_{MgPd_2Sb}^2 = 4.41$, więc próbka LiGa₂Ir zawiera mniej defektów i jest bliższa idealnej strukturze pełnego Heuslera. LiGa₂Ir jest nadprzewodnikiem II rodzaju z polami krytycznymi równymi: $\mu_0 H_{c1}(0K) = 26.8$ mT, $\mu_0 H_{c2}(0K) = 0.31$ T.

Następnie wykonano pomiary pod ciśnieniem hydrostatycznym do około 0.75 GPa. Spadek temperatury krytycznej z ciśnieniem równy $\Delta T_c/p = -0.051(2)$ K/GPa jest wyjątkowo niski w porównaniu z innymi związkami Heuslera [110, 114, 129], w których mniejsza T_c wynika z usztywnienia sieci krystalicznej.

Wyniki eksperymentalne podsumowano w tabeli 5.1.

5.2 Szczegóły obliczeniowe

Obliczenia wykonano za pomocą pakietu Quantum Espresso. W przypadku MgPd₂Sb wykorzystano funkcjonal wymiennie-korelacyjny PBE wraz z pseudopotencjałami typu ultrasoft, które pobrano z bazy PSLibrary.1.0.0 [130, 131]. Natomiast dla LiGa₂Ir wybrano funkcjonal PBESOL [132] wraz z pseudopotencjałami typu kjpaw [133], ponieważ uzyskano mniejszą gęstość stanów na poziomie Fermiego, dzięki czemu λ_γ



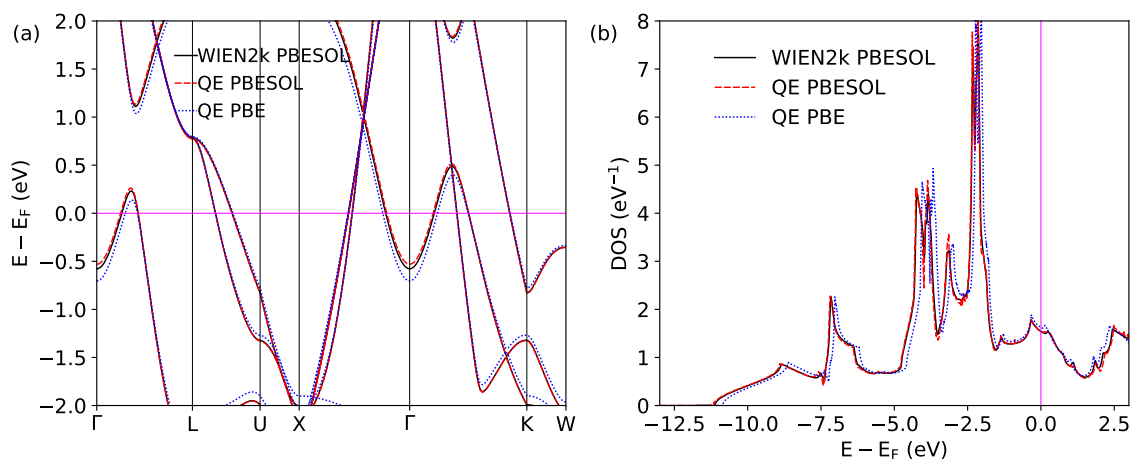
Rysunek 5.3: Wyniki badań eksperymentalnych LiGa₂Ir [123]: (a) ciepło właściwe podzielone przez temperaturę w stałym ciśnieniu, (b) oporność elektryczna, (c) pierwsze krytyczne pole magnetyczne i histereza magnetyzacji, (d) drugie krytyczne pole magnetyczne, (e) podatność magnetyczna i namagnesowanie w funkcji temperatury, (f) temperatura krytyczna w funkcji ciśnienia.

z renormalizacji ciepła elektronowego jest bliższa wartości eksperymentalnej oraz obliczenia z nim trwały krócej niż z PBE ultrasoft czy PBE kjpaw, przy podobnej zgodności wyników z obliczeniami typu *all-electron* (patrz rys. 5.4).

Do obliczeń samouzgodnionych w MgPd₂Sb zastosowano siatkę punktów k 18³, a wartości własne do gęstości stanów i elementów macierzowych oddziaływania elektron fonon policzono na siatce 36³. Macierz

Tabela 5.1: Własności MgPd_2Sb i LiGa_2Ir : stała sieci, temperatura krytyczna, stała Sommerfelda, stała sprężenia elektron-fonon z formuły McMillana, zmiana temperatury krytycznej z ciśnieniem.

	MgPd_2Sb	LiGa_2Ir
a (Å)	6.4523(1)	6.0322(1)
T_c (K)	2.10	2.94
γ ($\text{mJ}/\text{mol}^{-1}\text{K}^{-2}$)	3.44(8)	5.5(1)
λ_{T_c} , ($\mu^* = 0.13$)	0.53	0.57
$\Delta T_c/p$ (K/GPa)	-0.23(2)	-0.051(2)



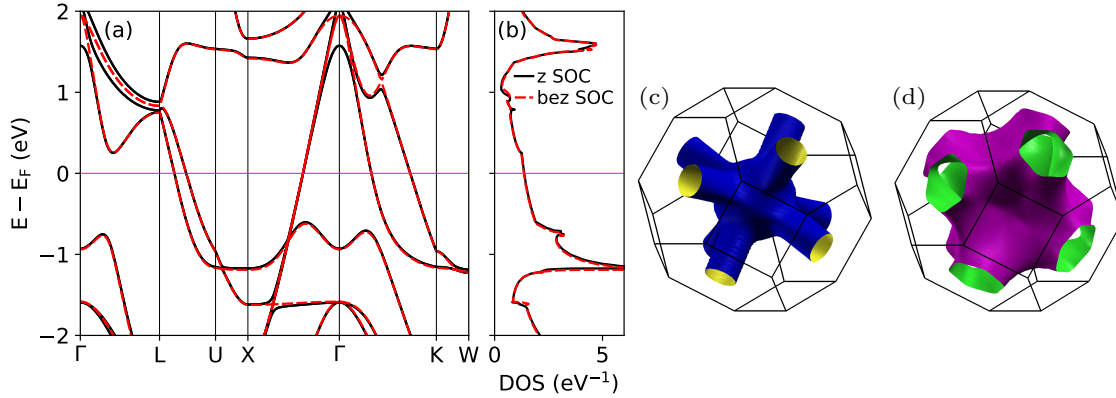
Rysunek 5.4: Porównanie (a) elektronowej relacji dyspersji i (b) gęstości stanów LiGa_2Ir obliczonej z funkcjonałem wymiennie-korelacyjnym PBESOL w WIEN2k i QE.

stałych siłowych wyznaczono na siatce punktów \mathbf{q} 6^3 , w której występuje 16 nieredukowalnych punktów. Elementy macierzy elektron-fonon wyznaczono metodą interpolacji, do obliczania całek zastosowano metodę *cold smearing* [50]. Quantum Espresso wymaga w obliczeniach elektron-fonon wykorzystywania siatek w przestrzeni odwrotnej, które są swoimi wielokrotnościami – stąd wybór kombinacji 18/36/6. Natomiast w przypadku LiGa_2Ir zbieżność wartości własnych i poprawne znalezienie energii Fermiego uzyskano na rzadszych siatkach, dlatego obliczenia przeprowadzono przyjmując odpowiednio siatki \mathbf{k} 12^3 i 24^3 , a fonony też wyznaczono na siatce \mathbf{q} 6^3 . Energię odcięcia w rozwinięciu funkcji falowej MgPd_2Sb ustalono na 60 Ry a energię odcięcia w rozwinięciu gęstości ładunku na 600 Ry. Obliczenia z LiGa_2Ir wymagały znacznie większych energii odcięcia funkcji falowej i gęstości ładunku, równych odpowiednio 100 Ry i 1000 Ry.

Wszystkie obliczenia wykonano w komórce o zrelaksowanej objętości. Nie zmieniano pozycji atomowych, ponieważ są ustalone przez symetrię: Mg/Li 4a (0,0,0), Pd/Ga 8c (1/4,1/4,1/4) i Sb/Ir 4b (1/2,1/2,1/2). Zrelaksowana stała sieci MgPd_2Sb $a_{\text{MgPd}_2\text{Sb}} = 6.5482$ Å jest większa od eksperymentalnej wartości równej 6.452 Å o około 1.5 %, co jest typowe dla funkcjonału wymiennie-korelacyjnego GGA. SOC uwzględniono tylko dla atomów Pd i Sb, ponieważ w pełni relatywistyczne obliczenia z Mg nie miały zauważalnego wpływu na strukturę elektronową. W dodatku SOC praktycznie nie zmieniło stałej sieci. Mniejsza zmiana stałej sieci LiGa_2Ir po relaksacji do wartości $a_{\text{LiGa}_2\text{Ir}} = 6.0161$ Å wynika z funkcjonału wymiennie-

korelacyjnego PBESOL, który charakteryzuje się lepszym odtwarzaniem eksperymentalnych stałych sieci. SOC także w znikomym stopniu wpłynęło na stałą sieci LiGa_2Ir , zwiększając ją do 6.0164 Å.

5.3 Struktura elektronowa



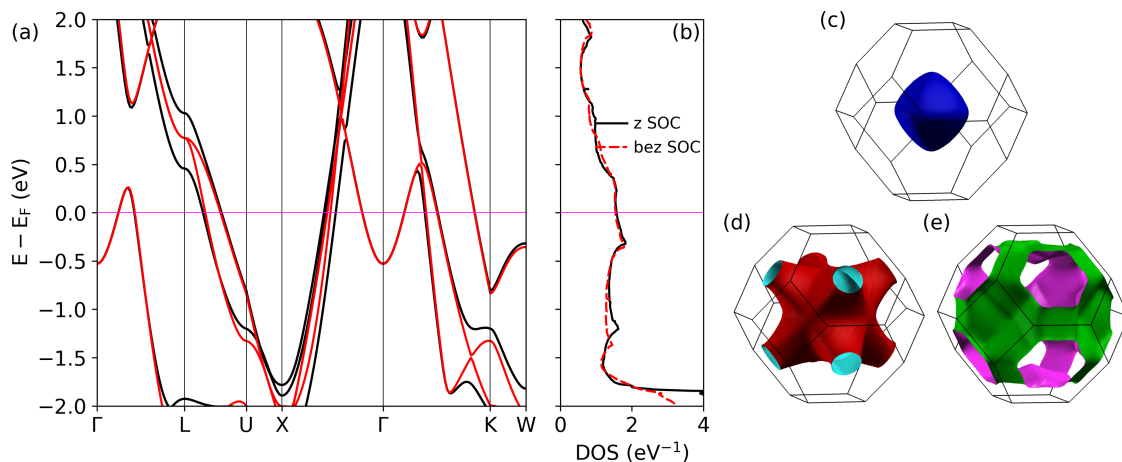
Rysunek 5.5: (a) Elektronowa relacja dyspersji MgPd_2Sb , (b) gęstość stanów i (c-d) powierzchnia Fermiego z SOC.

Rysunek 5.5 przedstawia elektronowe relacje dyspersji MgPd_2Sb , gęstość stanów (DOS) i powierzchnię Fermiego. Dwa pasma przecinają poziom Fermiego tworząc dwa płaty o porównywalnej wielkości. SOC ma znikomy wpływ na strukturę elektronową, zwłaszcza blisko energii Fermiego. Wpływ SOC można zaobserwować na przykład około 1 eV poniżej E_F na odcinku Γ -X, gdzie widać tak zwany *anticrossing*, który powoduje odpychanie się pasm przez co nie przecinają się. Ze względu na pomijalny wpływ sprzężenia spin-orbita na strukturę elektronową przy poziomie Fermiego, obliczenia MgPd_2Sb prowadzono dalej bez SOC, za wyjątkiem weryfikacji braku wpływu SOC na częstości fononowe w kilku punktach \mathbf{q} . Poziom Fermiego znajduje się na opadającym zboczu gęstości stanów.

W przypadku LiGa_2Ir , sprzężenie spin-orbita powinno mieć większy wpływ na własności materiału, ze względu na obecność ciężkiego irydu. Jak widać, SOC zauważalnie zmienia strukturę pasmową pokazaną na rysunku 5.6 przez rozsuniecie pasm o około 0.5 eV blisko punktów L i K. Uwzględnienie SOC nieznacznie jednak wpłynęło na relacje dyspersji w pobliżu E_F , natomiast na krzywej gęstości stanów wpływ SOC przy E_F jest znikomy. Poziom Fermiego jest przecinany przez trzy pasma, które tworzą złożone płaty powierzchni Fermiego.

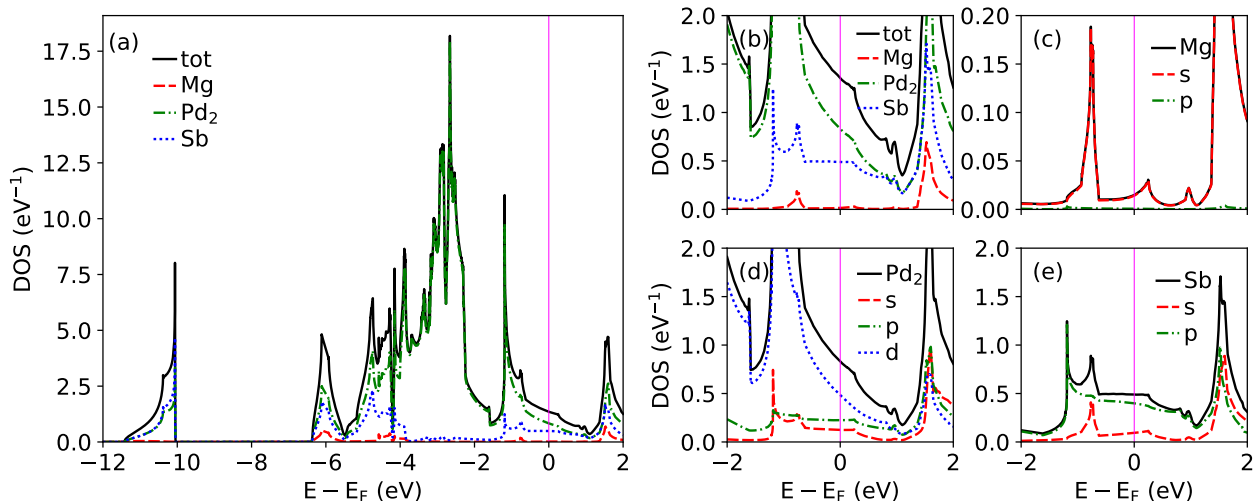
Na rysunku 5.7(b) pokazano gęstość stanów MgPd_2Sb w pobliżu E_F , wraz z wkładami atomowymi, a na rysunku 5.7(d)-(e) projekcję gęstości stanów na orbitale atomowe. Powierzchnia Fermiego jest tworzona głównie przez stany Pd-4d i w mniejszym stopniu przez Sb-5p, a wkład stanów Mg jest pomijalnie mały. Z wartości gęstości stanów na poziomie Fermiego, równej $N(E_F) = 1.36 \text{ (eV}^{-1}\text{)}$, można obliczyć pasmową wartość parametru Sommerfelda $\gamma_{\text{pasm}} = 3.20 \text{ (mJ mol}^{-1} \text{K}^{-2}\text{)}$. Pozwala to oszacować stałą sprzężenia elektron-fonon λ_γ , przy założeniu braku innych oddziaływań renormalizujących ciepło elektronowe, przez porównanie z wartością eksperymentalną γ_{eksp} :

$$\gamma_{\text{eksp}} = \gamma_{\text{pasm}}(1 + \lambda_\gamma). \quad (5.4)$$



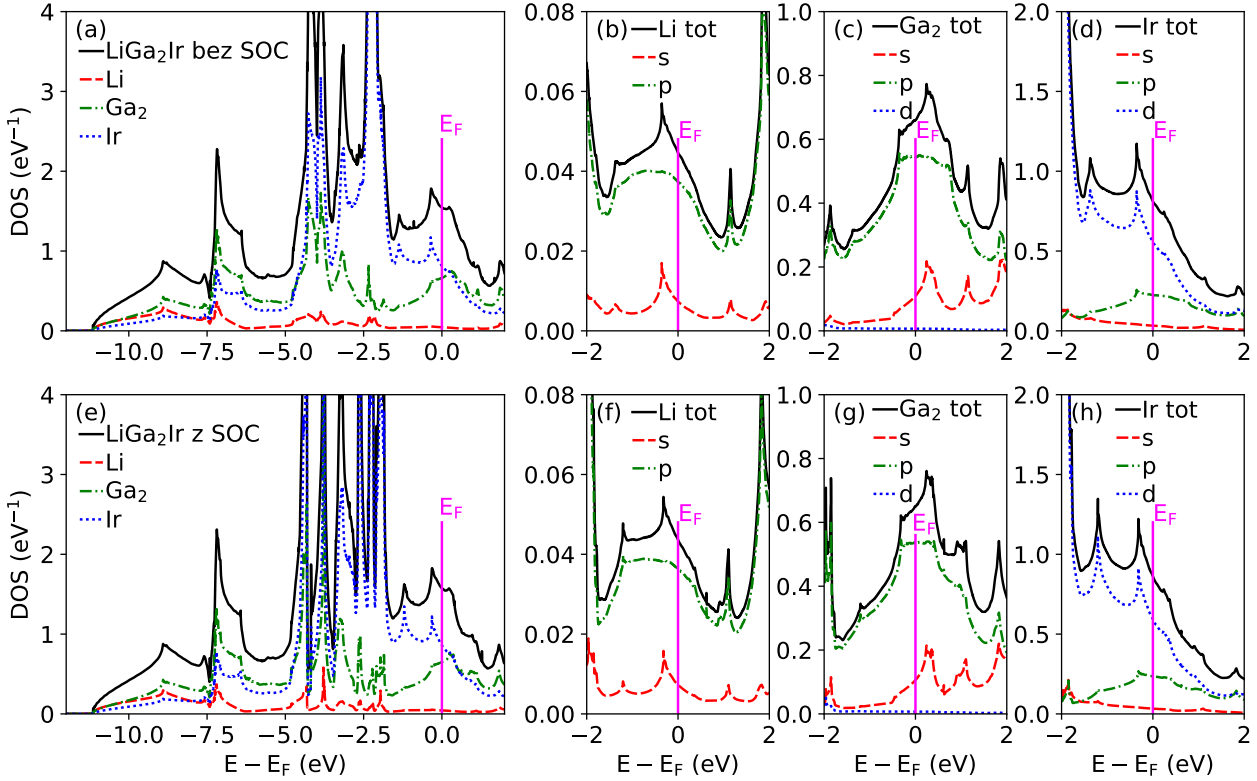
Rysunek 5.6: (a) Elektronowe relacje dyspersji LiGa_2Ir , (b) gęstość stanów i (c-e) powierzchnia Fermiego z SOC.

Uzyskana $\lambda_\gamma = 0.53$ jest zgodna z wartością obliczoną z formuły McMillana.



Rysunek 5.7: (a) Całkowita gęstość stanów MgPd_2Sb , (b) zbliżenie na poziom Fermiego oraz (c)-(e) atomowe wkłady do gęstości stanów wraz z projekcją na orbitale.

Rysunek 5.8 przedstawia wyniki obliczeń gęstości stanów LiGa_2Ir . Stany w pobliżu E_F są tworzone głównie przez orbitale $\text{Ir-}5d$ i w zbliżonym stopniu przez $\text{Ga-}4p$. Poziom Fermiego znajduje się w lokalnym minimum, które powstaje z nałożenia się narastającego zbocza gęstości stanów Ga z opadającym zboczem stanów Ir . SOC w niewielkim stopniu zmniejsza wartość gęstości stanów na poziomie Fermiego do $N(E_F) = 1.57 \text{ (eV}^{-1}\text{)}$, skąd wynika stała Sommerfelda ze struktury pasmowej równa $\gamma_{\text{pasm}} = 3.71 \text{ (mJ mol}^{-1} \text{K}^{-2}\text{)}$. Obliczona stała sprężenia elektron-fonon z renormalizacji ciepła elektronowego wynosi $\lambda_\gamma = 0.48$ i jest niedoszacowana w porównaniu z wartością 0.57, uzyskaną z formuły McMillana. Użycie funkcjonału PBE prowadzi do mniejszej $\lambda_\gamma = 0.44$ przy $N(E_F) = 1.62 \text{ (eV}^{-1}\text{)}$. Przypuszczalnie temperatura Debye'a gorzej charakteryzuje widmo fononowe LiGa_2Ir , ponieważ masa irydu jest trzy razy większa od masy galu i rząd wielkości większa od masy litu, więc można się spodziewać trzech oddzielonych od siebie grup modów. Wpływa to na dokładność wyniku uzyskanego ze wzoru McMillana.



Rysunek 5.8: (a),(e) Całkowita gęstość stanów LiGa_2Ir oraz (b-d) i (f-h) atomowa gęstość stanów wraz z projekcją na orbitale. Wyniki w górnym rzędzie są policzone bez SOC, a w dolnym z uwzględnieniem SOC.

Obliczenia struktury elektronowej MgPd_2Sb i LiGa_2Ir podsumowuje tabela 5.2.

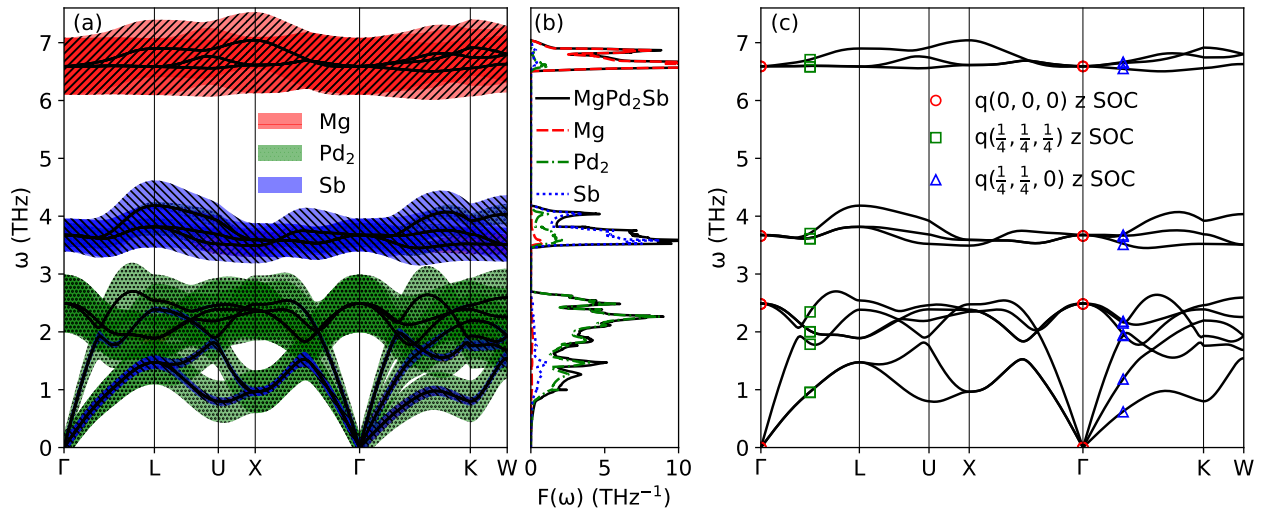
Tabela 5.2: Wyniki obliczeń struktury elektronowej MgPd_2Sb i LiGa_2Ir : gęstość stanów na poziomie Fermiego wraz z gęstościami parcjalnymi (eV^{-1}), stała Sommerfelda ze struktury pasmowej ($\text{mJ mol}^{-1} \text{K}^{-2}$) i stała sprzężenia elektron-fonon z renormalizacji ciepła elektronowego.

		$N(E_F)$	Mg/Li	s	p	Pd_2/Ga_2	s	p	d	Sb/Ir	s	p	d	γ_{pasm}	λ_γ
MgPd_2Sb	z SOC	1.372	0.015	0.015	0.001	0.843	0.124	0.223	0.496	0.494	0.093	0.401	-	3.234	0.515
	bez SOC	1.356	0.015	0.015	0.001	0.831	0.124	0.223	0.484	0.490	0.092	0.398	-	3.196	0.533
LiGa_2Ir	z SOC	1.574	0.044	0.044	0.036	0.649	0.106	0.536	0.007	0.861	0.033	0.235	0.593	3.710	0.482
	bez SOC	1.545	0.045	0.045	0.037	0.660	0.109	0.544	0.007	0.812	0.033	0.224	0.555	3.641	0.511

5.4 Struktura fononowa i oddziaływanie elektron-fonon

Struktura fononowa MgPd_2Sb jest pokazana na rysunku 5.9: panel (a) przedstawia fononową relację dyspersji, panel (b) fononową gęstość stanów. Kreskowanie relacji dyspersji oznacza tak zwany charakter pasma, który reprezentuje wkład konkretnego atomu do drgania opisanego danym wektorem falowym. Mody układają się w trzy rozdzielone grupy, których pierwsze sześć jest związanych głównie z drganiami Pd. Jest to wynik niespodziewany, ponieważ atom Pd jest lżejszy ($m_{\text{Pd}} = 106.42 \text{ u}$) od atomu Sb ($m_{\text{Sb}} = 121.76 \text{ u}$) a mody zdominowane przez drgania Sb znajdują się dopiero około 1 Thz powyżej. Mody pochodzące od

najlżejszego Mg ($m_{\text{Mg}} = 24.31$ u) są oddzielone od pozostałych przerwą szeroką na około 2.5 THz^3 . Zazwyczaj cięższym atomom odpowiadają drgania o niższej częstotliwości. Inwersja modów jest czasami sugerowana jako przyczyna niestabilności strukturalnych w związkach Heuslera [134]. W innym przebadanym związku Heuslera ScAu_2Al także zaobserwowano odwrócenie modów Sc i Al, ale masy tych atomów różnią się o ponad 50%. W przypadku MgPd_2Sb nie występują urojone częstotliwości fononowe ani zmiękczone mody akustyczne, więc obliczenia wskazują stabilność struktury. „Zwrotne” stałe siłowe⁴ dla atomów Mg:Pd:Sb są w stosunku 9:5:13. Prawie trzy krotnie mniejsza zwrotna stała siłowa palladu od stałej antymonu sprawia, że mody związane z drganiami Pd znajdują się poniżej modów związanych głównie z drganiami Sb.



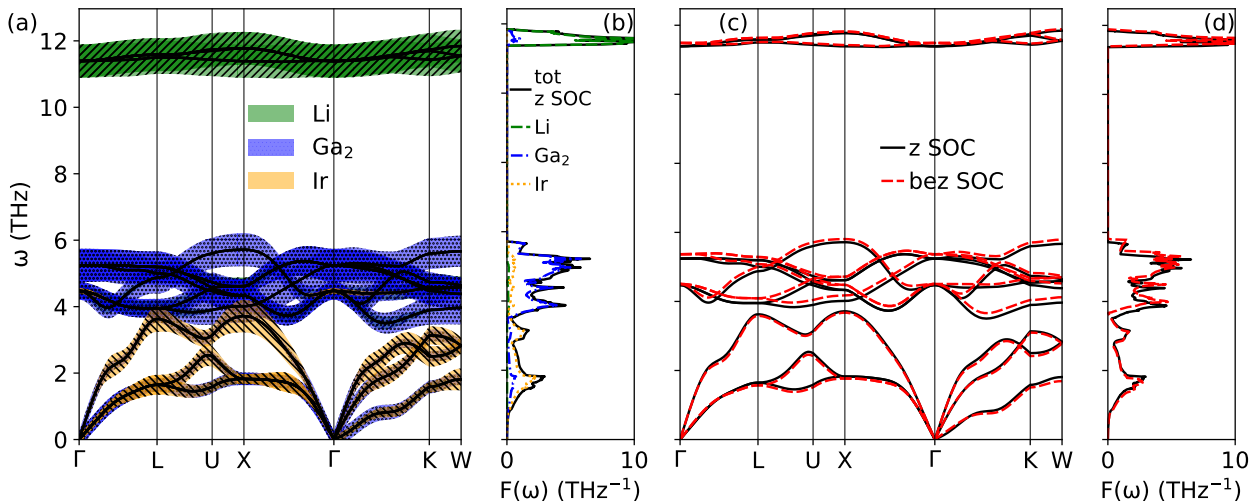
Rysunek 5.9: (a) Fononowa relacja dyspersji i (b) fononowa gęstość stanów MgPd_2Sb . Kreskowanie odpowiada wkładom atomów do pasm. (c) Wpływ SOC na częstotliwości ω policzone w wybranych punktach \mathbf{q} $(0,0,0)$, $(1/4,1/4,1/4)$ i $(1/4,1/4,0)$.

Aby sprawdzić wpływ sprężenia spin-orbita na strukturę fononową materiału, wykonano obliczenia częstotliwości drgań w trzech punktach \mathbf{q} . Wyniki naniesione są na rysunek 5.9(c). Jak widać, sprężenie spin-orbita nie wpłynęło na częstotliwości fononowe, więc przybliżenie skalarno-relatywistyczne w zupełności wystarczy do badania własności elektronowo-fononowych MgPd_2Sb .

Dla LiGa_2Ir obliczenia fononowe przeprowadzono zarówno skalar-relatywistyczne, jak i z uwzględnieniem sprężenia spin-orbita. Struktura fononowa jest pokazana na rysunku 5.10. Widać w niej, że mody pochodzące od litu, galu i irydu tworzą oddzielone grupy z powodu dużych różnic mas tych atomów. Mody związane z galem i irydem układają się blisko siebie, gdzie mody akustyczne są zdominowane przez iryd, a mody litu tworzą wąskie pasmo, oddzielone od pozostałych przerwą o szerokości około 6 THz. Można zauważyć niewielkie zmiękczenie pierwszego modu akustycznego na odcinku Γ -K, przy czym nie wskazuje ono na niestabilność struktury, ponieważ częstotliwości fononowe pozostają rzeczywiste. Podobne anomalie często występują w związkach Heuslera i zostały zaobserwowane między innymi w LiGa_2Rh [135], HfPd_2Al [136] i LiPd_2X ($\text{X}=\text{Si,Ge,Sn}$) [137]. Potencjalne przyczyny anomalii fononowych w LiPd_2X ($\text{X}=\text{Si,Ge,Sn}$) są dyskutowane w kolejnym rozdziale.

³ Częstotliwość 1 THz odpowiada energii równej około 4.136 meV i temperaturze 47.99 K.

⁴ Zwrotne stałe siłowe są związane z całkowitą siłą działającą na dany atom w kierunku przeciwnym do jego wychYLENIA.



Rysunek 5.10: (a) Fononowa relacja dyspersji LiGa₂Ir, kreskowanie odpowiada wkładom atomów do pasm. (b) parcjalne fononowe gęstości stanów. (c) Wpływ SOC na częstotliwości fononowe i (d) gęstość stanów.

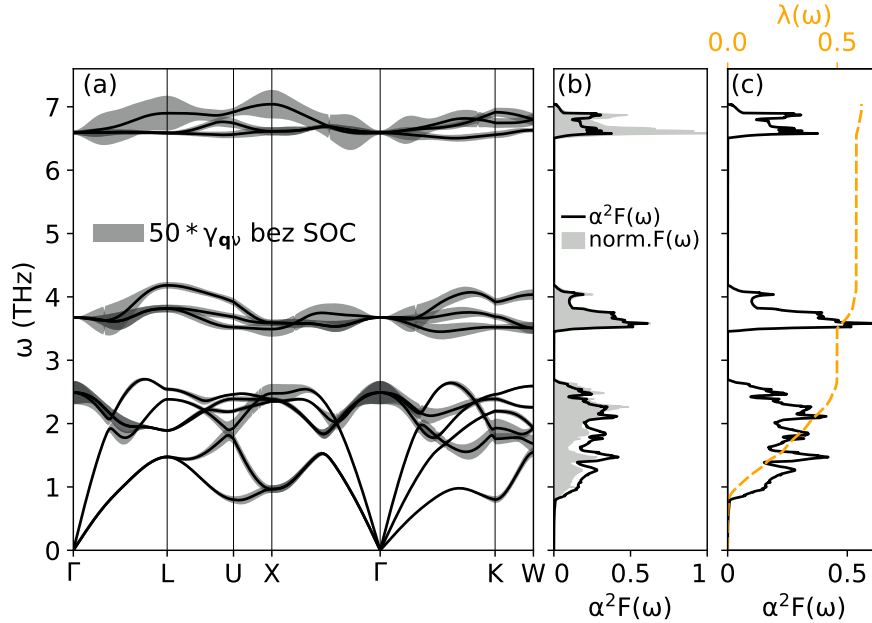
Pomimo że sprzężenie spin-orbita miało niewielki wpływ na strukturę strukturę elektronową LiGa₂Ir w pobliżu energii Fermiego, jego efekty są widoczne w fononowych relacjach dyspersji, gdzie mody akustyczne zostały przesunięte w stronę wyższych częstotliwości, ale częstotliwości pozostałych modów zmalały. Zrelaksowana stała sieci z SOC jest większa tylko o około 0.005%, a tak mała zmiana odległości między atomami nie wystarczy do wyjaśnienia różnicy w częstotliwościach fononowych. W rozprawie doktorskiej S. Gutowskiej [138] prowadzono ogólne rozważania wpływu SOC na strukturę elektronową, oddziaływanie elektron-fonon i nadprzewodnictwo w wybranych związkach. W przypadku metali z bloku *p* SOC powoduje kontrakcję funkcji falowej, dlatego zostają osłabione wiązania chemiczne, z czego z kolei wynika obniżenie częstotliwości fononowych. Grupa modów LiGa₂Ir między 4 a 6 THz jest zdominowana przez drgania galu, a wkład galu do $N(E_F)$ pochodzi głównie od orbitali typu *p*. W tab.5.2 widać też, że SOC zmniejszyło ich wkład o ok. 0.01 eV⁻¹. Natomiast SOC działa pośrednio na metale z bloku *d*, gdyż orbitale typu *d* ulegają ekspansji z powodu słabszego ekranowania od zmniejszonych orbitali *s* i *p*. Powiększone orbitale prowadzą do silniejszych wiązań i wyższych częstotliwości fononowych. Wyjaśnia to zwiększone częstotliwości modów akustycznych związanych z drganiami irydu, ponieważ do $N(E_F)$ wnosi on głównie stany *d* i SOC zwiększa ten wkład o ok. 0.04 eV⁻¹. Zatem w przypadku LiGa₂Ir SOC doprowadza do istotnej kontrakcji orbitali *p* galu i ekspansji orbitali *d* irydu.

Przechodząc do analizy oddziaływania elektron-fonon w MgPd₂Sb, rysunek 5.11(a) pokazuje poszerzenie linii fononowych. Wykazuje ono umiarkowany stopień anizotropii i osiąga największe wartości dla modów Mg. Jednak te mody mają niewielki wkład do stałej sprzężenia elektron-fonon z powodu wyższych częstotliwości występujących w mianowniku równania 4.39. W panelu (b) wyrysowano funkcję Eliashberga i porównano z fononową gęstością stanów znormalizowaną tak, aby obie funkcje miały równe pola pod wykresem, $\int_0^\infty F(\omega)d\omega = \int_0^\infty \alpha^2 F(\omega)d\omega$. Wartości $\alpha^2 F(\omega)$ są większe względem $F(\omega)$ dla pierwszych sześciu modów, związanych z drganiami Pd, a w przypadku modów Mg $\alpha^2 F(\omega)$ jest znacznie mniejsza. Niemniej, poza obszarem wysokich częstotliwości Mg, $\alpha^2 F(\omega)$ jest dość zbliżona kształtem do $F(\omega)$. Prowadzi

to do wniosku, że pomimo różnic w szerokościach linii fononowych, widocznych na rysunku 5.11(a), po wycalkowaniu po całej strefie Brillouina oddziaływanie elektron-fonon jest w przybliżeniu stałe w przestrzeni odwrotnej. Wówczas

$$\frac{\gamma_{\nu\mathbf{q}}}{\omega_{\nu\mathbf{q}}} = 2\pi \int \frac{d^3\mathbf{k}}{V_{BZ}} |g_{\nu\mathbf{q}}(\mathbf{k})|^2 \delta(E_{\mathbf{k}} - E_F) \delta(E_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} - E_F) \approx const., \quad (5.5)$$

gdy elementy macierowe $g_{\nu\mathbf{q}}(\mathbf{k})$ nie zależą silnie od \mathbf{q} , i można zapisać, że $\alpha^2 F(\omega) \approx \alpha^2 \cdot F(\omega)$.



Rysunek 5.11: (a) Fononowa relacja dyspersji MgPd₂Sb wraz z poszerzeniem linii fononowych (powiększonym 50x), (b) funkcja Eliashberga wraz ze znormalizowaną fononową gęstością stanów (zob. tekst) i (c) z kumulatywną stałą sprzężenia elektron-fonon.

Wyznaczona, na podstawie funkcji Eliashberga, stała sprzężenia elektron-fonon wynosi $\lambda = 0.61$ i jest bliska wartości obliczonej z formuły McMillana z T_c (0.53) oraz wartości z renormalizacji elektronowego ciepła właściwego (0.53). Wkład kolejnych grup modów do λ jest przedstawiony na rys. 5.11(c) za pomocą tak zwanej kumulatywnej stałej sprzężenia elektron-fonon $\lambda(\omega)$:

$$\lambda(\omega) = \int_0^\omega \frac{\alpha^2 F(\omega')}{\omega'} d\omega'. \quad (5.6)$$

Pierwsza grupa modów, związana z Pd, daje około 80% całkowitej wartości λ , pozostałe 15% wkładu pochodzi od grupy Sb, a ostatnie 5% od Mg. Zatem sprzężenie elektronów z drganiami atomów Pd jest dominującym czynnikiem w oddziaływaniu elektron-fonon w MgPd₂Sb.

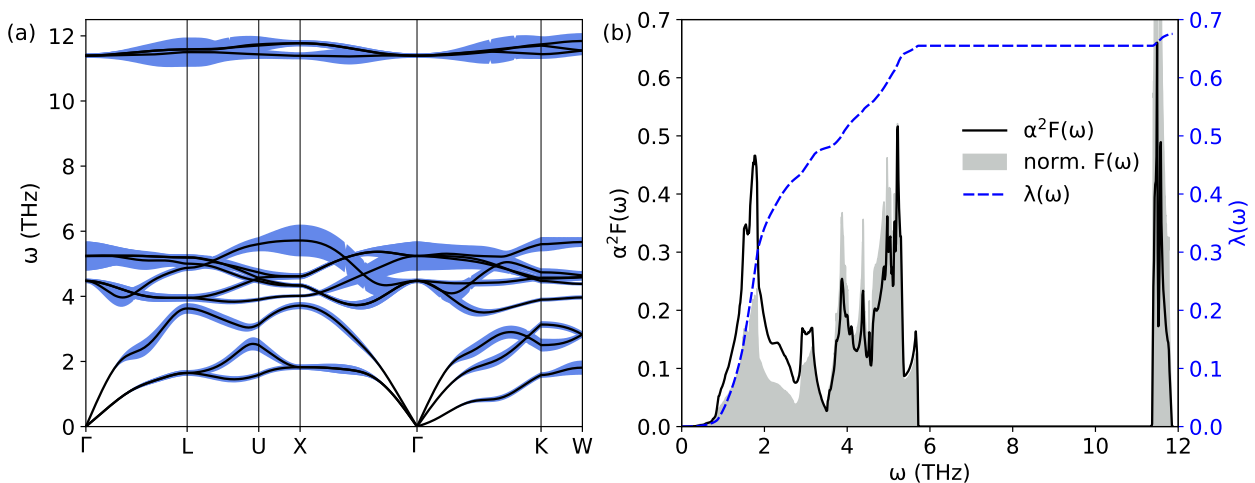
Przechodząc teraz do analizy stanu nadprzewodzącego, do obliczenia temperatury krytycznej ze wzoru Allena-Dynesa potrzebna jest jeszcze średnia logarytmiczna częstość fononowa $\langle \omega_{log}^{\alpha^2 F} \rangle = 1.86$ THz. Średnia częstość fononowa dana wzorem:

$$\langle \omega \rangle = \int_0^{\omega_{max}} \omega F(\omega) d\omega / \int_0^{\omega_{max}} F(\omega) d\omega \quad (5.7)$$

wynosi 3.55 THz. Znacznie mniejsza wartość $\langle \omega_{log}^{\alpha^2 F} \rangle$ jest konsekwencją dominującego wkładu do λ od najniższych modów, związanych z Pd. Przyjmując standardową wartość pseudopotencjału kulombowskiego

$\mu^* = 0.1$ uzyskano $T_c = 2.16$ K. Świetna zgodność obliczeń z wynikami eksperymentalnymi potwierdza, że nadprzewodnictwo w MgPd₂Sb pochodzi od oddziaływania elektron-fonon.

Wyniki obliczeń oddziaływania elektron-fonon w LiGa₂Ir rozpoczyna rysunek 5.12(a), na którym pokazano poszerzenie linii fononowych. Poszerzenie jest największe dla modów związanych z galem i litem, ale przyjmuje stosunkowo duże wartości także dla modów irydu. W funkcji Eliashberga, pokazanej na rys. 5.12(b), występują trzy piki wskazujące silniejsze oddziaływanie elektron-fonon dla częstości równych, odpowiednio, 1.78 THz, 5.22 THz i 11.49 THz. Porównując funkcje Eliashberga z fononową gęstością stanów widać, że w obszarze modów irydu oddziaływanie elektron-fonon jest wyraźnie wzmocnione. Obliczona kumulatywna stała sprzężenia elektron-fonon pokazuje, że mody akustyczne wnoszą około 72% całkowitej wartości stałej sprzężenia elektron-fonon. Stała sprzężenia elektron-fonon osiąga wartość $\lambda = 0.68$ z uwzględnieniem sprzężenia spin-orbita i jest niższa od wartości $\lambda = 0.70$, uzyskanej bez SOC. Powodem jest podwyższenie częstości modów Ir przez SOC z $\langle\omega_{Ir}\rangle = 2.67$ THz do 2.73 THz, gdzie $\langle\omega_{Ir}\rangle$ jest policzona z parcjnalnej fononowej gęstości stanów irydu ze wzoru (5.7). Wynika to ze wspomnianej wcześniej ekspansji orbitu d irydu pod wpływem SOC. Na koniec temperatura krytyczna jest wyznaczona ze wzoru Allen-Dynesa ($\mu^* = 0.13$) i przyjmuje wartość $T_c = 2.86$ K bez SOC oraz niewiele mniejszą wartość równą $T_c = 2.69$ K po uwzględnieniu SOC. Przyjęcie pseudopotencjału kulombowskiego równego $\mu^* = 0.1$ prowadzi do wyższych temperatur krytycznych równych 3.72 K bez SOC i 3.57 K z SOC, które nadal pozostają w dobrej zgodności z eksperymentem co potwierdza, że oddziaływanie elektron-fonon jest mechanizmem parowania w LiGa₂Ir. Dla $\mu^* = 0.121$ z SOC uzyskuje się dokładną eksperymentalną wartość 2.95 K. Konieczność zastosowania wyżej nieco wartości parametru μ^* w LiGa₂Ir pokazuje obecność nieco wzmocnionych efektów odpychania kulombowskiego w tym materiale, co nie jest zaskakujące ze względu na obecność orbitali d irydu.



Rysunek 5.12: (a) Fononowa relacja dyspersji LiGa₂Ir wraz z poszerzeniem linii fononowych (powiększonym 50x) oraz (b) funkcja Eliashberga wraz ze znormalizowaną fononową gęstością stanów i z kumulatywną stałą sprzężenia elektron-fonon. Wyniki zostały obliczone z SOC.

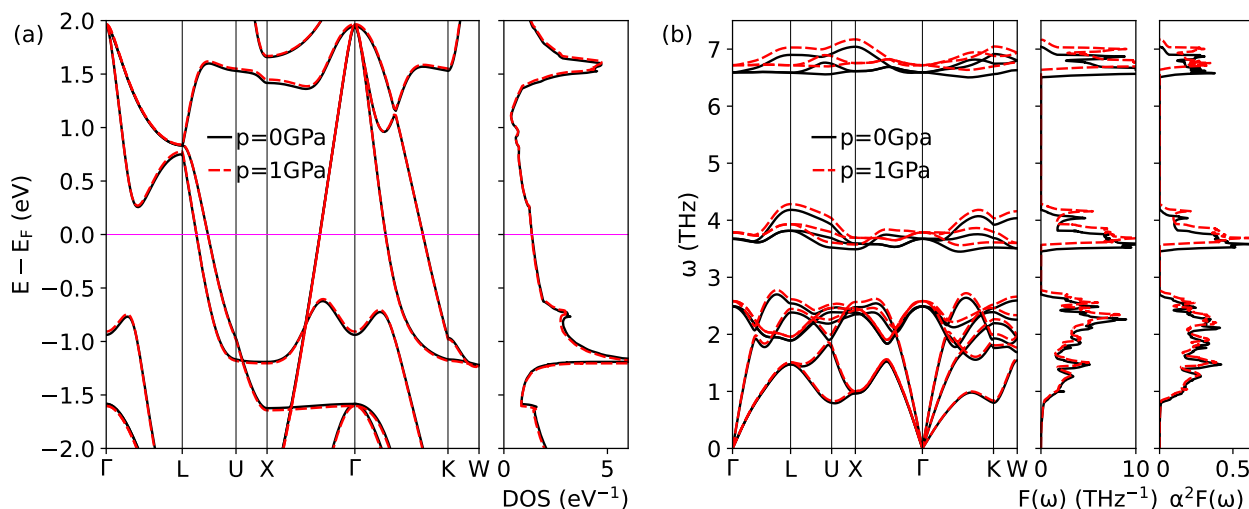
Analizę nadprzewodnictwa w MgPd₂Sb i LiGa₂Ir podsumowuje tabela 5.3.

Tabela 5.3: Obliczone wielkości charakteryzujące nadprzewodnictwo MgPd_2Sb i LiGa_2Ir : średnie częstości fononowe, stała sprężenia elektron-fonon i temperatura krytyczna ze wzoru Allena-Dynesa.

	MgPd ₂ Sb	LiGa ₂ Ir	
		z SOC	bez SOC
$\langle\omega\rangle$ (THz)	3.546	5.740	5.770
$\langle\omega_{\log}^{\alpha^2F}\rangle$ (THz)	1.863	2.340	2.222
λ	0.611	0.675	0.701
T_c (K), $\mu^* = 0.1$	2.160	3.572	3.722
T_c (K), $\mu^* = 0.13$	1.539	2.691	2.855

5.5 Wpływ ciśnienia i własności mechaniczne

Do zbadania wpływu ciśnienia na nadprzewodnictwo MgPd_2Sb i LiGa_2Ir powtórzono cały cykl obliczeń z przyłożonym ciśnieniem hydrostatycznym 1 GPa, przy czym dla LiGa_2Ir tylko z uwzględnieniem sprężenia spin-orbita. Zoptymalizowane stałe sieci wynoszą, odpowiednio $a_{\text{MgPd}_2\text{Sb}} = 6.5281 \text{ \AA}$ i $a_{\text{LiGa}_2\text{Ir}} = 6.0021 \text{ \AA}$.

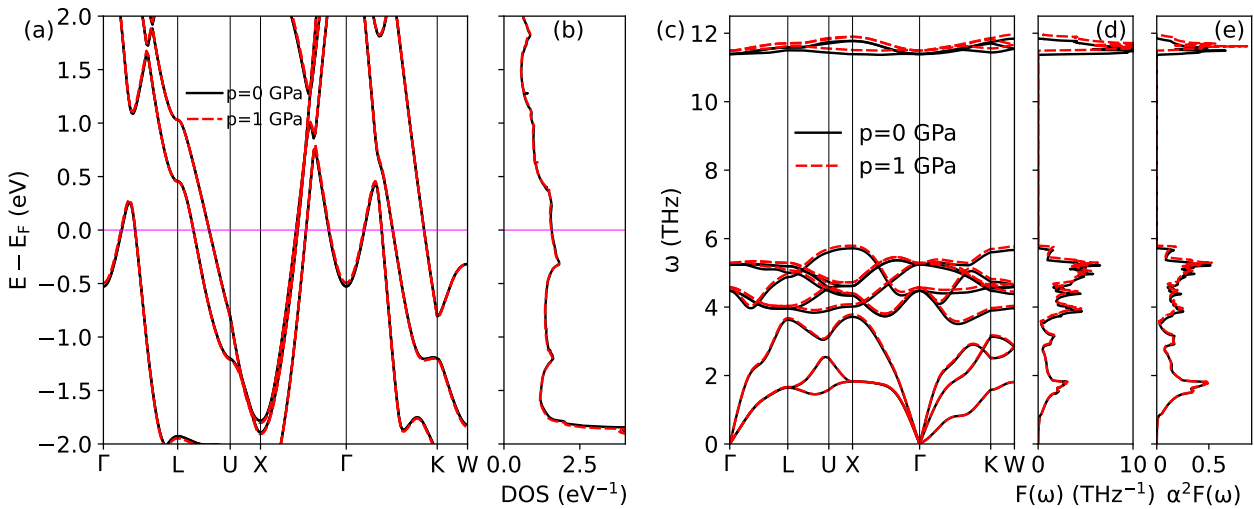


Rysunek 5.13: Wpływ ciśnienia 1 GPa na MgPd_2Sb : (a) struktura elektronowa i (b) struktura fononowa i funkcja Eliashberga.

Rysunek 5.13(a,b) przedstawia wpływ ciśnienia na pasma elektronowe i elektronowe gęstości stanów dla MgPd_2Sb . Wartość 0 GPa oznacza brak przyłożonego ciśnienia i w porównaniu do 1 GPa jest w dobrym przybliżeniu ciśnieniem atmosferycznym. Ciśnienie o wielkości 1 GPa ma niewielki wpływ na strukturę elektronową. Zmniejsza gęstość stanów na poziomie Fermiego do wartości $N(E_F) = 1.34 \text{ (eV}^{-1}\text{)}$, czyli o 1.2 %. Silniejszy efekt ciśnienie wywołuje na strukturę fononową, pokazaną na rysunku 5.13(c-e). Częstości modów optycznych rosną, co jest typowym znakiem usztywnienia sieci. Struktura pozostaje stabilna, ponieważ nie pojawiają się zmiękczone mody. Funkcja Eliashberga, przedstawiona na rysunku 5.13(e), nie

zmienia kształtu, jest natomiast przesunięta w stronę wyższych częstotliwości, analogicznie do fononowej gęstości stanów (rys. 5.13(d)). W efekcie, ciśnienie 1 GPa jakościowo nie zmienia oddziaływania elektron-fonon, ale ze względu na podbicie częstotliwości drgań fononowych, zmniejsza stałą sprężenia elektron-fonon z $\lambda = 0.61$ do $\lambda = 0.58$ (spadek o 5%). Mniejsza wartość λ odbija się na temperaturze krytycznej, która maleje do $T_c = 1.93$ K (zastosowano $\mu^* = 0.1$, które odtwarza T_c dla 0 GPa). Korzystając z T_c obliczonej w $p = 0$ i $p = 1$ GPa można dopasować liniową zależność $\Delta T_c/p = -0.23$ GPa/K, która jest w doskonałej zgodności z eksperymentem. Stanowi to dodatkowe potwierdzenie uzyskania prawidłowego opisu własności elektronowo-fononowych w MgPd₂Sb.

Przechodząc teraz do LiGa₂Ir, jego struktura elektronowa również praktycznie się nie zmienia pod ciśnieniem 1 GPa. Obserwujemy spadek gęstości stanów na poziomie Fermiego o 0.016 eV⁻¹ (1%). W odróżnieniu od MgPd₂Sb, struktura fononowa LiGa₂Ir, pokazana na rysunku 5.14, usztywnia się dość nieznacznie. Struktura krystaliczna nadal pozostaje stabilna, również zmiękczenie modu akustycznego na odcinku Γ -K nie zmieniło się. Ze względu na niewielki wzrost częstotliwości drgań, stała sprężenia elektron-fonon λ zmalała tylko o około 0.5%. Powoduje to spadek T_c z 2.944 K do 2.896 K, przy zastosowaniu $\mu^* = 0.121$, która prawidłowo odtwarza temperaturę przejścia dla ciśnienia atmosferycznego. Ponownie, przewidziany spadek T_c z ciśnieniem $\Delta T_c/p = -0.05$ K/GPa pozostaje w doskonałej zgodności z eksperymentem.



Rysunek 5.14: Wpływ ciśnienia 1 GPa na LiGa₂Ir (z SOC): (a) struktura elektronowa i (b) struktura fononowa i funkcja Eliashberga.

Zastanówmy się teraz jaka jest przyczyna tak ilościowo różnego wpływu ciśnienia na własności elektronowo-fononowe i nadprzewodzące obu układów. Najważniejszym czynnikiem, decydującym o zmianie temperatury krytycznej z ciśnieniem, jest oczywiście stała sprężenia elektron-fonon $\lambda \propto \gamma_{q\nu}/\omega_{q\nu}^2$, występująca pod eksponentą we wzorze Allena-Dynesa. Ponieważ poszerzenie linii fononowych jest niezależne od częstotliwości drgań, można rozstrzygnąć, czy część elektronowa czy fononowa mają większy wpływ na zmianę λ . Jak wspomniano w rozdziale 4.2, elektronowy wkład do stałej sprężenia można opisać ilościowo poprzez pierwszy moment funkcji Eliashberga,

$$I = \int \omega \alpha^2 F(\omega) d\omega. \quad (5.8)$$

Część fononową wówczas opisuje „średnia kwadratowa” częstość fononowa $\langle\omega^2\rangle$:

$$\langle\omega^2\rangle \equiv \int_0^{\omega_{max}} \omega \alpha^2 F(\omega) d\omega \Big/ \int_0^{\omega_{max}} \frac{\alpha^2 F(\omega)}{\omega} d\omega, \quad (5.9)$$

skąd $\lambda = 2I/\langle\omega^2\rangle$. Pierwszy moment funkcji Eliashberga MgPd₂Sb w $p = 0$ GPa i $p = 1$ GPa wynosi, odpowiednio, 1.869 THz² i 1.890 THz². W przypadku LiGa₂Ir te wielkości są równe, odpowiednio, 4.144 THz² i 4.217 THz². Zatem czynnik elektronowy zmienia się o 1.12% w MgPd₂Sb i o 1.8% w LiGa₂Ir. Średnie kwadratowe częstości wynoszą natomiast: w MgPd₂Sb w $p = 0$ GPa 6.116 THz², w $p = 1$ GPa 6.491 THz², czyli rosną o 6.13%. Zmiana analogicznej wielkości w LiGa₂Ir jest znacząco mniejsza i wynosi 2.4%, przy $\langle\omega^2\rangle$ równej 12.273 THz² w 0 GPa i 12.574 THz² w 1 GPa. W obu związkach część fononowa rośnie silniej od elektronowej, co powoduje spadek wartości λ . Zatem główną przyczyną zmniejszenia temperatury krytycznej z ciśnieniem jest usztywnienie sieci. Efekt zmniejszenia λ z ciśnieniem w LiGa₂Ir jest słabszy ze względu na jednoczesny, silniejszy wzrost wkładu elektronowego I , oraz słabszy wzrost czynnika fononowego $\langle\omega^2\rangle$.

Analizę wpływu ciśnienia na temperaturę krytyczną dopełnia zbadanie czynnika przed eksponentą we wzorze na T_c . Bardziej intuicyjny obraz można uzyskać za pomocą formuły McMillana, gdzie wpływ ciśnienia na temperaturę Debye’a można powiązać ze średnim parametrem Grüneisena γ_G :

$$\frac{\partial \ln \Theta_D}{\partial p} = \frac{1}{B} \frac{\partial \ln \Theta_D}{\partial \ln V} = \frac{\gamma_G}{B}, \quad (5.10)$$

gdzie γ_G definiujemy jako:

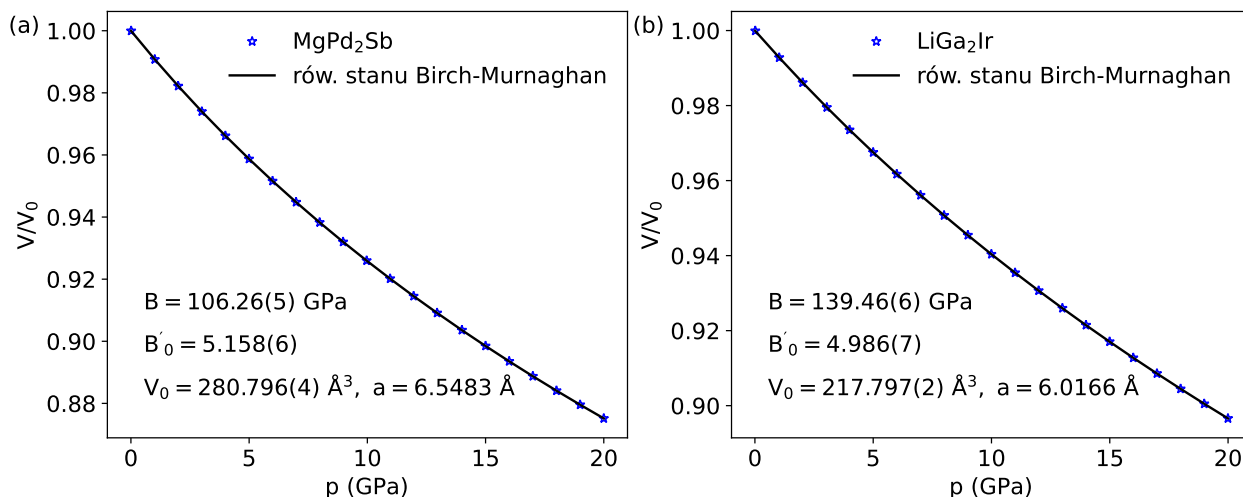
$$\gamma_G = - \frac{d \ln \langle\omega\rangle}{d \ln V} \approx \frac{d \ln \Theta_D}{d \ln V}. \quad (5.11)$$

W powyższych równaniach, dla łatwej zmiany pochodnych po ciśnieniu na pochodne po objętości zastosowano przybliżone równanie stanu:

$$V = V_0 \exp\left(-\frac{p}{B}\right), \quad (5.12)$$

gdzie B jest modułem ścisłości objętościowej. Obliczoną zależność zrelaksowanej objętości od ciśnienia wraz z dopasowanym równaniem stanu Birch-Murnaghan (2.20) pokazano na rys. 5.15. Moduł sztywności LiGa₂Ir równy 139 GPa jest większy od wartości 106 GPa w przypadku MgPd₂Sb, co potwierdza większą odporność LiGa₂Ir za zmiany pod wpływem ciśnienia. Dopasowanie uproszczonego równania stanu (5.12) prowadzi do modułów sztywności równych 118(2) GPa (MgPd₂Sb) i 151(2) GPa (LiGa₂Ir). Obliczone na tej podstawie parametry Grüneisena wynoszą 2.7 (MgPd₂Sb) i 1.9 (LiGa₂Ir). Mniejsza wartość γ_G i większa wartość B w przypadku LiGa₂Ir dodatkowo osłabia zależność T_c od p w porównaniu do MgPd₂Sb, tłumacząc różnice w odpowiedzi związków na przykładane ciśnienie.

Podsumowując, tab. 5.4 zbiera wielkości charakteryzujące wpływ ciśnienia na nadprzewodnictwo MgPd₂Sb i LiGa₂Ir.



Rysunek 5.15: Równanie stanu Birch-Murnaghan dla MgPd_2Sb i LiGa_2Ir .

Tabela 5.4: Wpływ ciśnienia na nadprzewodnictwo MgPd_2Sb i LiGa_2Ir : stała sprężenia elektron fonon, średnia logarytmiczna częstość fononowa, temperatura krytyczna ze wzoru Allena-Dynesa ($\mu^* = 0.1$ dla MgPd_2Sb i $\mu^* = 0.13$ dla LiGa_2Ir), pierwszy moment funkcji Eliashberga i "średnia częstość kwadratowa" (zob. tekst) i parametr Grüneisena.

		λ	$\langle \omega_{log}^{\alpha^2 F} \rangle$ (THz)	T_c (K)	I (THz ²)	$\langle \omega^2 \rangle$ (THz ²)	γ_G	B (GPa)
MgPd_2Sb	p=0 GPa	0.611	1.86	2.16	1.869	6.116	2.7	106
	p=1 GPa	0.582	1.93	1.93	1.890	6.491		
LiGa_2Ir	p=0 GPa	0.675	2.34	2.69	4.144	12.273	1.9	139
	p=1 GPa	0.671	2.35	2.64	4.217	12.574		

Rozdział 6

Nadprzewodnictwo z niestabilnością fononową w serii LiPd_2X , $\text{X} = (\text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn})$

Badania teoretyczne i doświadczalne nad serią związków LiPd_2X , $\text{X} = (\text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn})$ były częścią projektu poszukiwania i badania nadprzewodników wśród faz Heuslera, który od strony eksperymentalnej był realizowany w zespole kierowanym przez prof. Tomasza Klimczuka z Politechniki Gdańskiej. W ramach wcześniejszych prac doświadczalnych odkryto związek Heuslera z litem, LiGa_2Rh [124], który okazał się być nadprzewodnikiem z 4 elektronami walencyjnymi na atom. Zgodnie z regułą Matthiasa znajduje się zatem w obszarze pierwszego, oczekiwanego maksimum temperatury krytycznej dla związków metalicznych. Wspomniane w rozdziale 5 poszukiwanie nadprzewodzących związków Heuslera z wykorzystaniem Materials Project Database zaprowadziło na trop LiPd_2Ga , który nie nadprzewodził powyżej 1.8 K. Ten związek posiada 6 elektronów walencyjnych na atom, więc zwiększenie liczby elektronów bliżej maksimum z reguły Matthiasa powinno skutkować wyższą T_c , dlatego postanowiono podstawić german w miejsce galu. LiPd_2Ge okazał się nadprzewodnikiem I-rodzaju z $T_c = 1.96$ K, co zmotywowało do zbadania izostrukturnych i izoelektronowych związków z serii LiPd_2X , $\text{X} = (\text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn})$. Warto zaznaczyć, że nadprzewodnictwo I-rodzaju rzadko występuje w układach z więcej niż jednym pierwiastkiem.

Wyniki eksperymentalne wykazują, że LiPd_2Ge jest słabo sprzężonym nadprzewodnikiem $C_e/\gamma T_c = 1.38$ i ze stałą sprzężenia elektron-fonon $\lambda \sim 0.5$. LiPd_2Si i LiPd_2Sn nie nadprzewodzą powyżej 1.68 K. Badania eksperymentalne prowadzono na Politechnice Gdańskiej i Uniwersytecie w Princeton (Stany Zjednoczone). Obliczenia teoretyczne wykonał autor niniejszej rozprawy. Najbardziej intrygującą cechą tej serii związków okazało się silne zmiękczenie modów akustycznych, które pojawiło się w obliczonych relacjach dyspersji i które prowadzi do urojonych częstości w LiPd_2Ge i LiPd_2Sn . Przy czym najsilniejsze zmiękczenie zaobserwowano w LiPd_2Ge i koreluje ono z najwyższą temperaturą krytyczną i stałą sprzężenia elektron-fonon. Urojone częstości zazwyczaj oznaczają niestabilność strukturalną, jednak nie zaobserwowano żadnych oznak strukturalnej przemiany fazowej w LiPd_2Ge .

Wnki badań doświadczalnych i teoretycznych opublikowano w pracy pt. „Soft-mode enhanced type-I superconductivity in LiPd_2Ge ”, K. Górnicka, G. Kuderowicz, E. M. Carnicom, K. Kutorasiński, B. Wiendlocha, R. J. Cava, and T. Klimczuk, *Physical Review B* **102**, 024507 (2020).

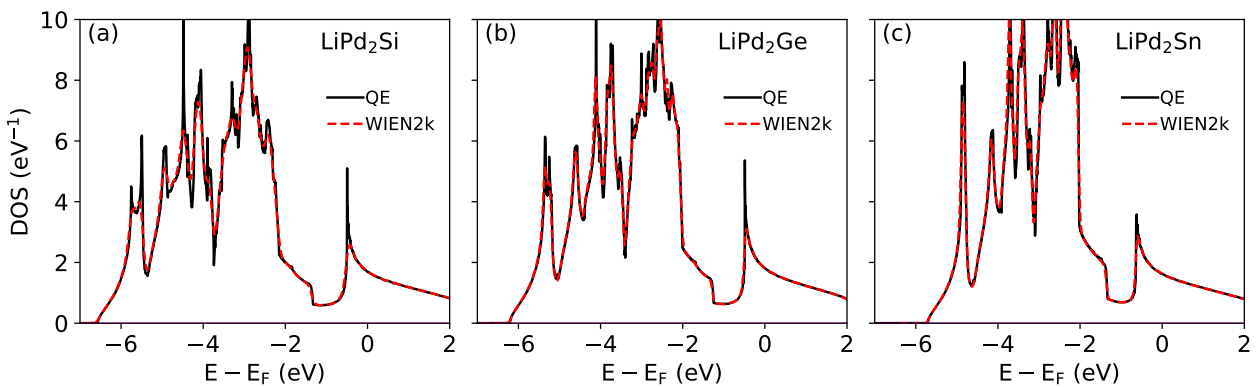
Badania teoretyczne zostały następnie rozszerzone o poszukiwania przyczyn występowania anomalii fononowej, czemu poświęcono osobny podrozdział, niemniej problem ten okazał się być niezwykle trudny.

Ponadto, zaprezentowane w tym rozdziale i wyżej wspomnianej publikacji wyniki obliczeń dla LiPd_2Si przewidywały, że związek ten będzie nadprzewodnikiem z $T_c \sim 1$ K. Późniejsze prace doświadczalne, przeprowadzone na aparaturze zdolnej do pomiarów w temperaturach poniżej 1 K, potwierdziły tę prognozę [139], co uwiarytelnia prawidłowość uzyskanych wyników teoretycznych.

6.1 Szczegóły eksperymentalne i obliczeniowe

Polikrystaliczne próbki LiPd_2X wykonano metodą reakcji w roztworze stałym, w której dodano 10% nadmiar litu, aby wyrównać straty podczas syntezy. Strukturę krystaliczną pełnego Heuslera potwierdzono analizą LeBaila z danych proszkowej dyfrakcji rentgenowskiej w temperaturze pokojowej. Pomiary powtórzono po pozostawieniu próbek na powietrzu przez 12 godzin udowadniając ich stabilność. Tylko w przypadku LiPd_2Si zaobserwowano niewielką ilość innej fazy, LiPd (grupa przestrzenna P-6m2, nr 187). Dopasowane stałe sieci zebrano w tabeli 6.1.

Strukturę elektronową, fononową i oddziaływanie elektron-fonon obliczono korzystając z Quantum Espresso. Wybrano pseudopotencjały PAW z funkcjonalem wymiennie-korelacyjnym PBE, które są dostępne w bazie PSLibrary.1.0.0 [140]. Prawidłowość opisu struktury elektronowej przy pomocy wybranych pseudopotencjałów potwierdzono przy pomocy metody LAPW. Porównanie gęstości stanów zamieszczono na rys 6.1. Energię odcięcia funkcji falowych i gęstości ładunku ustalono odpowiednio na 60 Ry i 600 Ry. Obliczenia cyklu samouzgodnionego prowadzono na siatce punktów \mathbf{k} 24^3 , a wartości własne do gęstości stanów, elementów macierzowych oddziaływania elektron-fonon i powierzchni Fermiego na siatce \mathbf{k} 48^3 . Macierze dynamiczne wyznaczono na siatce \mathbf{q} 8^3 , w której występuje 29 nieredukowalnych punktów \mathbf{q} .



Rysunek 6.1: Porównanie elektronowa gęstości stanów LiPd_2X , $\text{X}=(\text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn})$ obliczonej metodą pseudopotencjałów w QE i metodą LAPW w WIEN2K.

Obliczenia prowadzono dla komórek prymitywnych o zrelaksowanych stałych sieci, które są mniejsze od eksperymentalnych, co jest typowe dla obliczeń z funkcjonalem wymiennie-korelacyjnym typu GGA. Nie relaksowano pozycji atomowych, ponieważ są ustalone przez symetrię. Sprzężenie spin-orbita okazało się mieć bardzo mały wpływ na stałe sieci i strukturę elektronową wszystkich związków z serii, dlatego bazowano na obliczeniach skalarno-relatywistycznych dla struktury fononowej i oddziaływania elektron-

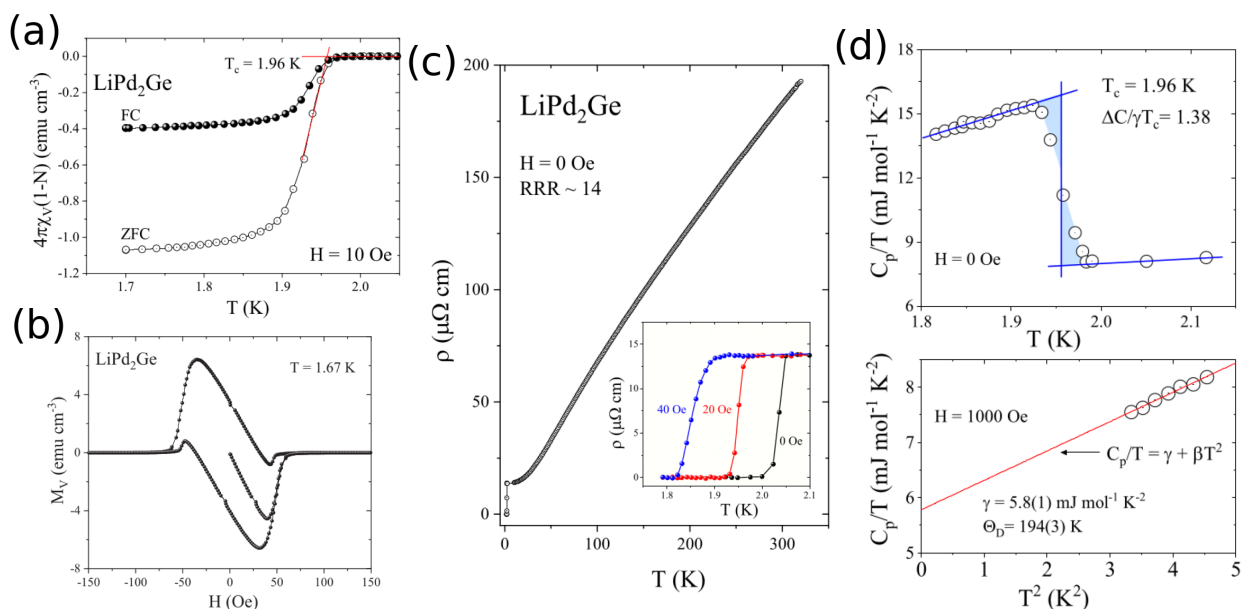
fonon. Dla sprawdzenia, przeprowadzono obliczenia fononowe z uwzględnieniem SOC w kilku wybranych punktach \mathbf{q} i nie stwierdzono istotnych różnic w stosunku do obliczeń skalarno-relatywistycznych.

Tabela 6.1: Stałe sieci a (Å) związków LiPd_2X .

	LiPd_2Si	LiPd_2Ge	LiPd_2Sn
eksperymentalna	5.9059(4)	6.0082(3)	6.2644(1)
bez SOC	5.9512	6.0780	6.3367
z SOC	5.9518	6.0799	6.3370

6.2 Wyniki eksperymentalne

Przegląd wybranych wyników eksperymentalnych rozpoczyna rysunek 6.2(a) pokazujący podatność magnetyczną LiPd_2Ge w przypadku schładzania bez pola magnetycznego (ZFC) i przy schładzaniu w polu (FC). Wynika z niego przejście w stan diamagnetyczny, indukowany nadprzewodnictwem, poniżej temperatury 1.96 K. Sygnał diamagnetyczny w trybie FC jest stosunkowo silny, co może sugerować duży rozmiar ziaren, dzięki czemu mniej pola magnetycznego jest blokowanego na granicy ziaren. Pętla histerezy magnetyzacji przedstawiona na rys. 6.2(b) jest wąska i swoim kształtem przypomina taką, jakiej można się spodziewać od nadprzewodnika I-rodzaju. Drugim argumentem za nadprzewodnictwem I-rodzaju w LiPd_2Ge jest niewielka wartość krytycznego pola magnetycznego $H_c(0) = 342$ Oe, która jest zbliżona do wartości w innych nadprzewodnikach I-rodzaju, na przykład w KiBi_2 [141], YbSb_2 [142], ScGa_3 i LuGa_3 [143].



Rysunek 6.2: Wyniki eksperymentalne LiPd_2Ge [137]: (a) podatność magnetyczna, (b) pętla histerezy magnetyzacji, (c) oporność elektryczna i (d) ciepło właściwe podzielone przez temperaturę.

Rysunek 6.2(c) pokazuje oporność elektryczną zmierzoną bez pola magnetycznego, a we wstawce pomiar w funkcji pola magnetycznego. Stosunek oporności resztkowej $RRR = \rho(300)/\rho(3) \approx 14$ jest duży w

porównaniu do typowych związków Heuslera, w których RRR jest bliskie jedności, dlatego próbki LiPd₂Ge prawdopodobnie zawierają stosunkowo mało defektów. Z pomiaru oporności temperatura krytyczna, określana jako temperatura, w której ρ maleje o 50%, wynosi 2.04 K.

Na rysunku 6.2(d) przedstawiono ciepło właściwe LiPd₂Ge podzielone przez temperaturę. Przejście w stan nadprzewodzący nadprzewodzący następuje w $T_c = 1.96$ K. W niskim zakresie temperatur można zastosować przybliżoną zależność ciepła właściwego od temperatury $C_p/T = \gamma + \beta T^2$. Wyznaczona w ten sposób stała Sommerfelda wynosi $\gamma = 5.8(1)$ mJmol⁻¹K⁻². Skok ciepła elektronowego przy przejściu nadprzewodzącym jest równy $\Delta C/\gamma T_c = 1.38$, i jest bliski BCS-owskiej wartości 1.43. To sugeruje, że LiPd₂Ge jest słabo sprzężonym nadprzewodnikiem. Jeżeli przybliży się całe widmo fononowe modelem Debye'a, ze wzoru (5.2) można obliczyć temperaturę Debye'a $\Theta_D = 244(3)$ K. Jednak, jak pokazują obliczenia struktury fononowej zaprezentowane w dalszej części, opisanie ciepła właściwego w szerokim zakresie temperatur wymaga zastosowania bardziej złożonego modelu z dwiema częstotściami Einsteina:

$$C_p = C_{el} + C_D + C_{E1} + C_{E2}, \quad (6.1)$$

ponieważ występują dwie grupy po trzy mody o wąskich relacjach dyspersji, które są oddzielone szerokimi przerwami od pozostałych modów. Przy założeniu łączonego modelu Debye'a-Einsteina temperaturę Debye'a można wyznaczyć zakładając $n = 2$ we wzorze (5.2), dzięki czemu "pomija się" wkład od 6 modów typu Einsteina, które mają wysoką częstotliwość i nie dają wkładu do ciepła właściwego w tak niskich temperaturach. Tak określona temperatura Debye'a LiPd₂Ge jest równa $\Theta_D = 194(3)$ K.

Rysunek 6.3(a) przedstawia ciepło właściwe LiPd₂Ge w szerokim zakresie temperatur, w którym należy uwzględnić nisko- i wysoko-częstotściowe wkłady fononowe. Wkład do ciepła właściwego od modów typu Einsteina dany jest wzorem:

$$C_E(T) = 3R \left(\frac{\Theta_E}{T} \right)^2 \exp \left(\frac{\Theta_E}{T} \right) \left[\exp \left(\frac{\Theta_E}{T} \right) - 1 \right]^{-2}, \quad (6.2)$$

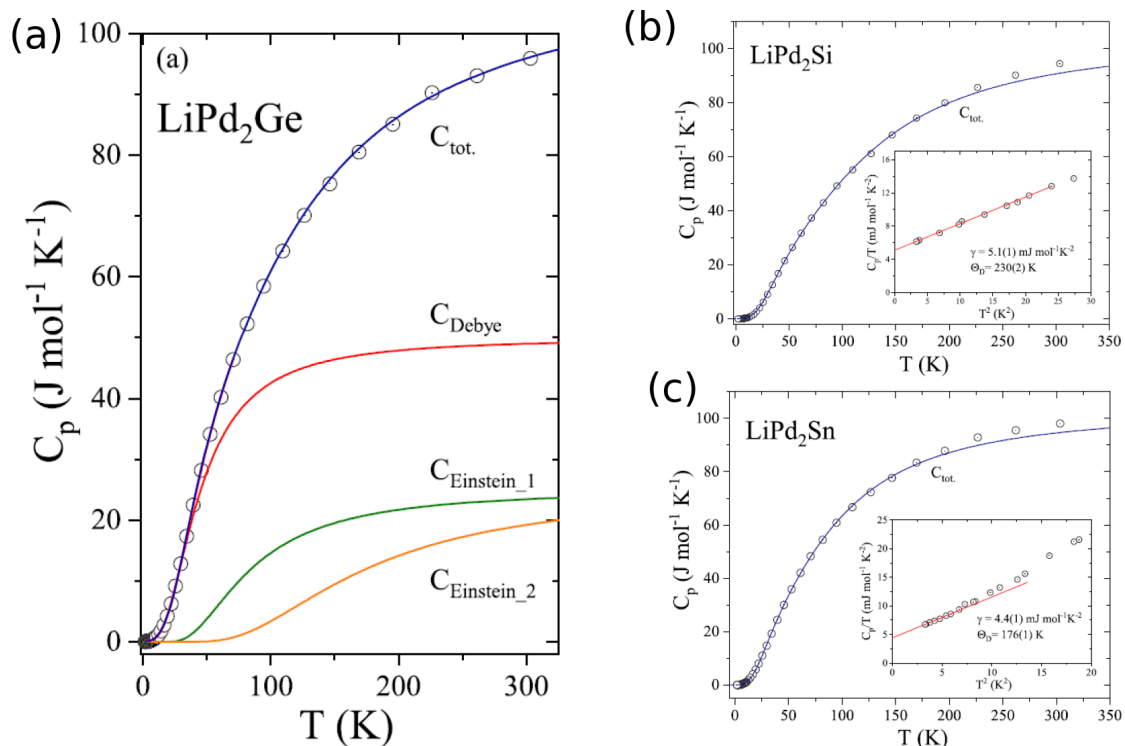
gdzie $R = 8.31$ Jmol⁻¹K⁻¹ jest stałą gazową i $\hbar\omega_E = k_B\Theta_E$. Jak wspomniano, w LiPd₂X występują 2 obszary modów typu Einsteina i będzie dawał wkład do ciepła właściwego z inną Θ_E . Pozostały wkład do ciepła (od 3 modów akustycznych i 3 nisko położonych i silnie dyspersyjnych modów optycznych) można przybliżyć modelem Debye'a:

$$C_D(T) = 2 \left\{ 9R \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \int_0^{\Theta_D} \frac{x^4 \exp(x)}{[\exp(x) - 1]^2} dx \right\}, \quad (6.3)$$

przy czym czynnik 2 zapewnia poprawne uwzględnienie wkładu od w/w 6 modów.

Model ten dopasowano do danych doświadczalnych i uzyskano bardzo dobrą zgodność. Otrzymane temperatury Debye'a i Einsteina wynoszą $\Theta_D = 182(1)$ K, $\Theta_{E1} = 262(1)$ K i $\Theta_{E2} = 537(1)$ K. Podobną analizę powtórzoną dla LiPd₂Si i LiPd₂Sn, a w tabeli 6.2 zebrano temperatury charakteryzujące widma fononowe LiPd₂X. Z dopasowania $C_p/T = \gamma + \beta T^2$ do danych w niskich temperaturach uzyskano stałe Sommerfelda równe $\gamma = 5.1(1)$ mJ mol⁻¹K⁻² dla LiPd₂Si i $\gamma = 4.4(1)$ mJ mol⁻¹K⁻² dla LiPd₂Sn.

Korzystając z Θ_D i T_c można obliczyć stałą sprzężenia elektron fonon ze wzoru McMillana (5.3). Przyjmując $T_c = 1.96$ K i $\Theta_D = 182$ K otrzymuje się $\lambda_{T_c} = 0.57$ ($\mu^* = 0.13$), co wskazuje słabe sprzężenie elektron-fonon in LiPd₂Ge. Natomiast gdy założy się, że całe widmo fononowe jest typu Debye'a z $\Theta_D = 244$ K uzyska się $\lambda_{T_c} = 0.53$.



Rysunek 6.3: Dopasowana zależność ciepła właściwego od temperatury $C_p = C_{el} + C_D + C_{E1} + C_{E2}$: (a) LiPd_2Ge , (b) LiPd_2Si i (c) LiPd_2Sn . Ciepło właściwe we wstawkach (b) i (c) jest przybliżone przez $C_p/T = \gamma + \beta T^2$.

Tabela 6.2: Temperatury charakteryzujące widma fononowe LiPd_2X .

LiPd_2X	Θ_D (K)	Θ_{E1} (K)	Θ_{E2} (K)
Si	211(1)/230(2) ^a	398(6)/362 ^b	544(9)/604 ^b
Ge	182(1)/194(3) ^a	262(1)/246 ^b	537(1)/549 ^b
Sn	168(1)/176(1) ^a	282(5)/240 ^b	440(6)/487 ^b

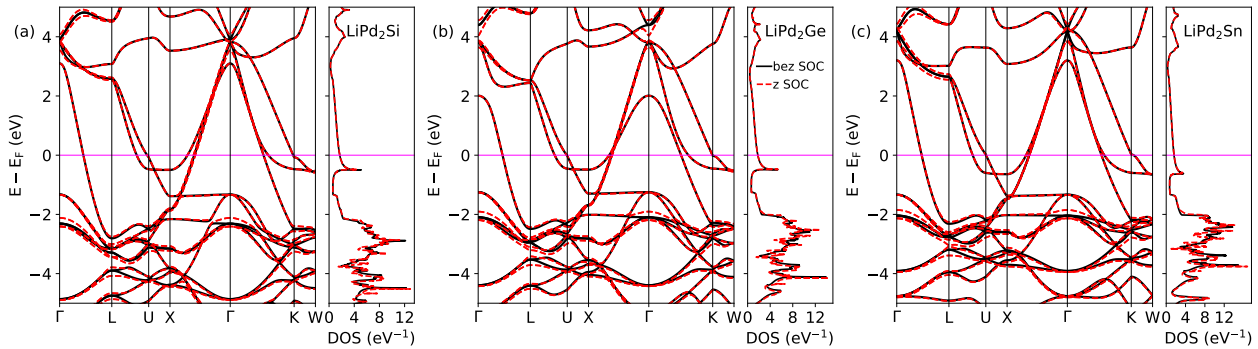
^a Wartości z dopasowania $C/T = \gamma + \beta T^2$

^b Średnie częstotliwości w pasmie z obliczonej fononowej gęstości stanów.

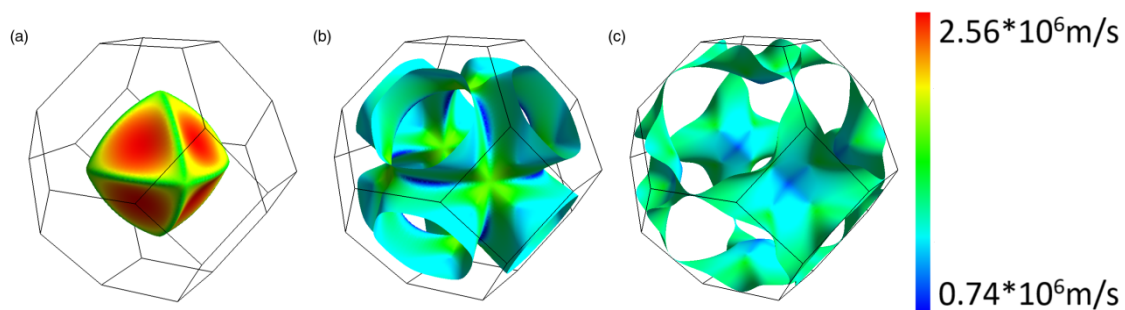
6.3 Struktura elektronowa

Rysunek 6.4 pokazuje strukturę pasmową i całkowitą gęstość stanów LiPd_2X . Jest ona bardzo zbliżona dla wszystkich trzech związków, ponieważ są izoelektronowe i izostrukuralne. Sprzężenie spin-orbita ma znikomy wpływ na strukturę elektronową, szczególnie w pobliżu energii Fermiego, chociaż dla głębiej leżących pasm około 2 eV poniżej E_F można zaobserwować zniesienie degeneracji czy anticrossing w punkcie Γ . Trzy pasma przecinają E_F , tworząc rozbudowane płyty powierzchni Fermiego, pokazane na rysunku 6.5. Kolorem zaznaczono także prędkości Fermiego. Wkłady do całkowitej gęstości stanów, $N(E_F)$, od kolejnych pasm wynoszą, odpowiednio, około 0.25 eV^{-1} dla 6.5(a), 0.90 eV^{-1} dla 6.5(b) i 0.95 eV^{-1} dla 6.5(c).

Pozostałe związki z krzemem i cyną mają bardzo zbliżone powierzchnie Fermiego, dlatego nie dodano ich do rysunku.



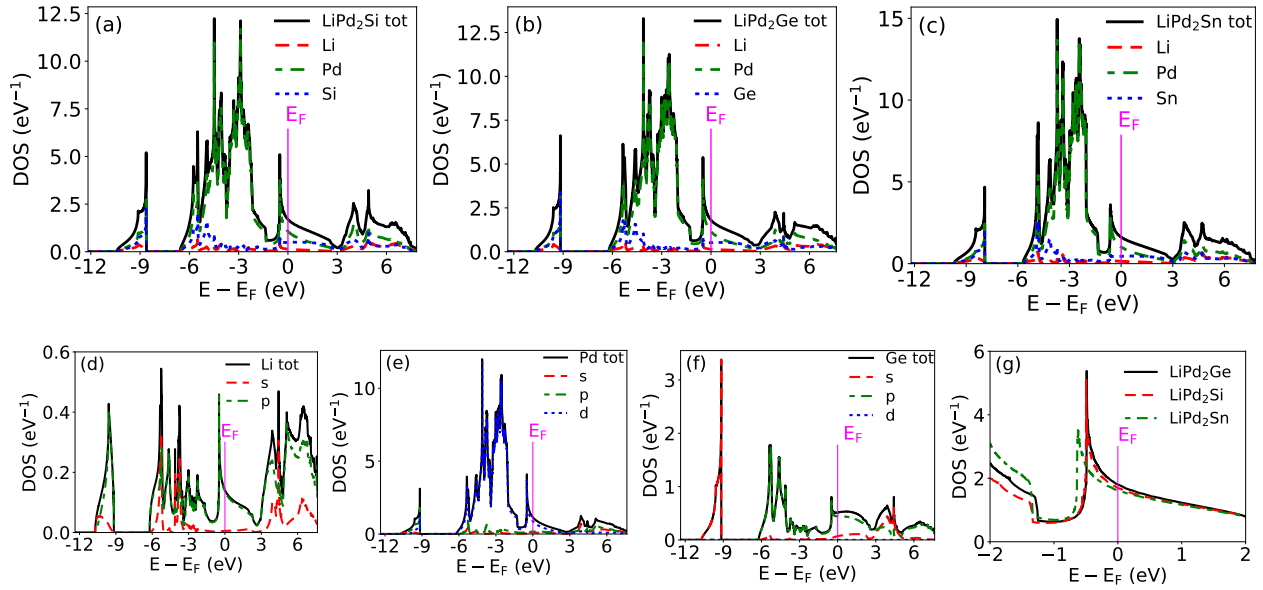
Rysunek 6.4: Elektronowa relacja dyspersji i całkowita gęstość stanów LiPd_2X .



Rysunek 6.5: Powierzchnia Fermiego LiPd_2Ge z zaznaczoną kolorem prędkością Fermiego.

Całkowitą gęstość stanów i parcjalną dla poszczególnych atomów pokazano na rysunku 6.6(a-c), z kolei na rysunku 6.6(d-f) przedstawiono orbitalne wkłady do gęstości atomowych w LiPd_2Ge . Stany w pobliżu E_F są zbudowane głównie z orbitali Pd-4d oraz z orbitali atomu X (Si-3p, Ge-4p, Sn-5p). Wkład orbitali Li-2p jest bardzo mały. Poziom Fermiego jest zlokalizowany na opadającym zboczku gęstości stanów, blisko maksimum pochodzącego od stanów Pd-4d, dlatego domieszkowanie dziurowe mogłoby znacząco zwiększyć $N(E_F)$, co mogłoby skutkować wyższą temperaturą krytyczną. Wartości liczbowe gęstości stanów na poziomie Fermiego, pasmowej wartości parametru Sommerfelda i oszacowanej stałej sprzężenia elektron-fonon, wynikającej z renormalizacji ciepła elektronowego, zebrano w tabeli 6.3. Największa $N(E_F) = 1.81 \text{ (eV}^{-1}\text{)}$ jest obserwowana dla LiPd_2Ge , a w LiPd_2Si i LiPd_2Sn występują niższe gęstości stanów, odpowiednio $1.69 \text{ (eV}^{-1}\text{)}$ i $1.61 \text{ (eV}^{-1}\text{)}$. Oszacowana z ciepła właściwego stała sprzężenia elektron-fonon LiPd_2Ge , $\lambda_\gamma = 0.37$, jest niższa od wartości otrzymanej z T_c poprzez wzór McMillana, $\lambda_{T_c} = 0.57$. Ta dość duża różnica, wynosząca około 35%, może wynikać ze zbyt dużej obliczonej $N(E_F)$, która z kolei może być spowodowana odstępstwem próbki od idealnej struktury Heuslera. Zwłaszcza, że w fononowej relacji dyspersji występuje niestabilny mod fononowy.

W literaturze dostępna jest jedna publikacja, w której obliczono gęstość stanów LiPd_2Ge [144]. Użytkany tutaj kształt krzywej $N(E)$ jest w bardzo dobrej zgodności z tą pracą, natomiast wartość $N(E_F) = 0.99 \text{ (eV}^{-1}\text{)}$, tam podana jest niemal dwa razy mniejsza. Ponieważ różnica o czynnik dwa występuje dla całego widma, autorzy pracy [144] prawdopodobnie (nieświadomie) podają wynik w przeliczeniu na jeden



Rysunek 6.6: (a-c) Całkowita gęstość stanów z wkładami atomowymi w LiPd_2X . (d-f) Gęstość stanów z projekcją na orbitale Li, Pd i Ge w LiPd_2Ge . (g) Zbliżenie na poziom Fermiego.

Tabela 6.3: Obliczone gęstości stanów na poziomie Fermiego $N(E_F)$ LiPd_2X , współczynnik Sommerfelda ze struktury pasmowej γ_{pasm} , stała sprzężenia elektron-fonon z renormalizacji ciepła elektronowego λ_γ .

	LiPd_2Si	LiPd_2Ge	LiPd_2Sn
$N(E_F)$ (eV^{-1})	1.69	1.81	1.62
γ_{pasm} ($\text{mJmol}^{-1}\text{K}^{-2}$)	3.99	4.26	3.82
γ_{eksp} ($\text{mJmol}^{-1}\text{K}^{-2}$)	5.1	5.8	4.4
λ_{T_c}	-	0.57	-
λ_γ	0.28	0.37	0.16

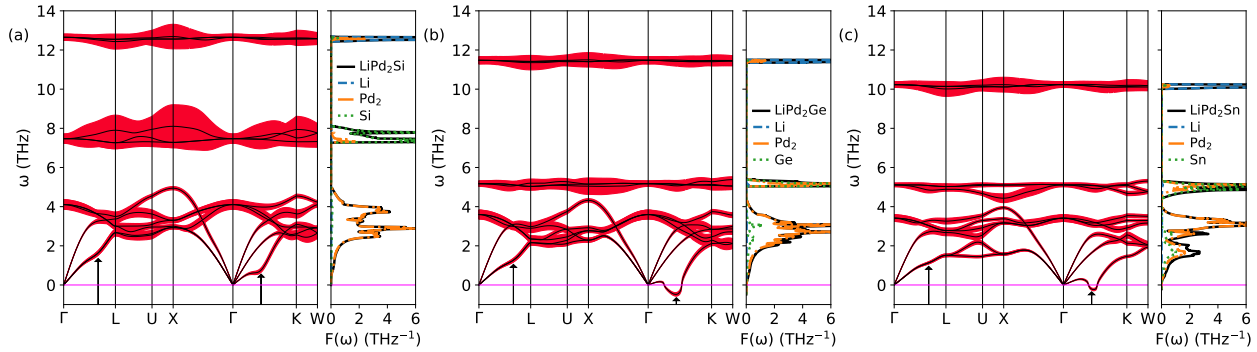
spin, natomiast wszystkie gęstości stanów w tej rozprawie są podawane w przeliczeniu na formułę chemiczną i łącznie na dwa kierunki spinu. Ponadto, wspomniane na początku obliczenia sprawdzające, wykonanie pakietem WIEN2K, dały niemal identyczną wartość $N(E_F) = 1.80$ (eV^{-1}) w LiPd_2Ge jak uzyskana z obliczeń pseudopotencjałowych. Dokładne wyznaczenie $N(E_F)$ w LiPd_2Ge wymaga stosunkowo wielu punktów \mathbf{k} , ponieważ E_F znajduje się blisko stromego zbocza. Wykorzystywane w tej pracy siatki¹ \mathbf{k} 48^3 do obliczenia gęstości stanów zawierają 2769 nieredukowalnych punktów \mathbf{k} , w porównaniu do 165 punktów \mathbf{k} w [144], dlatego wartość $N(E_F) = 1.81$ (eV^{-1}) jest wyznaczona z dużo większą dokładnością.

Analiza parametrów λ_γ pokazuje, że najwyższa wartość występuje w przypadku LiPd_2Ge i tylko ten związek nadprzewodzi w temperaturze powyżej 1.68 K. Kolejna wartość $\lambda = 0.28$ jest wyznaczona dla LiPd_2Si , a najmniejsza $\lambda = 0.16$ dla LiPd_2Sn .

¹Siatki do obliczeń LiPd_2X są bardzo gęste, żeby wykluczyć możliwość powstania miękkiego modu jako artefaktu mniej dokładnych obliczeń.

6.4 Fonony i oddziaływanie elektron-fonon

Fononową relację dyspersji i fononową gęstość stanów LiPd_2X pokazano na rysunku 6.7. Pierwszy mod akustyczny jest silnie zmiękczony, w szczególności w punktach $\mathbf{q}_{\Gamma K} = (1/3, 1/3, 0)$ i $\mathbf{q}_{\Gamma L} = (1/3, 1/3, 1/3)$. W przypadku LiPd_2Ge i LiPd_2Sn częstości stają się urojone, co może sugerować niestabilność struktury. Jednak w pomiarze ciepła właściwego nie zaobserwowano anomalii wskazujących strukturalną przemianę fazową, dlatego najpierw należy zweryfikować obliczoną strukturę fononową.



Rysunek 6.7: Fononowa relacja dyspersji i fononowa gęstość stanów z wkładami atomowymi LiPd_2X . Poszerzenie linii fononowych (pomnożone 70 razy) jest zaznaczone jako czerwone pogrubione linie. Strzałki wskazują wektory \mathbf{q} , w których występują anomalie: $\mathbf{q}_{\Gamma K} = (1/3, 1/3, 0)$, $\mathbf{q}_{\Gamma L} = (1/3, 1/3, 1/3)$. Urojone częstości w zmiękczonej modzie są zaznaczone jako ujemne.

Pozycje atomowe nie zmieniły się przy relaksacji za pomocą algorytmu Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno, więc należy uznać, że komórka została poprawnie zrelaksowana przed obliczeniami. Następnie sprawdzono, czy anomalia fononowa w LiPd_2Ge pojawi się, jeżeli wykorzystane zostaną inne pseudopotencjały i funkcjonały wymiennie-korelacyjne. Zastosowane pseudopotencjały opisano w tabeli 6.4. Dla każdego zestawu pseudopotencjałów zrelaksowano objętość komórki prymitywnej. Zestaw „pseudo1” typu PAW był użyty w zaprezentowanych powyżej obliczeniach i wykorzystuje funkcjonał wymiennie-korelacyjny typu PBE-GGA. Natomiast „pseudo2” (typu PAW) zawierają inną konfigurację elektronów walencyjnych Pd, z kolei „pseudo3” są pseudopotencjałami typu ultrasoft. Wyniki z funkcjonałami PBE są bardzo zbliżone. Większą różnicę widać w przypadku funkcjonałów PBESOL i LDA (PZ, Perdew-Zunger) [145], natomiast jest ona konsekwencją innej, zrelaksowanej stałej sieci, która jest mniejsza od eksperymentalnej. Jednakże anomalie fononowe nadal występują, dlatego pojawianie się miękkiego modu w LiPd_2Ge nie jest konsekwencją doboru pseudopotencjału czy funkcjonału wymiennie-korelacyjnego.

Metoda interpolacji Fouriera pozwala obliczyć fononową relację dyspersji w dowolnym punkcie \mathbf{q} na podstawie macierzy stałych siłowych w przestrzeni prostej. Je z kolei wyznacza się na podstawie macierzy dynamicznych, wyznaczonych w przestrzeni odwrotnej na jednorodnej siatce punktów \mathbf{q} , zawierających stosunkowo niewiele nieredukowalnych punktów (w tym przypadku, obliczenia prowadzono na siatkach $8 \times 8 \times 8$, zawierających 29 nieredukowalnych punktów). Obliczenia częstości fononowych i macierzy dynamicznych, które są prowadzone w tym cyklu dla pojedynczych punktów, nie zawierają niepewności dotyczącej interpolacji i dwukrotnego przejścia przez transformaty Fouriera, więc dokładność interpolacji

Tabela 6.4: Pseudopotencjały LiPd_2Ge z ich konfiguracją elektronową i zrelaksowane stałe sieci. Pełne nazwy plików zawierają jeszcze końcówkę `_psl.1.0.0.UPF`.

	pseudo1	konfiguracja	pseudo2	konfiguracja	pseudo3	konfiguracja
	Li.pbe-s-kjpaw	[He] 2s1 2p0	Li.pbe-s-kjpaw	[He] 2s1 2p0	Li.pbe-sl-rrkjus	[He] 2s1 2p0
nazwa	Pd.pbe-n-kjpaw	[Kr] 5s1 5p0 4d9	Pd.pbe-spn-kjpaw	[Kr] 5s2 5p0 4d8	Pd.pbe-n-rrkjus	[Kr] 5s1 5p0 4d9
	Ge.pbe-dn-kjpaw	[Ar] 4s2 4p2 3d10	Ge.pbe-dn-kjpaw	[Ar] 4s2 4p2 3d10	Ge.pbe-dn-rrkjus	[Ar] 4s2 4p2 3d10
a (Å)	6.07805		6.05619		6.08097	
	pseudo4	konfiguracja	pseudo5	konfiguracja		
	Li.pbesol-s-kjpaw	[He] 2s1 2p0	Li.pz-sl-kjpaw	[He] 2s1 2p0		
nazwa	Pd.pbesol-n-kjpaw	[Kr] 5s1 5p0 4d9	Pd.pz-n-kjpaw	[Kr] 5s1 5p0 4d9		
	Ge.pbesol-dn-kjpaw	[Ar] 4s2 4p2 3d10	Ge.pz-n-kjpaw	[Ar] 4s2 4p2 3d10 4d-1		
a (Å)	5.987470853		5.9411740257			

sprawdzamy przez porównanie uzyskanych częstości w punktach z wartościami interpolowanymi. Na rysunku 6.8(b-d) pokazano test zbieżności siatki punktów \mathbf{q} oraz wpływ sprzężenia spin-orbita na częstości w punktach $\mathbf{q} = (1/4, 1/4, 0)$ i $\mathbf{q} = (1/3, 1/3, 0)$. Widać, że siatka 4^3 jest niewystarczająca i w przypadku LiPd_2Si prowadzi do urojonych częstości, które nie są obserwowane na gęstszych siatkach. Interpolacja na siatce 6^3 jest już bardzo dobra, a na siatce 8^3 praktycznie nie widać różnicy między dokładnymi wartościami wyznaczonymi w punktach. SOC ma znikomy wpływ na częstości LiPd_2Si i LiPd_2Ge . W przypadku LiPd_2Sn SOC nie wpływa na częstości w stabilnych modach drgań, natomiast dla niestabilnej gałęzi akustycznej nieznacznie pogłębia zmiękczenie modu. Zatem zaniedbanie SOC nie odpowiada za anomalię fononową.

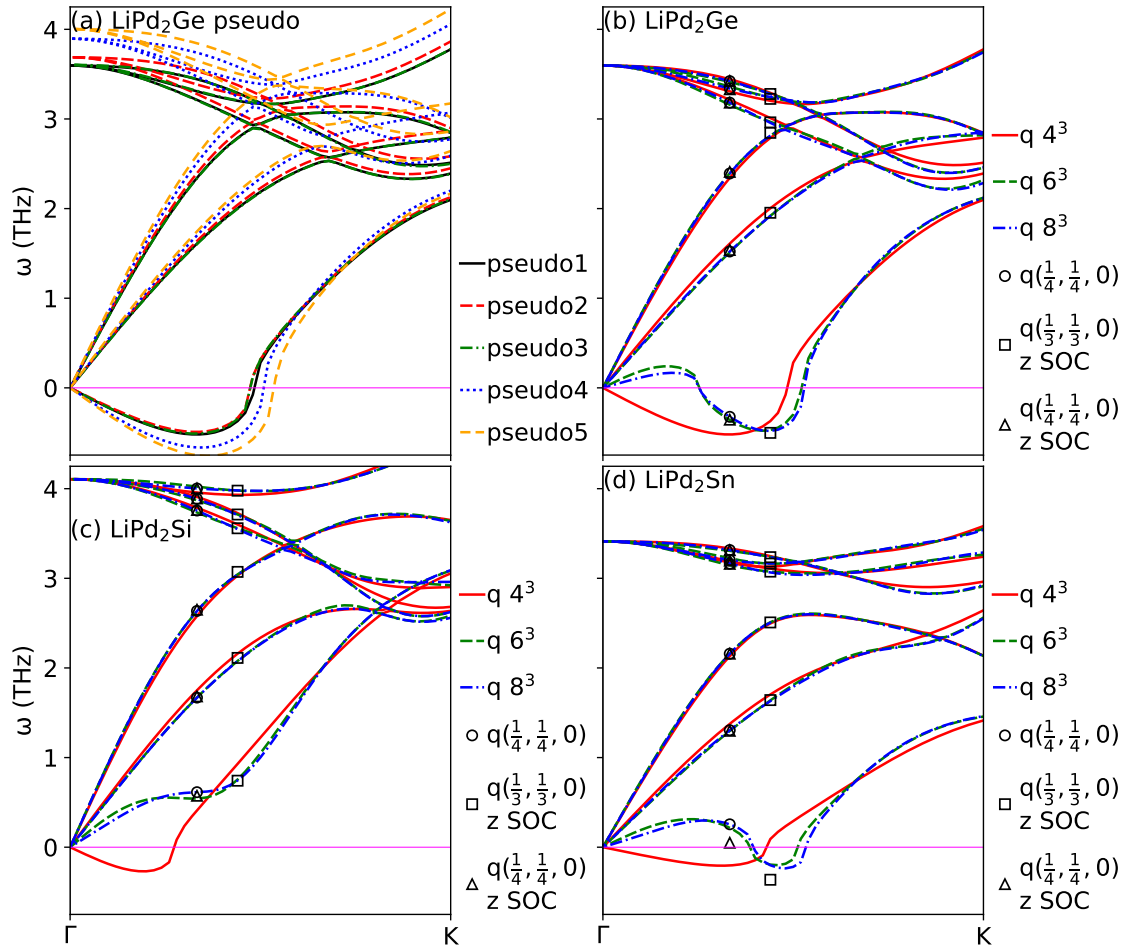
Niestabilny mod fononowy w LiPd_2Ge i LiPd_2Sn daje bardzo niewielki, „ujemny” ogon w krzywych gęstości stanów fononowych, który do analizy własności termicznych można zaniedbać². Dzięki temu prawidłowość ogólnej struktury obliczonej fononowej gęstości stanów można zweryfikować przez porównanie obliczonego sieciowego ciepła właściwego w stałej objętości:

$$C_v = R \int_0^\infty F(\omega) \left(\frac{\hbar\omega}{k_B T} \right)^2 \frac{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right)}{\left[\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) - 1\right]^2} d\omega. \quad (6.4)$$

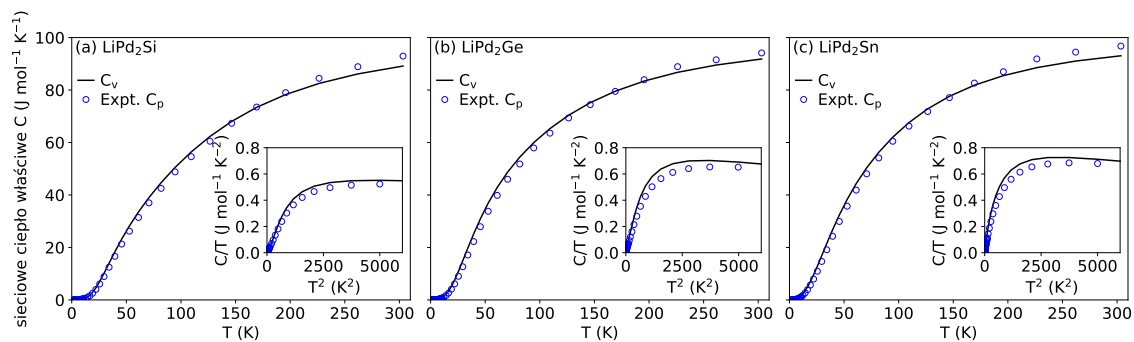
Porównanie to przedstawiono na rysunku 6.9. Wyznaczone ciepło właściwe w stałej objętości jest w dobrej zgodności ze zmierzonym ciepłem w stałym ciśnieniu, a różnice widoczne w wyższych temperaturach wynikają z głównie z efektów anharmonicznych i rozszerzalności temperaturowej nie uwzględnionej w (6.4). Przy czym należy pamiętać, że ciepło właściwe w niskich temperaturach jest określone głównie przez fonony akustyczne, co widać na przykład na rys.6.3(a), gdzie w niskich temperaturach tylko wkład typu Debye'a jest istotny. Zatem można przyjąć, że zmiękczony pierwszy mod akustyczny nie wpływa znacząco na pozostałe 11 modów LiPd_2X .

Dzięki argumentom za poprawnością obliczonej struktury fononowej LiPd_2X (poza anomalnym modem) można wrócić do opisu rysunku 6.7. Mody związane z drganiami litu tworzą trzy, bardzo wąskie pa-

²Część widma LiPd_2Ge z urojonymi częstościami $\int_{\omega_{min}}^0 F(\omega)d\omega / \int_{\omega_{min}}^{\omega_{max}} F(\omega)d\omega \approx 0.05\%$ jest mała (w przypadku LiPd_2Sn urojona część widma wynosi około 0.005%. Anomalie fononowe są zlokalizowane w niewielki części strefy Brillouina a największe zmiękczenie w LiPd_2Ge sięga około $|\omega_{q1}|=0.5$ THz.).



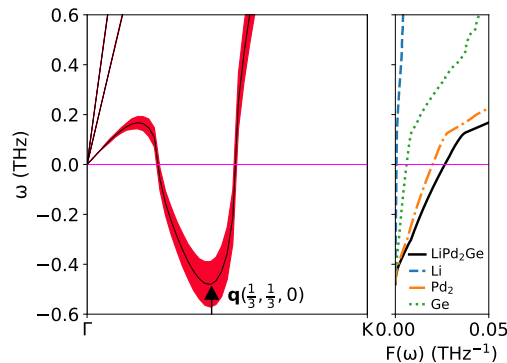
Rysunek 6.8: (a) Wpływ pseudopotencjału na fononową relację dyspersji LiPd_2Ge na odcinku Γ -K. (b-d) Wymiar siatki do interpolacji częstości fononowych i wpływ SOC na $\omega_{\mathbf{q}\nu}$ w wybranych punktach.



Rysunek 6.9: Sieciowe ciepło właściwe LiPd_2X : obliczone C_V oraz zmierzone C_p .

sma, oddzielone szeroką przerwą od pozostałych. Druga grupa trzech modów optycznych również tworzy wąskie pasmo. Masy atomu X i stałe sieci LiPd_2X rosną kolejno dla $\text{X}=(\text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn})$, skąd wynika stopniowe obniżenie częstości modów optycznych. W przypadku LiPd_2Si jest ona zdominowana przez drgania krzemu, natomiast w LiPd_2Ge i LiPd_2Sn wkład palladu do tych modów jest większy, ale szerokość tego pasma jest mniejsza niż w LiPd_2Si . Mody akustyczne są zdominowane przez drgania palladu, a w LiPd_2Sn atomy cyny

także wnoszą widoczny wkład. W zmiękczonej modzie LiPd_2Ge w mniejszym stopniu uczestniczą także atomy germanu, co pokazano na rysunku 6.10.



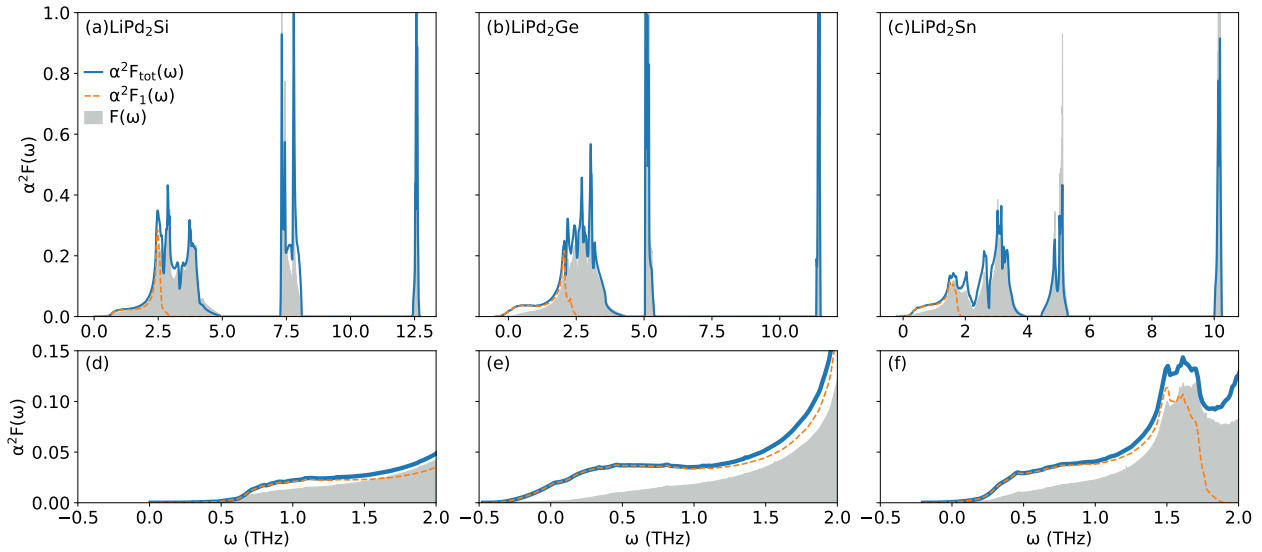
Rysunek 6.10: Zbliżenie na miękki mod LiPd_2Ge na odcinku Γ -K.

Przechodząc do analizy oddziaływania elektron-fonon możemy zauważyć, że poszerzenie linii fononowych, zaznaczone cieniowaniem na rysunku 6.7, wykazuje niewielką anizotropię. Z wyjątkiem niewielkich odstępstw w przypadku LiPd_2Si , występujących dla wysokich częstotliwości (powyżej 7 THz), zatem mających mały wkład do stałej sprzężenia elektron-fonon. Jak pokazuje rysunek 6.10 ze zbliżeniem na miękki mod LiPd_2Ge , poszerzenie linii jest w nim zwiększone i w połączeniu z niskimi częstotliwościami, miękki mod może mieć decydujący wkład do stałej sprzężenia elektron-fonon. Obliczone funkcje Eliashberga dla badanej serii związków przedstawia rysunek 6.11. Występuje w nich ujemny „ogon” z powodu niezerowej fononowej gęstości stanów dla urojonych częstotliwości w LiPd_2Ge i LiPd_2Sn . Wartości $\alpha^2F(\omega)$ są podbite względem znormalizowanej, fononowej gęstości stanów $F(\omega)$ w rejonie niskich częstotliwości, co jest skorelowane ze zmiękczeniem modu akustycznego. Pierwszy mod akustyczny, również w rejonie rzeczywistych częstotliwości, ma największy wkład do $\alpha^2F(\omega)$ w niskich częstotliwościach, a $\alpha^2F(\omega)$ jest najbardziej „wzmocniona” powyżej $F(\omega)$ w LiPd_2Ge . Natomiast w LiPd_2Si , w którym urojone częstotliwości nie występują, $\alpha^2F(\omega)$ jest bardzo zbliżona kształtem do znormalizowanej $F(\omega)$. Niestety, obecność „ujemnego” (urojonego) „ogona” funkcji Eliashberga nie pozwala na bezpośrednie wyznaczenie stałej sprzężenia elektron-fonon, z tego powodu konieczna była analiza korzystająca z ekstrapolacji.

6.5 Ekstrapolacja funkcji Eliashberga LiPd_2Ge i LiPd_2Sn

Dokładne wyznaczenie stałej sprzężenia elektron-fonon jest niemożliwe w przypadku LiPd_2Ge i LiPd_2Sn , ponieważ skończone wartości $\alpha^2F(\omega)$ dla częstotliwości bliskich zera prowadzą do nieskończonych wkładów do $\lambda = \int \alpha^2F(\omega)/\omega d\omega$ w granicy $\omega \rightarrow 0$, mimo że część widma z urojonymi częstotliwościami jest bardzo mała ($\approx 0.05\%$ dla LiPd_2Ge i $\approx 0.005\%$ dla LiPd_2Sn). Analogiczna rozbieżność występuje podczas obliczania średniej logarytmicznej częstotliwości $\langle \omega_{\log}^{\alpha^2F} \rangle$. Natomiast można określić dolną granicę λ na podstawie funkcji wyznaczonej pozostałych 11 stabilnych modów. Ich sumaryczne stałe sprzężenia wynoszą: $\lambda_{2-12} = 0.26$ (LiPd_2Sn), $\lambda_{2-12} = 0.30$ (LiPd_2Si) i $\lambda_{2-12} = 0.33$ (LiPd_2Ge).

LiPd_2Si nie wykazuje urojonych częstotliwości pomimo zmiękczonej fononów akustycznych, zatem możemy prześledzić zachowanie funkcji Eliashberga w rejonie niskich częstotliwości w tym układzie i spróbować



Rysunek 6.11: Funkcje Eliashberga LiPd₂X wraz ze znormalizowaną fononową gęstością stanów w tle. Przerywana pomarańczowa linia oznacza funkcja Eliashberga obliczoną tylko dla pierwszego modu akustycznego.

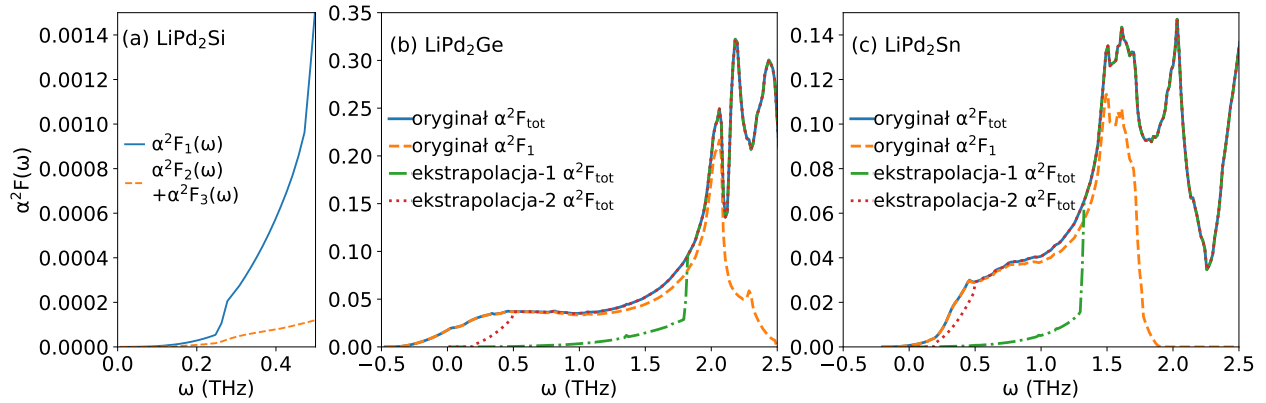
ekstrapolować ją dla LiPd₂Ge i LiPd₂Sn, wzorując się na LiPd₂Si. Rysunek 6.12(a) przedstawia funkcję Eliashberga LiPd₂Si dla modów 1 i modów 2+3, w zakresie niskich częstotliwości. Można zauważyć, że $\alpha^2 F(\omega)$ poniżej pewnej charakterystycznej częstotliwości (około 0.25 THz) odgina się i szybko dąży do zera, oraz suma $\alpha^2 F(\omega)_2 + \alpha^2 F(\omega)_3$ od pozostałych modów akustycznych ma zbliżony kształt i wartości w porównaniu do funkcji dla pierwszego modu. Dlatego zdecydowaliśmy się podzielić $\alpha^2 F(\omega)_1$ w układach z urojonymi częstotliwościami na trzy części, za pomocą wyboru dwóch charakterystycznych częstotliwości ω_1 i ω_2 , pokazanych w tabeli 6.5. W zakresie wysokich częstotliwości $\omega > \omega_2$ nie zmieniano $\alpha^2 F(\omega)_1$. Dla niskich częstotliwości $\omega < \omega_1$ funkcję Eliashberga pierwszego modu przybliżano jako sumę od dwóch pozostałych modów akustycznych. Natomiast w pośrednich częstotliwościach połączono dwa fragmenty za pomocą wielomianu trzeciego stopnia. Ponieważ wybór ω_1 i ω_2 jest dość arbitralny, przeanalizowano dwa graniczne przypadki, konstruując funkcje Eliashberga w założeniu ekstrapolujące dolną granicę λ (ekstrapolacja-1) i górną (ekstrapolacja-2). W przypadku dolnej granicy usunięto dużą część $\alpha^2 F(\omega)_1$, jak pokazano zieloną linią na rys. 6.12(b-c). ω_2 wybrano tak, żeby znajdowała w miejscu, w którym $\alpha^2 F(\omega)_1$ osiąga połowę wartości w pikie przy około 2 THz dla LiPd₂Ge i przy około 1.5 THz dla LiPd₂Sn. Mniejszą charakterystyczną częstotliwość ω_1 ustalono blisko ω_2 . Ekstrapolację górnej granicy λ , pokazanej czerwoną linią na rys. 6.12(b-c), wykonano przez pozostawienie dużej części $\alpha^2 F(\omega)_1$ bez zmian. Funkcja Eliashberga LiPd₂Sn szybko maleje przy około 0.5 THz i widać zmianę nachylenia krzywej w pobliżu tej częstotliwości, dlatego wybrano tę częstotliwość jako ω_2 a ω_1 ustalono na około 0.2 THz, trochę poniżej charakterystycznej częstotliwości LiPd₂Si³.

Obliczone stałe sprzężenia elektron-fonon i średnie częstotliwości logarytmiczne zebrano w tab. 6.5. Niższej wartości λ , z powodu mniejszego wkładu od funkcji Eliashberga, odpowiada większa $\langle \omega_{log}^{\alpha^2 F} \rangle$, ponieważ moment $\alpha^2 F(\omega)$ ze „zredukowanym” ogonem przesuwają się w stronę wyższych częstotliwości. Analogicznie, moment funkcji Eliashberga z dużym ogonem jest mniejszy przy większej λ . W przypadku LiPd₂Ge $0.40 <$

³W obu przypadkach ekstrapolacja jest jednak intuicyjna i nie ma ścisłego uzasadnienia.

Tabela 6.5: Charakterystyczne częstotliwości ω_1 , ω_2 użyte do oszacowania funkcji Eliashberga w celu wyznaczenia dolnej (e-1) i górnej (e-2) granicy stałej sprzężenia elektron-fonon oraz średnie logarytmiczne częstotliwości.

	LiPd ₂ Ge				LiPd ₂ Sn			
	ω_1 (THz)	ω_2 (THz)	λ	$\langle \omega_{\log}^{\alpha^2 F} \rangle$ (THz)	ω_1 (THz)	ω_2 (THz)	λ	$\langle \omega_{\log}^{\alpha^2 F} \rangle$ (THz)
e-1	1.8066	1.8094	0.40	2.95	1.3119	1.3160	0.32	2.68
e-2	0.2027	0.4935	0.52	2.21	0.2026	0.4935	0.40	2.02



Rysunek 6.12: (a) Parcjalne funkcje Eliashberga LiPd_2Si dla modów akustycznych. Zmodyfikowane funkcje Eliashberga (b) LiPd_2Ge i (c) LiPd_2Sn .

$\lambda < 0.52$ jest większa niż wartość uzyskana z renormalizacji ciepła elektronowa i bliższa eksperymentalnej wartości z formuły McMillana. Natomiast λ dla LiPd_2Sn jest szacowana w przedziale $0.32 < \lambda < 0.40$. Dla LiPd_2Si udało się wyznaczyć dokładną wartość $\lambda = 0.41$. Pierwsze 6 modów LiPd_2Ge i LiPd_2Sn wnosi około 90% całkowitej wartości λ i około 80% w przypadku LiPd_2Si , więc drgania palladu są najważniejsze w nadprzewodnictwie LiPd_2X . Mody krzemu są silniej sprzężone niż mody germanu i cyny, dlatego ich wkład do λ jest stosunkowo większy. Najwyżej leżące mody litu dają tylko kilka procent wkładu do λ .

Ostatecznie można wyznaczyć temperaturę krytyczną ze wzoru Allena-Dynesa. W przypadku LiPd_2Ge mieści się ona w przedziale $0.6 < T_c < 1.5$ K (przy $\mu^* = 0.1$) i jest wyraźnie mniejsza od wartości eksperymentalnej 1.96 K. Zbliżoną $T_c = 0.76$ K osiąga LiPd_2Si , dlatego te obliczenia zmotywowały do ponownego zbadania próbek tego związku w niższych temperaturach. Przewidywania okazały się słuszne, co potwierdziły niedawne badania eksperymentalne [139] i LiPd_2Si jest nadprzewodnikiem z nieco wyższą, od przewidzianej tutaj, $T_c = 1.32$ K oraz ze skokiem ciepła elektronowego równym $\Delta C/\gamma T_c = 1.1$, który znacząco odbiega od charakterystycznej wartości 1.43 z teorii BCS. Obliczona T_c LiPd_2Si jest niższa od wartości eksperymentalnej o około 0.5 K, więc także można się spodziewać niedoszacowanej, teoretycznej T_c w LiPd_2Ge i LiPd_2Sn . Wyznaczona T_c LiPd_2Sn jest najniższa i zawiera się w przedziale $0.1 < T_c < 0.4$ K.

Mając na uwadze niedokładności obliczeń oddziaływania elektron-fonon z powodu miękkiego modu, zgodność wyników teoretycznych z eksperymentem jest zadowalająca. W szczególności poprawnie zidentyfikowano największą T_c w LiPd_2Ge i przewidziano, że kolejnym nadprzewodnikiem w serii LiPd_2X z drugą

T_c jest LiPd_2Si . Obliczenia potwierdzają, że LiPd_2Ge i LiPd_2Si są słabo sprzężonymi nadprzewodnikami z parowaniem za pośrednictwem oddziaływania elektron-fonon. Wielkości charakteryzujące nadprzewodnictwo LiPd_2X podsumowuje tabela 6.6.

Tabela 6.6: Średnie częstości fononowe, stała sprzężenia elektron-fonon i temperatura krytyczna z formuły Allena-Dynesa ($\mu^* = 0.1$) LiPd_2X .

	LiPd_2Si	LiPd_2Ge	LiPd_2Sn
$\langle\omega\rangle$ (THz)	6.59	5.45	5.05
$\langle\omega_{\log}^{\alpha^2 F}\rangle$ (THz)	3.22	2.21–2.95	2.02–2.68
λ_{2-12}	0.30	0.33	0.26
λ_{tot}	0.41	0.40–0.52	0.32–0.40
T_c (K)	0.76	0.60–1.50	0.11–0.41

6.6 Badanie przyczyny powstania miękkiego modu w LiPd_2Ge

Anomalie struktury fononowej nie są niespotykane w związkach Heuslera i obserwuje się je zarówno w obliczeniach *ab initio* jak i w eksperymencie, w szczególności dla wektorów bliskich $\mathbf{q} = (1/3, 1/3, 0)$ i $\mathbf{q} = (1/3, 1/3, 1/3)$. Przykładem jest ferromagnetyczny Ni_2MnGa , z temperaturą Curie $T_C \approx 380$ K, który wykazuje efekt magnetycznej pamięci kształtu. Obliczone mody akustyczne Ni_2MnGa i Ni_2MnAl są bardzo podobne do LiPd_2Ge z charakterystycznym zmiękczeniem na odcinku Γ -K w pobliżu $\mathbf{q} = (1/3, 1/3, 0)$ [146]. W przypadku Ni_2MnGa urojone częstości fononowe, obliczone w strukturze regularnej powierzchniowo centrowanej, są związane z trzema przemianami fazowymi. W $T_{PM} \approx 260$ K Ni_2MnGa przechodzi przemianę do przedmartenzytowanej fazy [147], która jest modulowaną strukturą regularną. Modulacja struktury polega na periodycznym zaburzeniu pozycji atomów, której towarzyszy zaburzenie gęstości elektronowej tworząc fazę fali gęstości ładunku (CDW). Została ona zaobserwowana w nadprzewodzącym $\text{Lu}(\text{Pt}_{1-x}\text{Pd}_x)_2\text{In}$, w którym bliskość kwantowego punktu krytycznej związanej z CDW wzmacnia nadprzewodnictwo [103]. Wracając do Ni_2MnGa , poniżej $T_M \approx 220$ K osiągana jest faza martenzytowa, która przypomina strukturę tetragonalną centrowaną przestrzennie. Pomiary rozpraszania neutronów w funkcji temperatury wykazują, że zmiękczenie modu akustycznego nasila się ze spadkiem temperatury [147, 148], jednak w $T = 473$ K w stanie paramagnetycznym jeszcze nie występują anomalie.

Uporządkowanie magnetyczne nie jest warunkiem koniecznym do występowania niestabilności w związkach Heuslera, ponieważ miękki mod zaobserwowano także w niemagnetycznym Ni_2TiGa [134]. Ponadto przemiana martenzytowa nie jest obserwowana w stechiometrycznym Ni_2MnAl pomimo anomalii wyznaczanych w obliczeniach, jednak w stopach Ni-Mn-Al trochę oddalonych od stechiometrii 2:1:1, na przykład w $\text{Ni}_{54}\text{Mn}_{23}\text{Al}_{23}$, już się pojawia [149–151], więc nieporządek odgrywa istotną rolę w tych związkach.

Warto dodać, że Co_2MnGa zawierający 2 elektrony walencyjne mniej niż Ni_2MnGa posiada stabilną strukturę fononową [146]. Natomiast Ni_2MnGa z tylko 1 elektronem więcej od Ni_2MnGa wykazują znacznie większe zmiękczenie, którego minimum przesuwają się bliżej punktu K [146]. Zatem liczba elektronów

walencyjnych na atom w związkach Heuslera nie tylko wpływa na temperaturę przejścia w stan nadprzewodzący, ale może także wpływać na stabilność struktury.

Porównując obliczone relacje dyspersji Ni_2MnX $\text{X}=(\text{Ga}, \text{Al}, \text{In}, \text{Ge})$, Co_2MnGa , Co_2MnGe , Ni_2TiGa i Fe_2MnGa zaobserwowano, że miękki mod na Γ -K współlistnieje ze zmiekczoneymi modami optycznymi w Γ [134], które są aktywne Ramanowsko. Mody aktywne Ramanowsko są związane z polaryzowalnością, która może być spowodowana występowaniem wiązań kowalencyjnych. Dalsza analiza Ni_2MnGa wykazała, że elektrony $3d$ niklu hybrydują z elektronami $4p$ galu oraz elektrony niklu są odpychane od manganu, dlatego chmura elektronów niklu zostaje zdeformowana.

Przyczyną powstania miękkiego modu w związkach Heuslera może być również anomalia Kohna. Występuje ona, gdy powierzchnia Fermiego zawiera duże, równoległe fragmenty, dające się połączyć jednym wektorem \mathbf{q} (jest to tak zwany *nesting* powierzchni Fermiego) [152, 153]. Wtedy gałęzie fononowe, dla tego wektora \mathbf{q} , zostają silnie wygięte w dół, wskazując charakterystyczną nieciągłość pochodnej $\omega_{\mathbf{q}\nu}$. Przykładem mogą być tutaj fononowe relacje dyspersji w Pb lub Pd. Obliczenia uogólnionej podatności Ni_2MnGa wykazały istnienie wyraźnego pików w $\mathbf{q} = (1/3, 1/3, 0)$ [154], dlatego *nesting* powierzchni Fermiego jest tu sugerowaną przyczyną zmiekczenia fononów. Podobny *nesting* zaobserwowano w Ni_2MnSn i Ni_2MnSb [155].

Innym wyjaśnieniem niestabilności struktury fononowej związków Heuslera mogą być efekty anharmoniczne związane z oddziaływaniem elektron-fonon i fonon-fonon. Pakiety obliczeniowe QE i Phonopy są zaimplementowane w oparciu o przybliżenie harmoniczne, jednak obecnie rozwija się metody pozwalające badać także efekty anharmoniczne, które są kluczowe do wyznaczenia na przykład przewodnictwa cieplnego [9, 156]. Uwzględnienie efektów harmonicznych mogłoby osłabić zmiekczenie fononów tak, że częstości staną rzeczywiste.

W LiPd_2Ge w przedziale temperatur $1.7 < T < 300$ K nie zaobserwowano strukturalnej przemiany fazowej ani własności magnetycznych, która mogłoby wyjaśniać powstanie urojonych częstości obliczonych fononów. Jednak nadal istnieje możliwość występowania przemiany do fazy CDW w wyższych temperaturach, która na przykład w LuPt_2In występuje w $T_{CDW} = 490$ K. Drugą opcją mogą być ewentualne przemiany w niskich temperaturach poniżej 1.7 K. Dyskusja możliwych przyczyn powstania anomalii fononowych w LiPd_2Ge w obliczeniach ab initio zasługuje na rozwinięcie i może dostarczyć motywacji do dalszych badań eksperymentalnych.

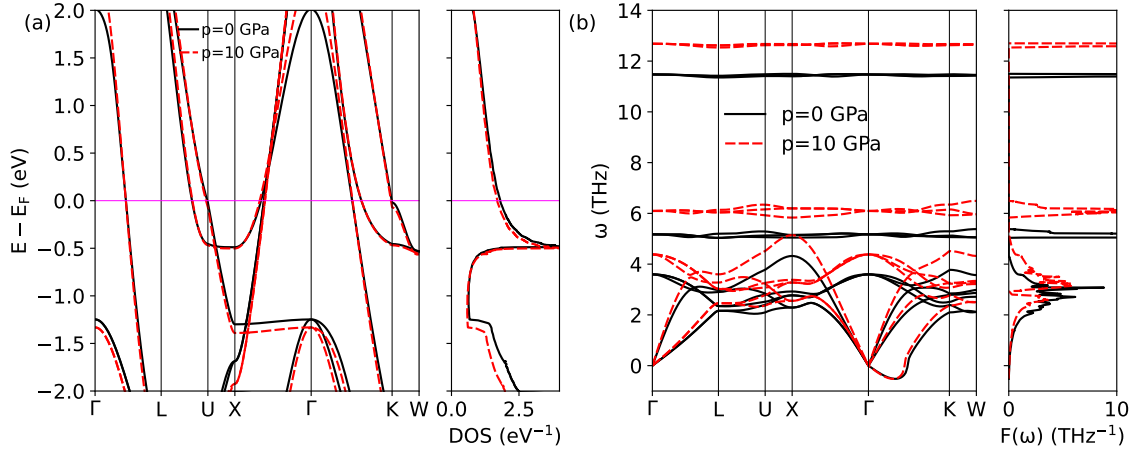
6.6.1 Usztywniona struktura w $p=10$ GPa

Najpierw sprawdzono czy stosunkowo duże ciśnienie ⁴ hydrostatyczne usztywni strukturę na tyle, żeby zniknęło zmiekczenie modu. Zrelaksowana stała sieci w $p = 10$ GPa wynosi $a = 5.9430$ Å. Rysunek 6.13 przedstawia strukturę elektronową i fononową LiPd_2Ge pod ciśnieniem ⁵. Elektronowa relacja dyspersji w pobliżu E_F praktycznie nie zmienia się, ale gęstość stanów na poziomie Fermiego maleje o ok. 0.1 eV^{-1} do $N(E_F) = 1.7 \text{ eV}^{-1}$. Natomiast ciśnienie tylko w niewielkim stopniu wpłynęło na miękki mod akustyczny, mimo że częstości pozostałych modów są wyraźnie zwiększone z powodu sztywniejszej struktury dzięki

⁴ $p = 10$ GPa powinno zapewnić wyraźną zmianę struktury fononowej, przy czym nie ma uzasadnienia wyboru akurat takiej wartości.

⁵Te fonony zostały obliczone na siatce $\mathbf{q} 4^3$.

mniejszej stałej sieci. Średnia częstość rośnie z $\langle \omega \rangle = 5.45$ THz w $p = 0$ GPa do $\langle \omega \rangle = 6.23$ THz w $p = 10$ GPa. Kształt fononowej relacji dyspersji pozostaje bardzo zbliżony z wyjątkiem poszerzenia środkowej grupy modów związanych głównie z drganiami germanu. Brak wpływu usztywnienia struktury na miękki mod jest argumentem za tym, że nie jest on artefaktem obliczeniowym wynikającym ze zbyt dużej objętości komórki elementarnej przewidzianej w obliczeniach teoretycznych.



Rysunek 6.13: Wpływ ciśnienia 10 GPa na LiPd_2Ge : (a) struktura elektronowa i (b) struktura fononowa.

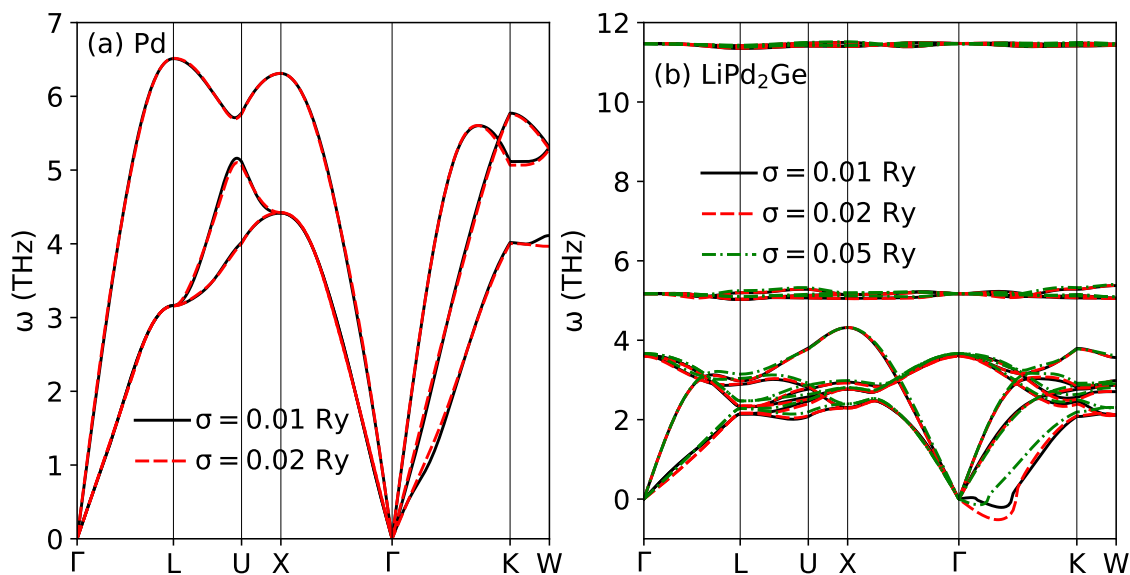
6.6.2 Nesting powierzchni Fermiego

Anomalia Kohna w palladzie jest dobrze znana w literaturze [153, 157, 158] i występuje dla tego samego wektora \mathbf{q} jak w LiPd_2Ge . Jednak efekt zmiękczenia pierwszego modu akustycznego w palladzie jest znacznie mniejszy, co pokazano na rys. 6.14(a), a w szczególności nie prowadzi do urojonych częstości fononowych. Obliczenia dla palladu wykonano na siatce \mathbf{q} 8^3 przy pozostałych parametrach obliczeń takich jak w LiPd_2Ge . Parametr rozmycia (zob. dodatek A) σ oprócz ułatwienia zbieżności obliczeń w metalach służy także jako parametr symulujący efekty temperaturowe. W DFPT σ wpływa na wirtualne przejścia między stanami obsadzonymi a pustymi, różniącymi się o energię $\leq \sigma$ [159], dlatego anomalia Kohna jest wygładzana przy większej wartości σ . Dotychczas zaprezentowane wyniki obliczeń dla LiPd_2Ge prowadzono dla standardowej wartości parametru rozmycia $\sigma = 0.02$ Ry, który jest adekwatny dla zastosowanych siatek punktów \mathbf{k} (powinno się stosować możliwie najmniejsze wartości σ , przy czym mniejsze σ wymagają gęstszych siatek \mathbf{k}). Na rys. 6.14(b) przedstawiono natomiast wpływ parametru rozmycia na fononową relację dyspersji. Ilościowo, wielkość anomalii (rozumiana jako „głębokość” odgięcia gałęzi fononowej i zejścia poniżej zerowej częstości) zależy od parametru σ , natomiast jakościowo anomalia nie znika nawet dla dużej $\sigma = 0.05$ Ry. Wpływ parametru rozmycia na pozostałe mody fononowe jest niewielki.

Anomalię Kohna można badać za pomocą funkcji nesting:

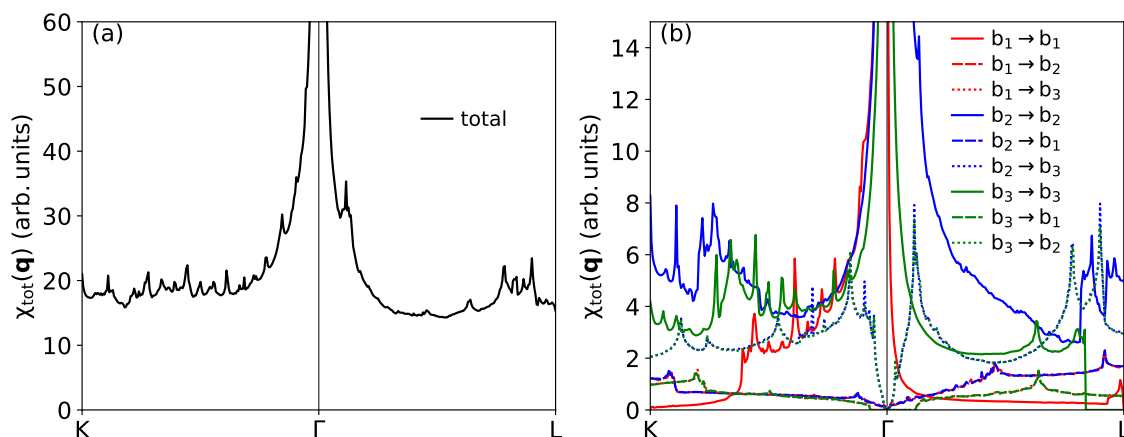
$$\chi(\mathbf{q}) = \sum_{n,n'} \int_{BZ} \frac{d^3\mathbf{k}}{V_{BZ}} \delta(E_F - E_{n\mathbf{k}}) \delta(E_F - E_{n',\mathbf{k}+\mathbf{q}}), \quad (6.5)$$

gdzie n, n' oznaczają indeksy pasm.

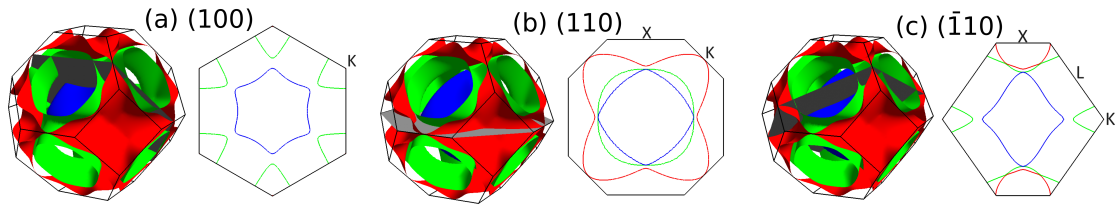


Rysunek 6.14: Fononowa relacja dyspersji (a) Pd i (b) LiPd_2Ge dla różnych wartości σ w metodzie zimnego rozmycia.

Rysunek 6.15(a) przedstawia całkowitą funkcję nestingu obliczoną w LiPd_2Ge , korzystając z oprogramowania LindhardKK autorstwa dr. Kamila Kutorasińskiego. Dla wektorów \mathbf{q} na ścieżce Γ -K nie występuje wyraźne podbicie funkcji nestingu, które potwierdzałyby występowanie anomalii Kohna. Rozpatrując wkłady od poszczególnych pasm na rys. 6.15(b) widać, że dominują przejścia wewnątrzpasemowe. Natomiast w przypadku palladu obserwowano wyraźne maksimum $\chi(\mathbf{q})$ w $\mathbf{q} = (1/3, 1/3, 0)$ pochodzące od przejść wewnątrzpasemowych oraz wkład międzypasmowy był większy [153]. Na przekrojach powierzchni Fermiego, pokazanych na rys. 6.16, nie widać dużych płaskich fragmentów, które dałyby się połączyć wektorem równoległym do $(1/3, 1/3, 0)$. Zatem wbrew przypuszczeniom, nesting nie może być uważany za przyczynę występowania anomalii fononowych w LiPd_2Ge .



Rysunek 6.15: Funkcja nestingu LiPd_2Ge : (a) całkowita i (b) z wyróżnieniem wkładów od pasm.



Rysunek 6.16: Przekroje powierzchni Fermiego LiPd_2Ge w płaszczyznach: (a) (100), (b) (110) i (c) ($\bar{1}10$).

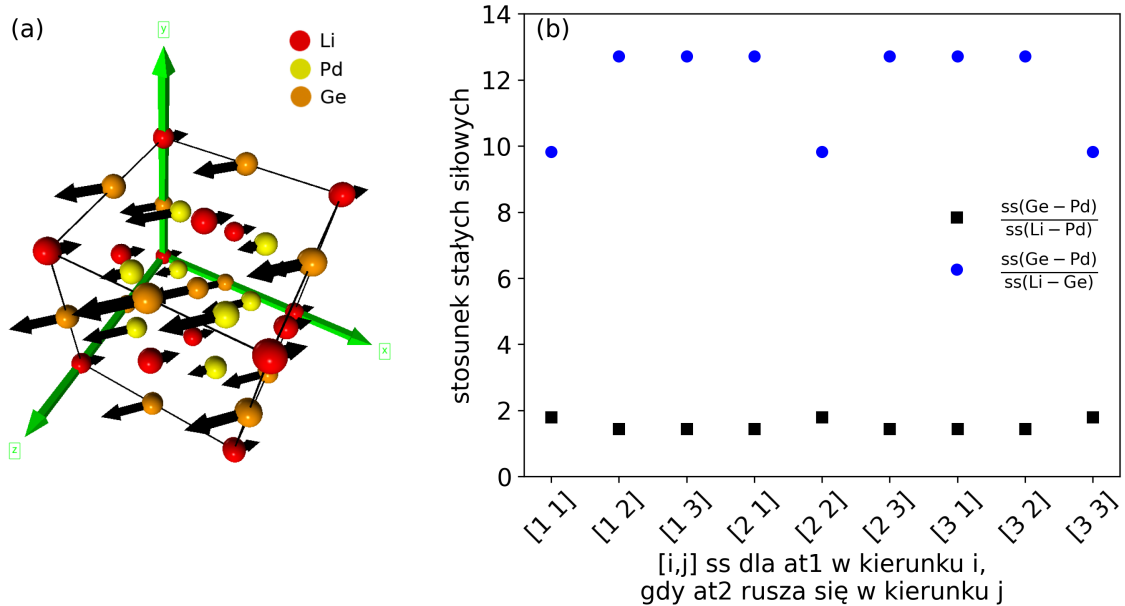
6.6.3 Próbkowanie powierzchni energii potencjalnej

Przyczyną powstania miękkiego modu w LiPd_2Ge może być istnienie płytkich minimów lokalnych w powierzchni energii potencjalnej w funkcji położenia atomów lub ogólnie nieparaboliczna zależność energii od wychylenia atomów z położenia równowagi. Szczególnym przykładem takiej sytuacji jest potencjał typu podwójnej studni, w której atomy w komórce przyjmą jedną wybraną konfigurację pozycji z prawdopodobieństwem 50%, ale w całym kryształcie atomy „znajdowałyby się średnio” w pozycjach pomiędzy nimi, a w przypadku LiPd_2Ge w strukturze pełnego Heuslera. Dodatkowo, wzbudzenia termiczne, jeśli minima lokalne są płytkie, powodują, że atom wibruje pomiędzy minimami, nie realizując stabilnej dystorsji kryształicznej. Tę hipotezę można zweryfikować przez systematyczne obliczenia energii całkowitej komórki w funkcji wychylenia atomów, które sprawdzi istnienie korzystniejszego minimum energii.

Na rys. 6.17(a) przedstawiono wizualizację drgań atomów w miękkim modzie w przestrzeni prostej, gdzie strzałki są proporcjonalne do wektora przemieszczenia obliczonego z równania (7.3) w fazie $\omega t = 0$. Wszystkie atomy poruszają się wzdłuż przekątnej podstawy, przy czym atomy litu wydają się być w przeciwfazie do pozostałych. Ruch w przeciwfazie jest typowy dla modów optycznych, natomiast w modach akustycznych należy oczekiwać ruchu wszystkich atomów zgodnie w fazie. Tworząc animacje drgań widać, że atomy palladu i germanu poruszają „razem”, ale atomy litu podążają za nimi z opóźnieniem. Wynika to z dużo większych stałych siłowych między germanem a palladem w porównaniu do stałych między litem a pozostałymi atomami, zatem lit jest znacznie słabiej związany w strukturze. Stosunek stałych siłowych pokazano na rys. 6.17(b).

Poszukiwanie minimum globalnego w funkcji konfiguracji położenia wielu atomów jest niezwykle trudnym problemem minimalizacji funkcji wielu zmiennych. Zazwyczaj algorytmy potrafią dotrzeć co najwyżej do najbliższego minimum lokalnego. Czy atomy LiPd_2Ge w zmiękczonej modzie drgają w stronę globalnego minimum potencjału? W badaniach dotychczas rozważono trzy sytuacje: wychylenia jednego atomu w superkomórce równoległe do przekątnej podstawy, wychylenia wszystkich atomów zgodnie z częścią rzeczywistą wektora własnego fononów w zmiękczonej modzie oraz wychylenie wszystkich atomów korzystając z pełnego równania ruchu (7.3).

Superkomórka służy ograniczeniu oddziaływania wychylonego atomu z „samym sobą” z sąsiednich komórek. Wektor własny fononów jest wielkością zespoloną, ale jego część urojona jest mnożona przez $\sin(\omega t)$ w równaniu (7.3) na wychylenie atomu, więc w niewielkim przedziale blisko $\omega t = 0$ można uznać, że przemieszczenie atomu dane jest częścią rzeczywistą wektora własnego $d = A\cos(\omega t)$.



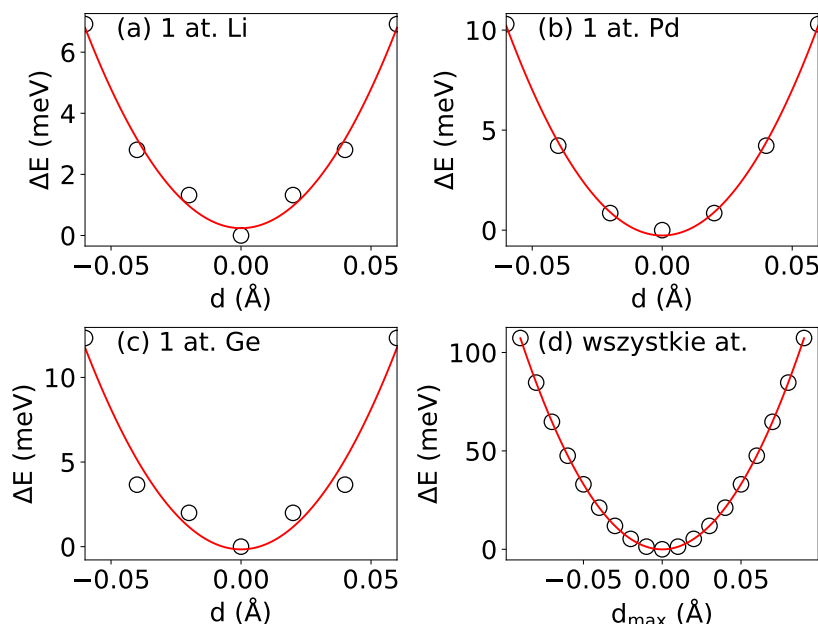
Rysunek 6.17: (a) Wizualizacja drgań atomów LiPd_2Ge w zmiękczonej modze akustycznej w $\mathbf{q} = (1/3, 1/3, 0)$. (b) Stosunek stałych siłowych działających na atomy w parach (A-B), tzn. stała siłowa między atomami A i B w i -tym kierunku, gdy atom B jest poruszany w j -tym kierunku.

Wyniki obliczeń energii przy wychyleniu jednego atomu z położenia równowagi pokazano na rys. 6.18(a-c). Wybór amplitud wychyleń $d=0.02, 0.04, 0.06 \text{ \AA}$ uzasadniono jakościowo na podstawie następującego rozumowania. Zmiana energii w zakresie amplitud od 0 do 0.06 \AA wynosi ok. kilka meV. Fonony o częstotliwości 0.5 THz posiadają energię ok. 2 meV , więc domniemanej podwójnej studni powodującej zmiękczenie modu akustycznego można się spodziewać w zbliżonych energiach, czyli przy wychyleniu rzędu 0.01 \AA .⁶ Widać, że minimum energii w przypadku wychylenia pojedynczego atomu jest osiągane przy zerowym wychyleniu, ale punkty odbiegają od dopasowanej paraboli. W potencjale harmonicznym energia jest proporcjonalna do kwadratu wychylenia atomu z położenia równowagi. Natomiast w potencjale typu podwójnej studni przy zerowym wychyleniu atomu występuje punkt równowagi chwiejnej. Niemniej, energia w przypadku ze wszystkimi wychylonymi atomami na rys. 6.18(d) przyjmuje postać paraboliczną.

Na koniec sprawdzono hipotezę czy atomy drgają w zmiękczonej modze w kierunku stabilnej struktury. W tym celu obliczono energię całkowitą w funkcji fazy ωt , gdy przemieszczenie atomów jest opisane równaniem (7.3). Rysunek 6.19(a) pokazuje, że energia zmienia się z okresem równym π . Przyjmując strukturę w $\omega t \approx -1$, dla której E_{tot} osiągnęła minimum, obliczono fononową relację dyspersji i fononową gęstość stanów, zamrażając to wychylenie w postaci struktury modulowanej. Na rys. 6.19(b) widać, że silne zmiękczenie modu akustycznego pozostało, czyli pomimo mniejszej energii całkowitej struktura nadal jest niestabilna. Występuje ono w innej części strefy Brillouina, ponieważ struktura z tak wychylonymi atomami nie jest już powierzchniowo centrowana, tylko jest jednoskośna (Cm , grupa przestrzenna nr 8), więc jej strefa Brillouina różni się.

⁶W następnym rozdziale zbadano dystorsję ferroelektryczną SnTe , w której dwie podsieci fcc przesuwają się w kierunku $[111]$. Obliczone przesunięcie wynosi $0.004 \text{ (} 0.044 \text{ \AA)}$, a energia całkowita komórki romboedrycznej jest mniejsza od fcc o ok. 1 meV .

Zatem rozważone przypadki nie potwierdzają istnienia potencjału typu podwójnej studni, która wyjaśniłaby anomalie fononową LiPd_2Ge , jednakże występuje widoczne odstępstwo od zależności parabolicznej potencjału, szczególnie dla wychyleń atomów germanu. Pozostaje pytanie czy zbadanie innych konfiguracji wychyleń atomów pozwoli znaleźć strukturę krystaliczną o mniejszej energii, w której zniknąłby miękki mod.



Rysunek 6.18: Różnica energii całkowitej względem energii w strukturze bez wychylonych atomów przy poruszaniu jednego atomu (a) Li, (b) Pd i (c) Ge w superkomórce 222 zawierającej 128 atomów, równoległe do przekątnej podstawy oraz (d) dla komórki elementarnej 16 atomowej przy wychylaniu wszystkich atomów wzdłuż części rzeczywistej fononowego wektora własnego zmiękzonego modu w $\mathbf{q} = (1/3, 1/3, 0)$. Czerwoną linią narysowano dopasowaną parabolę, a d_{max} oznacza największe wychylenie atomu.

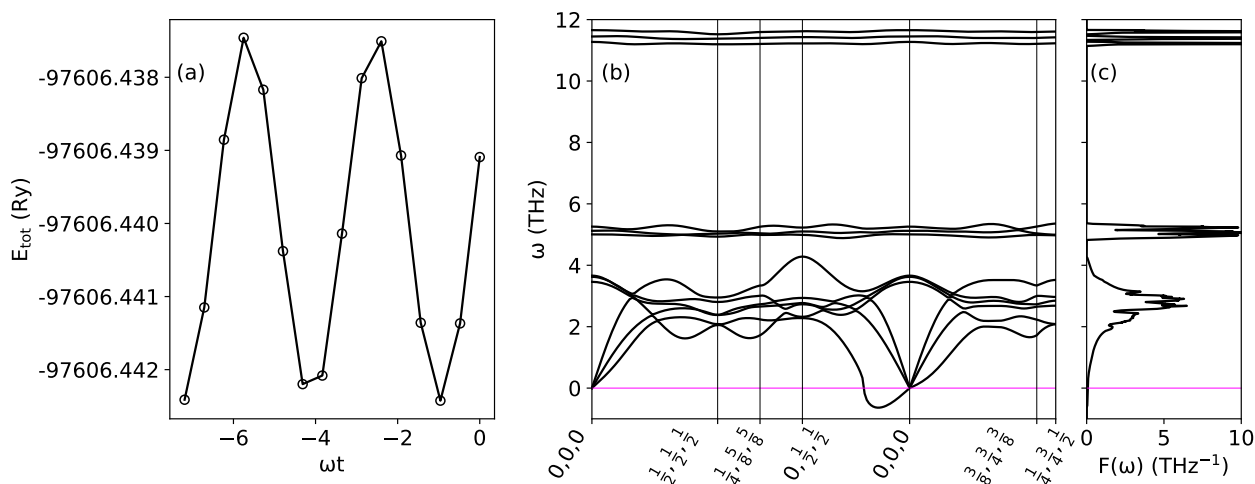
6.6.4 Dystorsja tetragonalna i struktura modulowana

Wspomniany wcześniej Ni_2MnGa przechodzi przemianę do fazy przedmartenzytowej, w której obserwuje się modulację struktury kubicznej oraz do fazy martenzytowej, w której komórka przypomina strukturę tetragonalną przestrzennie centrowaną. Można zadać pytanie czy LiPd_2Ge także przechodzi podobne przemiany, a w szczególności czy występuje w nim CDW jako struktura modulowana.

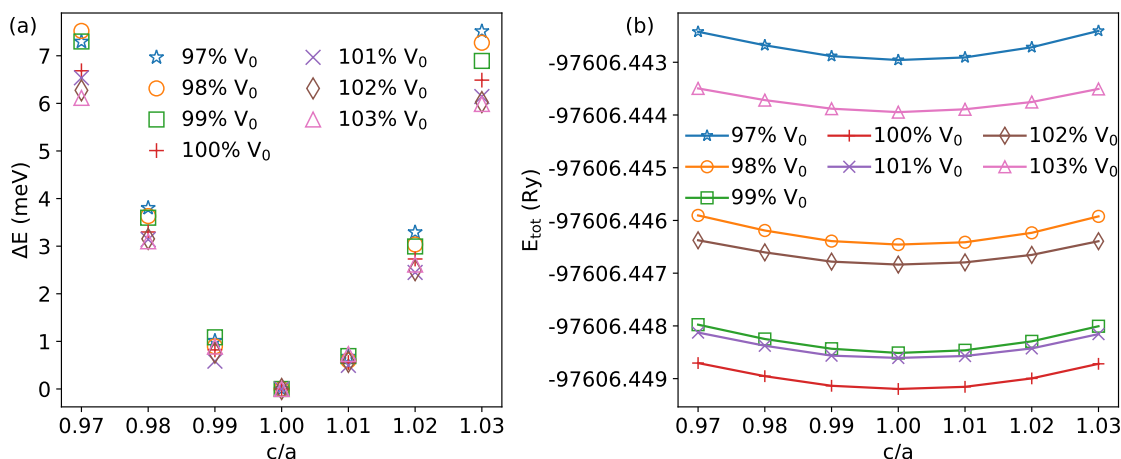
Najpierw obliczono energię całkowitą w komórkach ze zmienionym stosunkiem c/a i ze zmienioną objętością.⁷ Rysunek 6.20 pokazuje, że minimum energii jest osiągnięte w strukturze regularnej, więc dystorsja tetragonalna nie jest faworyzowana.

Następnie przeszliśmy do analizy struktury modulowanej na bazie superkomórki $2 \times 2 \times 2$, zawierającej 128 atomów, to znaczy takiej w której wyznacza się wektory własne fononów. W strukturze modulowanej

⁷Należy zaznaczyć, że są to komórki tetragonalne powierzchniowo centrowane.



Rysunek 6.19: (a) Energia całkowita w funkcji fazy ωt dla komórki elementarnej 16 atomowej, w której atomy są wychylane zgodnie z równaniem 7.3. Linie łączące punkty są pomocnicze. (b) Fononowa relacja dyspersji i (c) gęstość stanów dla struktury, która miała najmniejszą energię całkowitą w $\omega t \approx -1$.



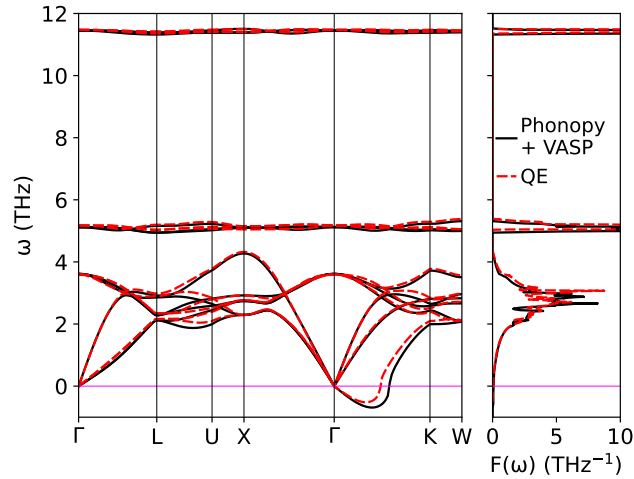
Rysunek 6.20: (a) Różnica energii całkowitej względem energii w komórce bez dystorsji w funkcji objętości komórki i dystorsji tetragonalnej. (b) Energia całkowita w funkcji objętości komórki i dystorsji tetragonalnej.

pozycje atomowe są zatem zaburzone zgodnie ze wzorem:

$$d_j = \frac{A}{\sqrt{N_k m_j}} \text{Re}[\exp(i\phi) \mathbf{v}_j \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_{jl})], \quad (6.6)$$

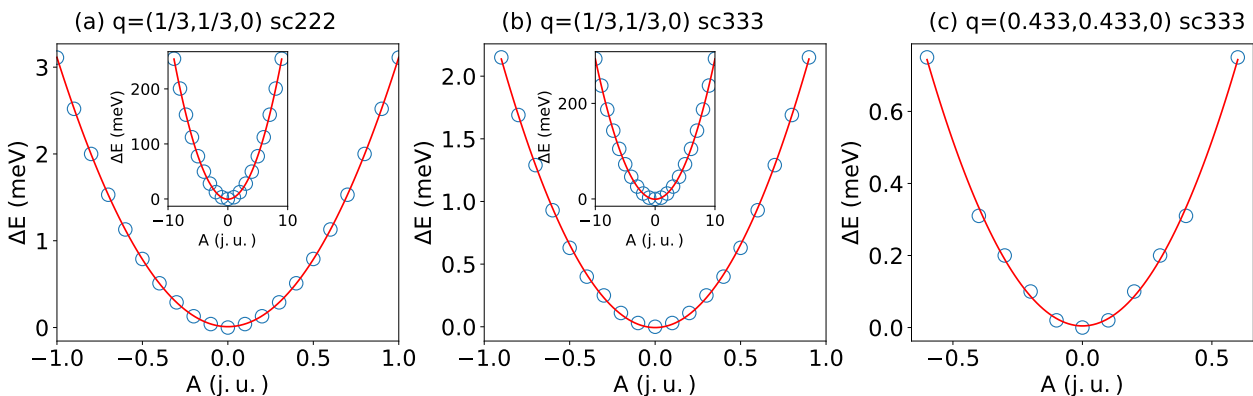
gdzie A jest amplitudą, N_k jest liczbą komórek w superkomórce (nie jest to ta sama superkomórka, w której obliczono \mathbf{v}_j), ϕ jest fazą początkową, \mathbf{v}_j wektorem własnym fononów dla j -tego atomu, a \mathbf{r}_{jl} jest pozycją j -tego atomu w l -tej komórce. Obliczenia struktury modulowanej wykonano w Phonopy, w którym jest zaimplementowana metoda bezpośrednia, co umożliwia porównanie otrzymanych fononów metodą DFPT w Quantum Espresso. Drugim powodem wykorzystania Phonopy jest występująca w nim metoda do generowania zmodulowanych struktur. W Phonopy nie prowadzi się obliczeń DFT, które w tym przypadku wykonano w VASPie.

Na rys. 6.21 przedstawiono porównanie fononów obliczonych metodą DFPT na siatce $\mathbf{q} 4^3$ (8 macierzy dynamicznych) z fononami uzyskanymi metodą bezpośrednią w superkomórkach 2^3 . Fononowa relacja dyspersji i gęstość stanów są bardzo zbliżone, z wyjątkiem zmiękczonego modu, którego minimum jest trochę głębsze i przesunięte bliżej punktu K. Różnice mogą być związane z użyciem rzadszej siatki $\mathbf{k} 7^3$ do obliczeń w superkomórkach w porównaniu do gęstej siatki 24^3 wykorzystanej w QE. Niezależnie uzyskane fonony inną metodą potwierdzają silne zmiękczenie modu w LiPd_2Ge .



Rysunek 6.21: Porównanie fononów LiPd_2Ge obliczonych (a) metodą DFPT w *Quantum Espresso* i (b) metodą bezpośrednią w *Phonopy* z *VASPeM*.

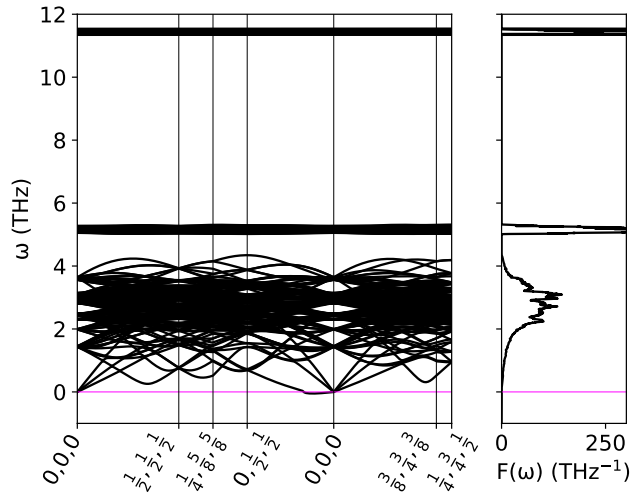
Następnie sprawdzono energię w modulowanych strukturach w funkcji amplitudy A ⁸. Obecność minimum miękkiego modu w $\mathbf{q}=(1/3,1/3,0)$ może wskazywać modulację o okresie 3 komórek. Na rys. 6.22(a) porównano modulację o okresie 2 komórek z modulacją o okresie 3 w (b). Natomiast na rys. 6.22(c) sprawdzono modulację w pobliżu wektora $\mathbf{q}=(0.433,0.433,0)$, dla którego $\omega_{\mathbf{q}} = 0$. W tych przypadkach nie widać odstępstw od dopasowanych parabol, ani w zakresie amplitud dających różnice energii kilku meV, ani w zakresie kilkuset meV. Dlatego uznano, że LiPd_2Ge nie wykazuje tendencji do przemiany do fazy CDW.



Rysunek 6.22: Różnica energii całkowitej względem energii w komórce bez modulacji dla (a) $\mathbf{q}=(1/3,1/3,0)$ w superkomórce 222, (b) $\mathbf{q}=(1/3,1/3,0)$ w superkomórce 333 i (c) $\mathbf{q}=(0.433,0.433,0)$ w superkomórce 333. Wstawki w (a) i (b) przedstawiają większy zakres amplitud.

⁸Nie jest to fizyczna amplituda, tylko parametr we wzorze 6.6

Na koniec tego podrozdziału sprawdzono strukturę fononową LiPd_2Ge w zmodulowanej komórce dla $\mathbf{q}=(1/3,1/3,0)$ w superkomórce 333 z wybraną amplitudą⁹ $A = 1$. Rysunek przedstawia 6.23 fononową relację i gęstość stanów w strukturze zmodulowanej. Widać, że niestabilności pozostały, chociaż znajdują się w innej części strefy Brillouina. Duża liczba pasm wynika z niższej symetrii jednoskośnej (grupa przestrzenna nr 8), podobnie jak w przypadku fononów 6.19, które uzyskano w komórce z wychylonymi atomami zgodnie z ich przemieszczeniem podczas drgań w miękkim modzie.



Rysunek 6.23: Fononowa relacja dyspersji i gęstość stanów LiPd_2Ge w strukturze modulowanej dla $\mathbf{q}=(1/3,1/3,0)$ w superkomórce 333 z amplitudą $A=1$.

6.6.5 Podsumowanie

Wykonane obliczenia nie wykazały tendencji do przemian fazowych do wybranych struktur. W szczególności nie zaobserwowano:

- dystorsji tetragonalnej,
- struktury do której atomy chciałyby dążyć podczas ich drgań w zmiękczonej modzie dla $\mathbf{q} = (1/3, 1/3, 0)$,
- struktury modulowanej (fazy CDW) dla wektora własnego fononów w zmiękczonej modzie dla $\mathbf{q} = (1/3, 1/3, 0)$.

Anomalia fononowa w LiPd_2Ge pozostała nawet gdy użyto dużego parametru rozmycia $\sigma = 0.05 \text{ Ry}$, a co więcej już znacznie mniejsza wartość $\sigma = 0.02 \text{ Ry}$ wystarcza do wygładzenia zmiękczonego modu w Pd. Drugim argumentem przeciwko nestingowi powierzchni Fermiego jest brak wyraźnego wzmocnienia funkcji nestingu w pobliżu $\mathbf{q} = (1/3, 1/3, 0)$.

Prawdopodobną przyczyną powstania miękkiego modu są odstępstwa od potencjału harmonicznego, widoczne zwłaszcza podczas wychylania jednego atomu Ge i Li na rys.6.18. Można sądzić, że przybliżenie harmoniczne nie jest wystarczające do opisu fononów w LiPd_2Ge .

⁹Nie znaleziono drugiego minimum $\Delta E(A)$, dlatego przyjęto przykładową wartość A dającą ΔE bliską 1 meV.

Rozdział 7

Silnie sprzężony ScAu₂Al

Jak wspomniano w poprzednim rozdziale, znane nadprzewodzące związki Heuslera osiągają temperatury krytyczne w przedziale od ok. 1.1 K do ok. 5.5 K [109, 110, 113, 114, 125], przy czym drugą najwyższą T_c (5.12 K) zaobserwowano w ScAu₂Al [125], w którym oszacowana z formuły McMillana stała sprzężenia elektron-fonon $\lambda = 0.77$. Nieco wyższą temperaturę krytyczną, 5.5 K, zgłaszano w niestechiometrycznym Y_{0.96}Pd_{2.08}Sn_{0.96} [122], natomiast w stechiometrycznym YPd₂Sn zmierzono mniejszą wartość $T_c = 4.7$ K [110] i z formuły McMillana oszacowano w nim $\lambda = 0.7$. ScAu₂Al zawiera 7 elektronów walencyjnych na atom w komórce prymitywnej, więc zgodnie z regułą Matthiasa ten międzymetaliczny związek znajduje się w oczekiwanym maksimum T_c . Warto zaznaczyć, że wcześniejsze doniesienie na temat nadprzewodnictwa w ScAu₂Al podaje niższą wartość $T_c = 4.4$ K [160]. Rozbieżności wartości T_c w literaturze mogą wynikać z defektów i nieporządku w próbkach, które często występują w związkach Heuslera. Niestety, poza wartością T_c , umieszczoną w zbiorczej tabeli w książce [160], nie ma żadnych danych na temat własności i czystości próbki dla której zmierzono T_c .

Pomimo najwyższych temperatur krytycznych w rodzinie Heuslerów, $T_c \approx 5$ K, zarówno w YPd₂Sn, jak i w ScAu₂Al oszacowana ze wzoru McMillana wartość stałej sprzężenia elektron-fonon $\lambda \sim 0.7 - 0.8$ wydaje się być stosunkowo nieduża. Fakt, że wymienione związki miałyby być najsilniej sprzężonymi nadprzewodnikami spośród faz Heuslera, a ich λ lokuje je co najwyżej w obszarze umiarkowanego sprzężenia, każe zadać pytanie czy faktycznie w tej rodzinie związków nie występuje silnie sprzężone nadprzewodnictwo, dla którego $\lambda > 1.0$? W innych, międzymetalicznych rodzinach związków nadprzewodzących, np. w fazach Lavesa, związki o najwyższych T_c osiągają $\lambda > 1$, np. SrIr₂ ($\lambda = 1.1$, $T_c = 6.1$ K) [161], czy CaIr₂ ($\lambda = 1.05$, $T_c = 7$ K) [162, 163], powstaje zatem pytanie czy rodzina faz Heuslera jest w jakiś sposób „wyróżniona” i nie jest możliwe osiągnięcie wyższych wartości λ , niż postulowane $\lambda \sim 0.7 - 0.8$? Czy może związków o wyższych λ po prostu jeszcze nie odkryto? Wreszcie, czy może oszacowanie λ na podstawie wzoru McMillana daje bardzo niedokładny wynik? Fakty te stanowiły motywację do podjęcia badań teoretycznych i wybrano ScAu₂Al jako związek o najwyższej T_c wśród stechiometrycznych faz Heuslera. Przeprowadzenie obliczeń z zasad pierwszych, poza zbadaniem siły sprzężenia elektron-fonon, pozwoli sprawdzić, która opublikowana temperatura krytyczna jest bliższa przewidywanej dla idealnej struktury pełnego Heuslera ScAu₂Al. Aby rozważania na temat nadprzewodnictwa tego układu uczynić możliwie dokładnymi, rozszerzono obliczenia teoretyczne i zastosowano teorię funkcjonału gęstości dla nadprzewod-

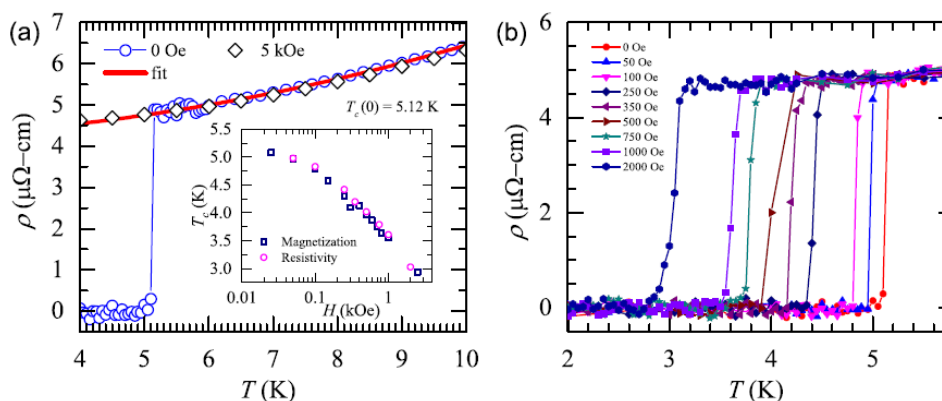
ników. Dzięki temu obliczono T_c bez zakładania wartości pseudopotencjału kulombowskiego μ^* , zbadano anizotropię przerwy nadprzewodzącej i możliwy wpływ fluktuacji spinowych na nadprzewodnictwo.

Wyniki badań struktury elektronowej, fononowej, oddziaływania elektron-fonon i nadprzewodnictwa ScAu₂Al znajdują się w artykule przyjętym do publikacji w Physical Review B: „Strong-coupling superconductivity of the Heusler-type compound ScAu₂Al: *Ab initio* studies”, G. Kuderowicz, and B. Wiendlocha, <https://arxiv.org/abs/2311.06075> [164].

7.1 Wyniki eksperymentalne

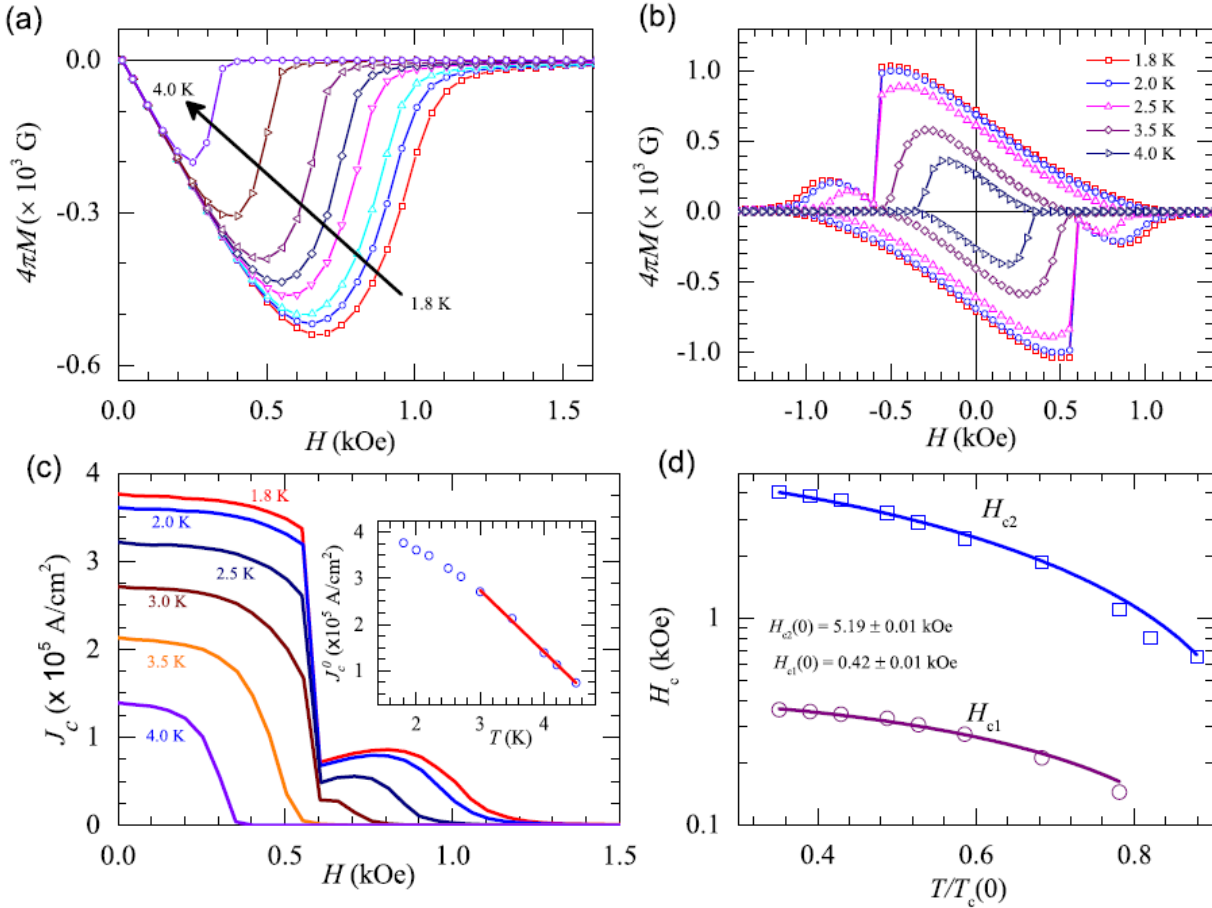
Eksperymentalnie zmierzone własności ScAu₂Al zostaną omówione na podstawie pracy B. Bag *et al.* [125], zgodnie z opisem podanym przez jej autorów. Polikrystaliczną próbkę przygotowano w piecu łukowym ze stechiometrycznie odważonych ilości skandu, złota i aluminium oraz nie zaobserwowano ubytku masy podczas całej procedury. Pomiar proskowej dyfrakcji rentgenowskiej wykazał strukturę pełnego Heuslera w 99.2% objętości próbki, z dopasowaną stałą sieci równą $a = 6.5305 \text{ \AA}$ przy współczynnikach wiarygodności metody Rietvelda: $R_p = 19.4$, $R_{wp} = 17.2$, $R_{exp} = 11.7$ i $\chi^2 = 2.14$. Wtrącenia zidentyfikowano jako nienadprzewodzące fazy Au₂Al (0.7%) i AuAl (0.1%)¹. Rozrzut obrazów dyfrakcyjnych między próbkami z różnych serii był znikomy, więc autorzy uznali, że uzyskane próbki są jednorodne.

Rysunek 7.1 pokazuje zależności oporności elektrycznej i podatności magnetycznej od temperatury. W pomiarze oporności widać gwałtowne przejście w stan nadprzewodzący, o szerokości $\Delta T < 0.05 \text{ K}$, z temperaturą krytyczną $T_c = 5.12 \text{ K}$. Współczynnik oporności resztkowej $RRR = \rho(300\text{K})/\rho(4.2\text{K}) = 11.7$ jest wysoki w porównaniu do wartości rzędu 1 typowych dla związków Heuslera, co potwierdza dobrą jakość próbek.



Rysunek 7.1: Oporność elektryczna ScAu₂Al. Rysunki pochodzą z pracy [125]. Used with permission of IOP Publishing, from Superconductivity in Heusler compound ScAu₂Al, B. Bag *et al.*, *Journal of Physics: Condensed Matter* 34, 195403 (2022); permission conveyed through Copyright Clearance Center, Inc.

¹Stwierdzenie wpływu obecności faz Au₂Al i AuAl na nadprzewodnictwo próbki ScAu₂Al jest utrudnione z powodu słabej stabilności temperaturowej w urządzeniu mierzącym ciepło właściwe.



Rysunek 7.2: (a) Namagnesowanie ScAu₂Al po schłodzeniu bez pola magnetycznego, (b) pętla histerezy $M(H)$, (c) prąd krytyczny z modelu Beana i (d) krytyczne pole magnetyczne. Wstawka w (c) przedstawia prąd krytyczny w funkcji temperatury w 0 Oe. Rysunki pochodzą z pracy [125]. Used with permission of IOP Publishing, from Superconductivity in Heusler compound ScAu₂Al, B. Bag et al., *Journal of Physics: Condensed Matter* 34, 195403 (2022); permission conveyed through Copyright Clearance Center, Inc.

Wyniki pomiaru podatności magnetycznej w próbce schłodzonej bez pola magnetycznego przedstawiono na rys. 7.2(a). Charakterystyczny kształt wskazuje, że ScAu₂Al jest nadprzewodnikiem drugiego rodzaju. Następnie wykonano pomiar histerezy $M(H)$, pokazany na rys. 7.2(b), który ujawnił gwałtowny spadek namagnesowania do zera w $H \approx 580$ Oe i w temperaturach poniżej $T \approx 2.5$ K. Powyżej tego pola nadprzewodnictwo nadal występuje, ponieważ drugie pole krytyczne osiąga $H_{c2}(0K) = 5.2$ KOe. Temperaturową zależność pierwszego i drugiego pola krytycznego pokazano na rys. 7.2.

Do analizy gwałtownego spadku namagnesowania, widocznego na rys. 7.2(b), wykorzystano model Beana [165], w którym gęstość krytycznego prądu jest dana wzorem:

$$J_c(H) = \frac{20 \Delta M(H)}{a \left(1 - \frac{a}{3b}\right)}, \quad (7.1)$$

gdzie $b > a$ są wymiarami próbki prostopadłymi do pola magnetycznego, a $\Delta M(H)$ jest szerokością pętli histerezy. Można pokazać, że jeśli ciepło wytworzone przez ruch nici pola magnetycznego wywołany

zmianą zewnętrznego pola nie zostanie w pełni pochłonięte, to powstaną fluktuacje termiczne [166–168]. Fluktuacje termiczne zmniejszają prąd ekranujący, dlatego więcej nici zaczyna wnikać do wnętrza nadprzewodnika i coraz więcej ciepła nie jest pochłaniane co zamyka lawinowy proces, który objawia się gwałtownym spadkiem gęstości prądu krytycznego [169–175]. Krytyczne pole magnetyczne, wskazujące lawinowy wzrost liczby nici pola magnetycznego, można obliczyć w danej temperaturze T ze wzoru:

$$H_{fj} = \sqrt{\frac{2\mu_0 C_p J_c}{-dJ_c/dT}}, \quad (7.2)$$

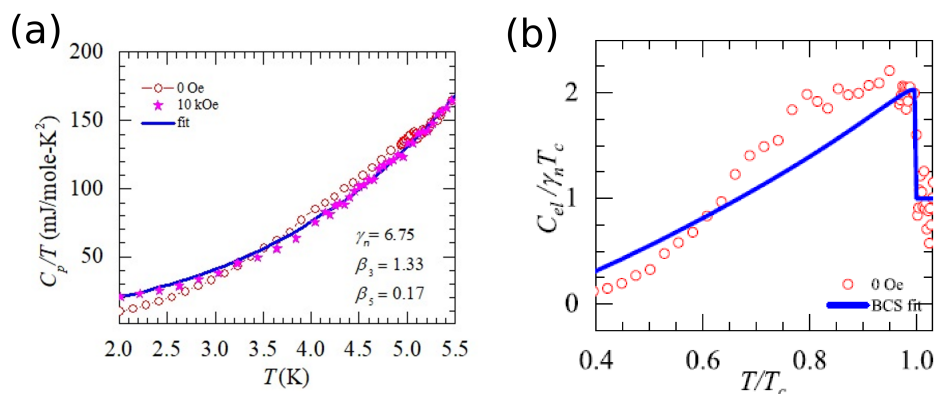
gdzie μ_0 jest przenikalnością magnetyczną próżni. Obliczone krytyczne pole w temperaturze 2 K wynosi $H_{fj} = 584$ Oe i jest bardzo bliskie zaobserwowanej wartości na rysunku pętli histerezy, dlatego anomalne zachowanie magnetyzacji prawdopodobnie wynika z opisanego powyżej procesu lawinowego lub innej niestabilności magnetycznej.

Korzystając z teorii Ginzburga-Landaua obliczono długość koherencji $\xi_{GL} = 25.14$ nm i głębokość wnikania $\lambda_{GL} = 64.41$ nm. Wartość parametru Ginzburga-Landaua $\kappa = \lambda_{GL}/\xi_{GL} = 2.6$ większa od $\kappa = 1/\sqrt{2}$ potwierdza nadprzewodnictwo II rodzaju w ScAu₂Al.

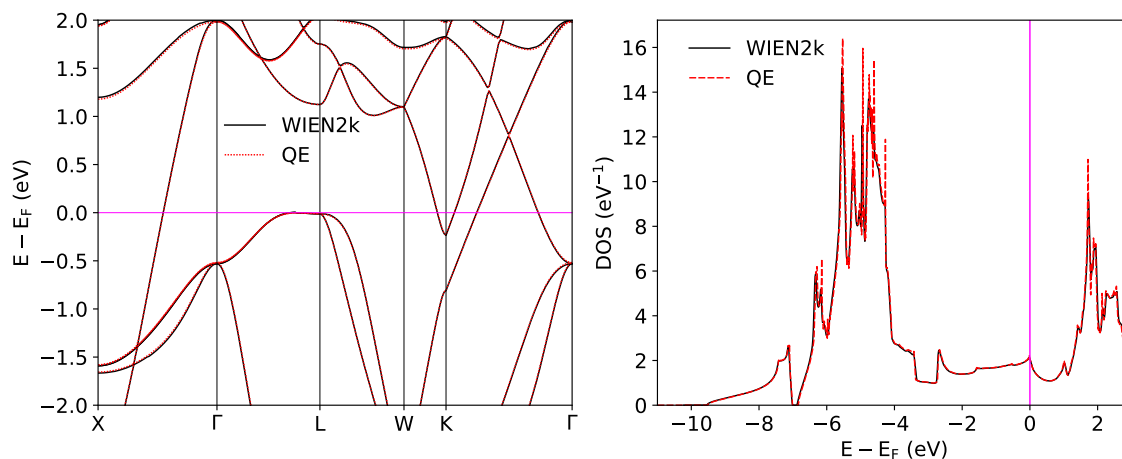
Rysunek 7.3 przedstawia ciepło właściwe podzielone przez temperaturę. Z powodu niestabilności temperaturowej urządzenia w punktach doświadczalnych występuje duży rozrzut, który znacznie utrudnia dokładne wyznaczenie współczynnika Sommerfelda oraz skoku ciepła elektronowego przy przejściu w stan nadprzewodzący. Autorzy podają, że dopasowując zależność $C_p/T = \gamma + \beta T^2 + \delta T^4$ uzyskali współczynnik Sommerfelda $\gamma = 6.75$ mJ mol⁻¹K⁻², a ze współczynnika β obliczono temperaturę Debye'a równą 180 K. Stała sprzężenia elektron-fonon może być tylko z grubsza określona z formuły McMillana, ponieważ można oczekiwać, że widmo fononowe jest odległe od modelu Debye'a z powodu dużo większej masy złota ($m_{Au} = 196.97$ u) od mas skandu ($m_{Sc} = 44.96$ u) i aluminium ($m_{26.98}$ u). Uzyskana wartość $\lambda_{T_c} = 0.77$ jest, jak wspomniano we wstępie, relatywnie niska w porównaniu do temperatury krytycznej, równej 5.12 K. Wyznaczony w pracy [125] skok ciepła elektronowego przy przejściu w stan nadprzewodzący, $\Delta C_e/\gamma T_c = 1.3$, wydaje się być także obciążony sporym błędem, dlatego trudno wnioskować dlaczego jest niższy, niż wartość 1.43 wynikająca z teorii BCS. Trudno tutaj spodziewać się zniżenia skoku przez nieporządek, co jest w ogólności możliwe [176], jednak przy wartości RRR = 11.7 należy uznać za mało prawdopodobne. Powtórna analiza wyników pomiaru ciepła właściwego z publikacji [125], przeprowadzona na użytek tej pracy, raczej sugeruje problem z dokładnością bądź stabilnością wykonanego tam pomiaru, co będzie omówione poniżej. Nie wpływa to jednak na dokładność wartości T_c , którą zmierzono niezależnie na podstawie przebiegu oporności i magnetyzacji.

7.2 Szczegóły obliczeniowe

Obliczenia DFT wykonano za pomocą pakietu Quantum Espresso. Wykorzystano pseudopotencjały typu PAW pobrane z bazy PSLibrary.1.0.0 [177] i funkcjonal wymiennie-korelacyjny PBE, ponieważ były one użyte do wyznaczenia struktury elektronowej ScAu₂Al w literaturze [125, 178]. Jednak w powyższych pracach przedstawiono tylko wyniki obliczeń relatywistycznych ze sprzężeniem spin-orbita, dlatego w tej rozprawie wykonano także obliczenia skalarno-relatywistyczne do sprawdzenia wpływu SOC w ScAu₂Al.



Rysunek 7.3: (a) Ciepło właściwe ScAu₂Al i (b) ciepło elektronowe. Rysunki pochodzą z pracy [125]. Used with permission of IOP Publishing, from *Superconductivity in Heusler compound ScAu₂Al*, B. Bag et al., *Journal of Physics: Condensed Matter* 34, 195403 (2022); permission conveyed through Copyright Clearance Center, Inc.



Rysunek 7.4: Porównanie elektronowa relacja dyspersji i gęstości stanów ScAu₂Al obliczonych w WIEN2k i QE.

Obliczenia cyklu samouzgodnionego wykonano na siatce punktów k $12 \times 12 \times 12$, wartości własne do elektronowej gęstości stanów i elementów macierzowych elektron-fonon na siatce $24 \times 24 \times 24$. Powierzchnię Fermiego wyznaczono na siatce $48 \times 48 \times 48$. Energię odcięcia funkcji falowej ustalono na 60 Ry a energię odcięcia gęstości ładunku na 600 Ry. Prawidłowość wyznaczenia struktury elektronowej metodą pseudopotencjałów zweryfikowano przy użyciu metody FP-LAPW i pakietu WIEN2k, zgodność krzywych gęstości stanów pokazuje rysunek 7.4. Macierze dynamiczne wyznaczono na siatce punktów q $6 \times 6 \times 6$, która odpowiada 16 nierównoważnym punktom. Aby upewnić się, że taka siatka jest wystarczająca, dla przypadku skalarno-relatywistycznego wykonano obliczenia fononowe na siatce $8 \times 8 \times 8$. Porównanie, zamieszczone w dalszej części rozdziału, pokazuje brak różnic pomiędzy oboma wynikami, potwierdzając wystarczający rozmiar mniejszej z siatek. Elementy macierzowe elektron-fonon wyznaczono metodą interpolacji i rozmycia, a nadprzewodnictwa przeanalizowano korzystając z izotropowych funkcji Eliashberga.

Obliczenia w ramach teorii funkcjonału gęstości dla nadprzewodnictwa (SCDFT) wykonano za pomocą pakietu Superconducting-Toolkit (SCTK) [7], który jest sprzężony z Quantum Espresso. SCTK wymaga przeprowadzenia obliczeń macierzy dynamicznych na przesuniętych o (0.5, 0.5, 0.5) siatkach \mathbf{q} , aby ominąć problem osobliwości w punkcie Γ , który może wystąpić podczas wyznaczania siły oddziaływania elektron-fonon metodą tetraedrów [179]. W strukturze ScAu₂Al przesunięta siatka \mathbf{q} 6x6x6 ma 28 nierównoważnych punktów i obliczenia należało powtórzyć na tej liczniejszej siatce.

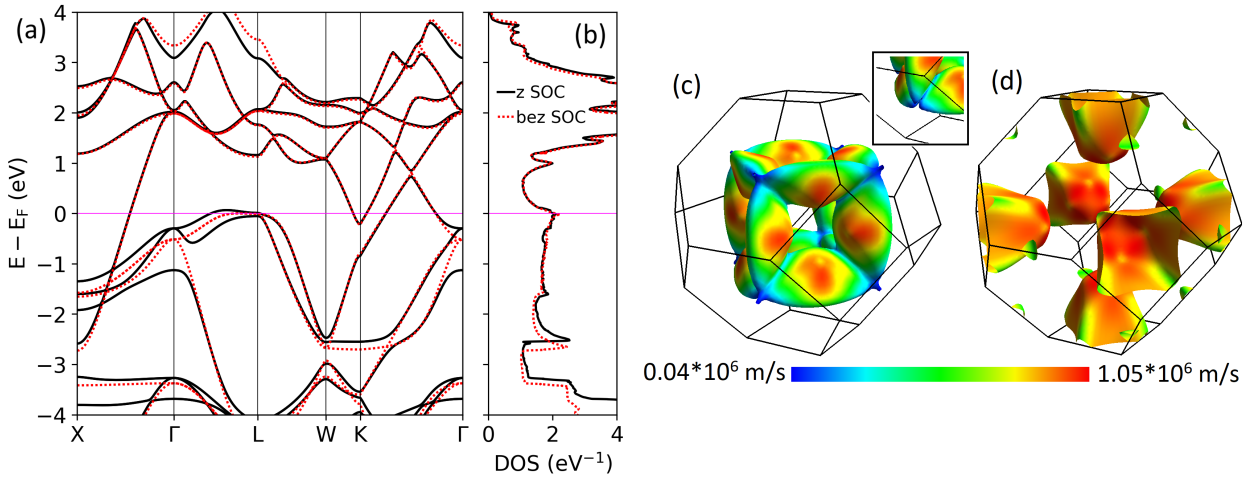
Objętość komórki prymitywnej zrelaksowano za pomocą algorytmu Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno. Uzyskane stała sieci: bez SOC $a = 6.5894 \text{ \AA}$ oraz z uwzględnieniem SOC $a = 6.5775 \text{ \AA}$ są nieznacznie większe od eksperymentalnej wartości 6.5305 \AA , co jest typowe dla funkcjonału wymiennokorelacyjnego typu GGA. Nie relaksowano pozycji atomowych, ponieważ są ustalone przez symetrię.

7.3 Struktura elektronowa

Rysunek 7.5 przedstawia pasma elektronowe, całkowitą gęstość stanów i powierzchnię Fermiego. Wyniki pozostają w świetnej zgodności ze wcześniejszymi obliczeniami struktury pasmowej [125, 178]. Pierwszą, ciekawą cechą struktury elektronowej ScAu₂Al jest obecność płaskiego pasma blisko E_F , na odcinku Γ -L w przypadku skalarno-relatywistycznym. W tym obszarze pochodna $\Delta E(\mathbf{k})$ dąży do zera, dlatego pojawia się osobliwość van Hove'a, widoczna jako ostrze gęstości stanów. Uwzględnienie sprzężenia spin-orbita istotnie wpływa na strukturę pasmową w pobliżu energii Fermiego, ponieważ zostaje zniesiona degeneracja pasma, a rozszczepione, płaskie pasma na odcinku Γ -L odsuwają się od energii Fermiego. Przez to $N(E_F)$ maleje o około 2%, a pik gęstości stanów jest zastąpiony szerszym maksimum lokalnym. Powierzchnia Fermiego składa się z dwóch płatów, w których pierwszy, pokazany na rysunku 7.5(c), ma charakter dziurowy, a drugi ma charakter elektronowy. Wkład pierwszego płata do gęstości stanów na poziomie Fermiego to 75% $N(E_F)$, co jest spowodowane mniejszymi wartościami prędkości Fermiego. SOC zmienia powierzchnię Fermiego w niewielkim stopniu, dlatego we wstawce do rysunku 7.5(c) pokazano tylko fragment powierzchni skalarno-relatywistycznej z okolicy punktu L. Widać na niej brak zagięcia powierzchni przy punkcie L – dokładniejsza analiza pasm ujawnia, że pasmo w punkcie L znajduje się około 10 meV poniżej E_F , nie dając wkładu do powierzchni Fermiego w przypadku skalarno-relatywistycznym. Po uwzględnieniu sprzężenia spin-orbita, powierzchnia Fermiego wokół punktu L przyjmuje kształt rurek, łączących sąsiednie strefy Brillouina.

Rysunek 7.6 przedstawia relacje dyspersji, na których kolorem zaznaczono wkłady orbitalne poszczególnych atomów. Widać, że dominujący wkład do $N(E_F)$ pochodzi od stanów Sc- d , w szczególności w obszarze płaskiego pasma na Γ -L. Potwierdza to również analiza gęstości stanów, przedstawiona poniżej. Pozostały wkład do płaskiego pasma pochodzi głównie od orbitali Al- p , stany Au- d i Al- p są rozmieszczone bardziej równomiernie na wybranej ścieżce w przestrzeni odwrotnej. Sprzężenie spin-orbita, rozszczepiając płaskie pasmo, przesuwają stany Sc- $d-j_{3/2}$ powyżej E_F , a stany Sc- $d-j_{5/2}$ zostają przemieszczone poniżej E_F .

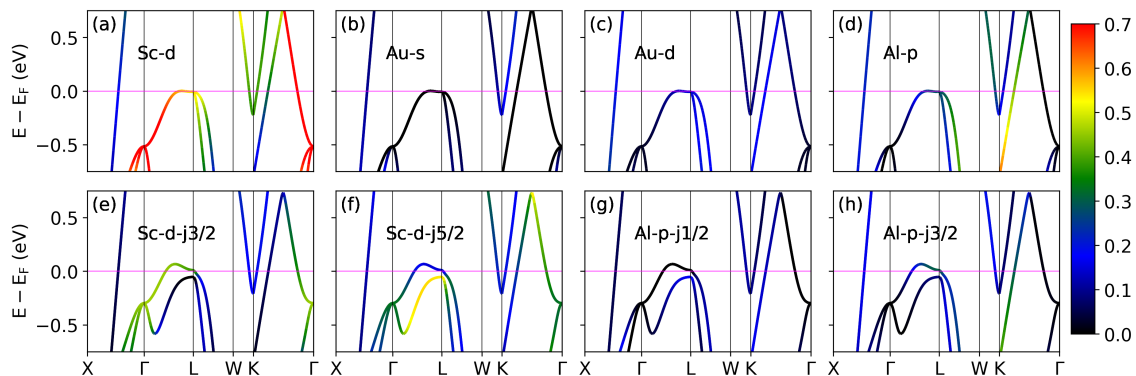
Obliczone elektronowe gęstości stanów są przedstawione na rys. 7.7. Dwa atomy złota wnoszą 22 z 28 elektronów walencyjnych w komórce prymitywnej ScAu₂Al, jednak ich wkład do $N(E_F)$ jest niewielki, ponieważ ich zapełnione powłoki $5d$ leżą głęboko poniżej E_F . Główny wkład do $N(E_F)$ pocho-



Rysunek 7.5: (a) Elektronowa relacja dyspersji ScAu₂Al, (b) gęstość stanów i (c-d) powierzchnia Fermiego obliczona z SOC i kolorowana prędkością Fermiego. We wstawce pokazano fragment powierzchni Fermiego w pobliżu punktu L obliczonej bez SOC. Powierzchnie Fermiego narysowano w programie FermiSurfer [180].

dzi od stanów Sc-3d i w mniejszym stopniu od Al-3p. Gęstość stanów na poziomie Fermiego, wynosząca $N(E_F) = 2.01 \text{ eV}^{-1}$, daje parametr Sommerfelda równy $\gamma_{\text{pasm}} = 4.737 \text{ mJ mol}^{-1}\text{K}^{-2}$. Odnosząc tę wartość do raportowanej z pomiarów [125], stała sprzężenia elektron-fonon z renormalizacji ciepła elektronowego wynosiłaby $\lambda_\gamma = 0.425$, co jest niespodziewanie małą wartością. W przypadku skalarno-relatywistycznym, gęstość stanów na poziomie Fermiego jest jedynie nieznacznie większa, o około $0.03 \text{ mJ mol}^{-1}\text{K}^{-2}$. Najważniejsze wyniki obliczeń struktury elektronowej ScAu₂Al zebrano w tabeli 7.1.

Niespodziewanie niska wartość stałej sprzężenia elektron-fonon, uzyskana z renormalizacji elektronowego ciepła właściwego, $\lambda_\gamma = 0.42$ spowodowała, że dokładniej przyjrzelśmy się wynikom pomiarów ciepła właściwego w pracy [125]. Eksperymentalna wartość współczynnika Sommerfelda została tam wyznaczona na podstawie dopasowania punktów pomiarowych ciepła właściwego w stanie normalnym (w polu magnetycznym 10 kOe) do standardowej funkcji $C/T = \gamma + \beta T^2 + \delta T^4$. Jednak w pracy [125] nie są podane zakresy temperatury, użytej do dopasowania. Po digitalizacji wyników, zamieszczonych w suplemencie pracy [125], przeprowadziliśmy analogiczne dopasowanie funkcji $C/T(T^2) = \gamma + \beta T^2 + \delta T^4$ dla różnych

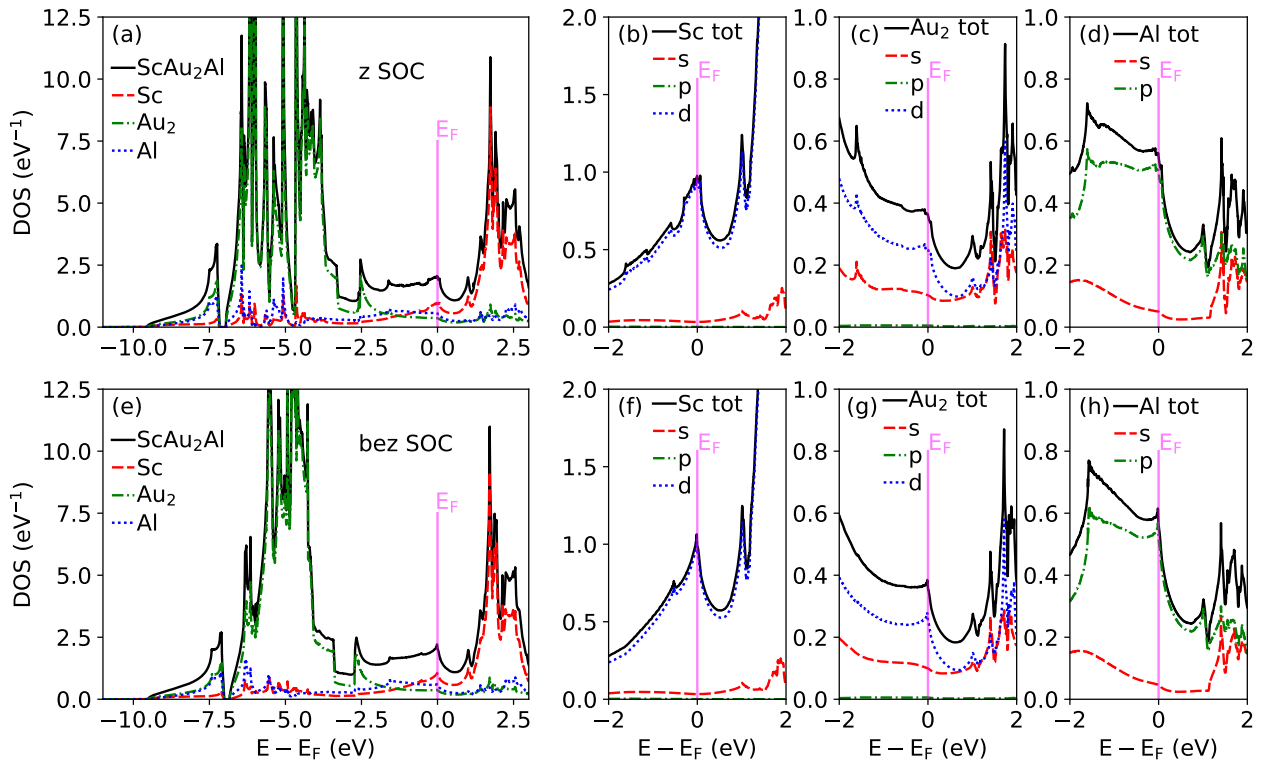


Rysunek 7.6: Pasma elektronowe z zaznaczonym wkładem danego orbitala atomowego.

Tabela 7.1: Gęstości stanów na poziomie Fermiego (eV^{-1}) ScAu₂Al, parametr Sommerfelda ($\text{mJ mol}^{-1}\text{K}^{-2}$) i stała sprzężenia elektron fonon, która wynikałaby z renormalizacji elektronowego ciepła właściwego, jeśli by przyjęto wartość eksperymentalną [125] $\gamma_{\text{eksp}} = 6.75$ ($\text{mJ mol}^{-1}\text{K}^{-2}$).

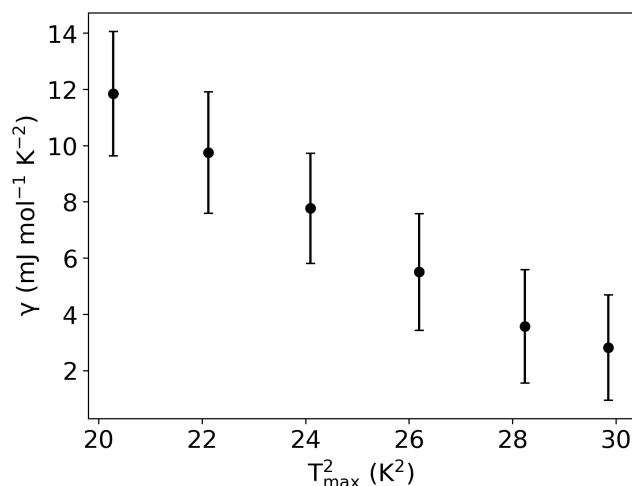
	$N(E_F)$	Sc	s	p	d	Au ₂	s	p	d	Al	s	p	γ_{pasm}	λ_γ
z SOC	2.010	0.972	0.033	0.001	0.938	0.362	0.103	0.006	0.253	0.556	0.050	0.506	4.737	0.425
bez SOC	2.043	0.990	0.033	0.001	0.956	0.359	0.100	0.006	0.254	0.565	0.046	0.519	4.815	0.402

zakresów temperatur, od 2 K do T_{max} , gdzie T_{max} zmieniane było od 4.5 K do 5.5 K (czyli T_{max}^2 od 20 do 30 K²). Jeśli zmierzone ciepło podąża według założonego równania, zmiana zakresu dopasowania powinna jedynie nieznacznie wpłynąć na uzyskane wyniki parametru γ . Rysunek 7.8 przedstawia zupełnie inną sytuację. Pokazano tam uzyskaną z dopasowania wartość γ w funkcji T_{max}^2 . Widzimy ogromną czułość γ na szerokość przedziału temperatury i duży błąd jej dopasowania, sięgający około $\pm 2 \text{ mJ mol}^{-1}\text{K}^{-2}$, który wynosi aż $\pm 80\%$ dla dopasowania do wszystkich punktów pomiarowych, pokazanych w [125]. Uzyskane wartości γ zmieniają się od około 12 $\text{mJ mol}^{-1}\text{K}^{-2}$ dla węższego zakresu dopasowania, do 2.8 $\text{mJ mol}^{-1}\text{K}^{-2}$ dla szerszego zakresu. Przypomnijmy, wartość podana w publikacji [125], to $\gamma = 6.75 \text{ mJ mol}^{-1}\text{K}^{-2}$, i taką uzyskujemy dla dopasowania dla $T_{max} \simeq 5 \text{ K}$. Zatem albo ciepło właściwe ScAu₂Al jest bardzo nietypowe i nie daje się opisać funkcją $C/T = \gamma + \beta T^2 + \delta T^4$, albo problemy ze stabilizacją temperatury pomiaru,



Rysunek 7.7: (a),(e) Całkowita gęstość stanów ScAu₂Al oraz (b-d) i (f-h) atomowa gęstość stanów w wraz z projekcją na orbitale. Wyniki w górnym rzędzie są policzone z uwzględnieniem sprzężenia spin-orbita (SOC), a w dolnym bez SOC.

wspomniane w publikacji [125], wpłynęły na wynik eksperymentalny. Wynik teoretyczny, uwzględniający obliczoną w kolejnym paragrafie stałą sprzężenia elektron-fonon $\lambda = 1.25$ przewiduje wartość parametru Sommerfelda na około $10.7 \text{ mJ mol}^{-1} \text{ K}^{-2}$, co mieści się w zakresie dopasowanych wartości dla niższych T_{max} . Jednakże, przyjęcie jedynie wyższej wartości γ jeszcze bardziej zaniżyłoby wynik pomiaru skoku ciepła w T_c , $\Delta C_e / \gamma T_c = 1.3$, który już był poniżej słabo-sprzężonego limitu BCS 1.43. Pokazuje to potrzebę powtórzenia pomiaru ciepła właściwego w ScAu₂Al.

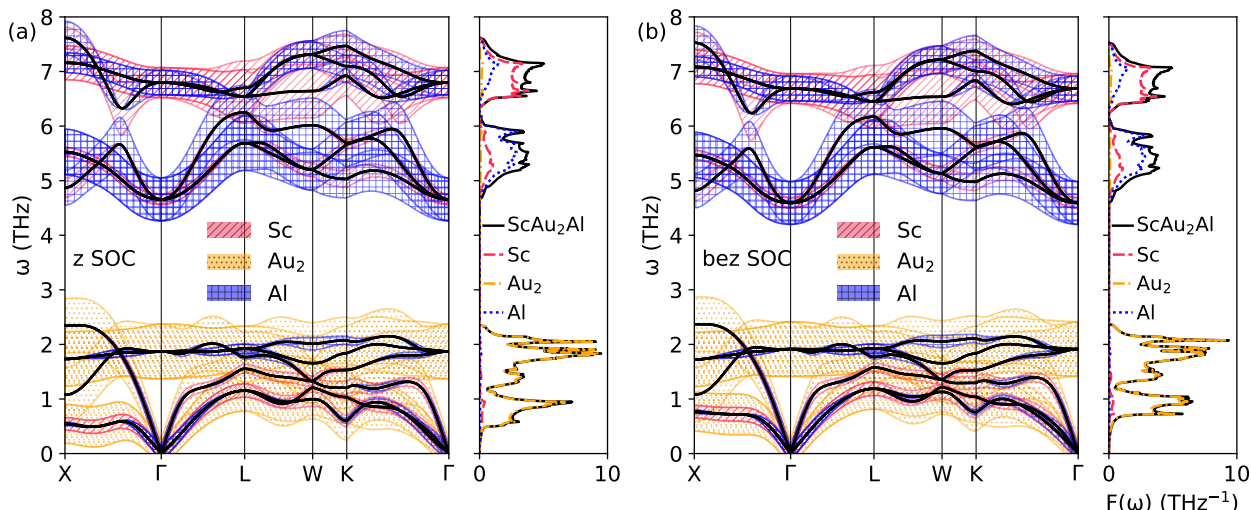


Rysunek 7.8: Stała Sommerfelda w funkcji zakresu temperatury $2 \text{ K} - T_{max}$ dopasowania $C/T = \gamma + \beta T^2 + \delta T^4$ do punktów pomiarowych ciepła właściwego w 10 kOe , opublikowanych w [125].

7.4 Fonony i nesting

Fononową relację dyspersji i fononową gęstość stanów ScAu₂Al pokazano na rysunku 7.9. Pierwsze sześć modów, sięgających do około 2.5 THz, jest zdominowanych przez drgania atomów złota, z niewielkim wkładem od skandiu i aluminium. Pozostałe sześć modów znajduje się powyżej przerwy, szerokiej na około 2 THz. Takiego rozdzielienia można oczekiwać ze względu na dużą różnicę mas atomów (złoto jest około 8 razy cięższe od aluminium i około 4 razy cięższe od skandiu). Natomiast kolejne trzy gałęzie drgań, rozciągające się w przedziale 4.5 - 6.5 THz, są związane głównie z drganiami aluminium. Mimo że skand jest ponad 60% cięższy od aluminium, mody zdominowane przez Sc mają wyższe częstotliwości od modów Al. Przyczyną inwersji modów jest silniejsze wiązanie atomów skandiu w strukturze ScAu₂Al, które objawia się większymi stałymi siłowymi. Na rysunku 7.10(a) pokazano gęstość elektronową w płaszczyźnie Al-Sc-Au i Al-Sc, gdzie widoczna jest większa gęstość elektronowa pomiędzy skandem a złotem, w porównaniu do gęstości między aluminium a złotem. Oznacza to większy wkład metaliczny w parze Au-Sc do wiązania. Stałe siłowe, przedstawione na rysunku 7.10(b), są około trzy razy większe w parze Sc-Au niż w przypadku Al-Sc. Efektywna siła siłowa, która określa siłę zwrotną działającą na atom Sc gdy jest wychylony z położenia równowagi w kierunku osi x, jest około dwa razy większa, niż analogiczna wielkość dla Al i Au. To odpowiada za obserwowaną inwersję modów fononowych.

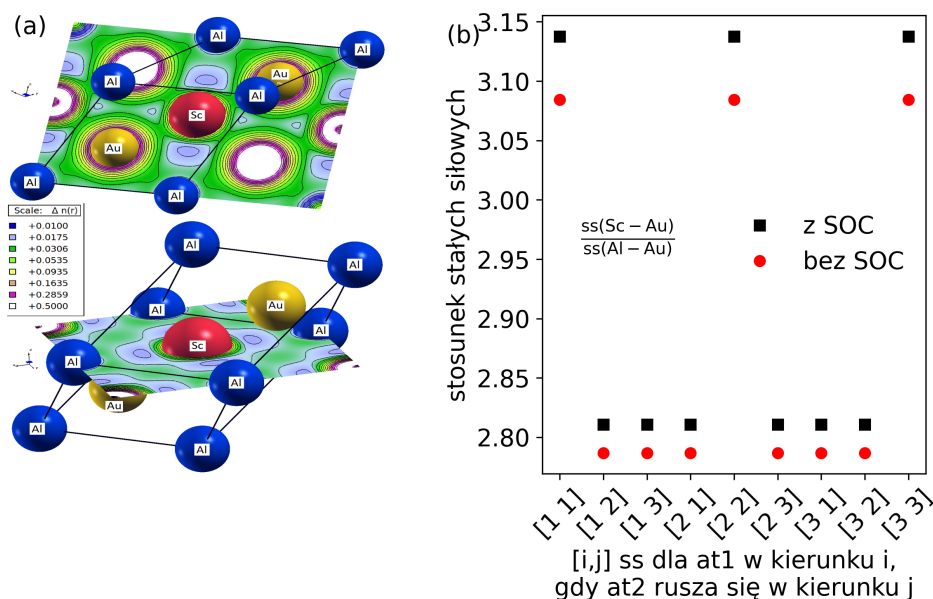
Przyglądając się bliżej fononom akustycznym, można zauważyć silne zmiękczenie pierwszych dwóch modów na odcinku Γ -X i pierwszego modu w punkcie K. Skand i aluminium dają zauważalny wkład do



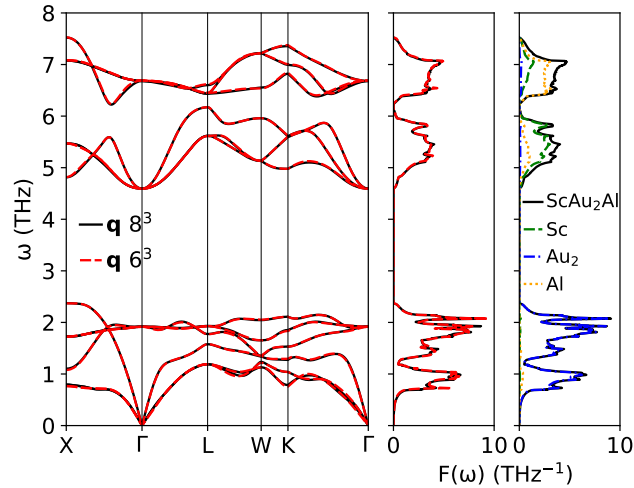
Rysunek 7.9: Fononowa relacja dyspersji i fononowa gęstość stanów ScAu₂Al. Kreskowanie reprezentuje wkład atomowy do pasma.

drgań w punkcie X w pierwszych dwóch modach, natomiast w przypadku trzeciego modu ich wkład jest pomijalnie mały. Rysunek 7.11 porównujący fononową relację dyspersji na siatce \mathbf{q} 8^3 potwierdza, że użyta siatka \mathbf{q} 6^3 jest już dobrze uzbieżniona, a zmiękczenie modów akustycznych nie wynika z niedokładności obliczeń.

Oddziaływanie spin-orbita istotnie zmienia strukturę fononową, co uwydatniono na rysunku 7.12. W szczególności, nasileniu ulega zmiękczenie pierwszego modu akustycznego, z tego powodu SOC musi być uwzględnione przy badaniu nadprzewodnictwa, ponieważ mody o najniższych częstościach mają najwięk-

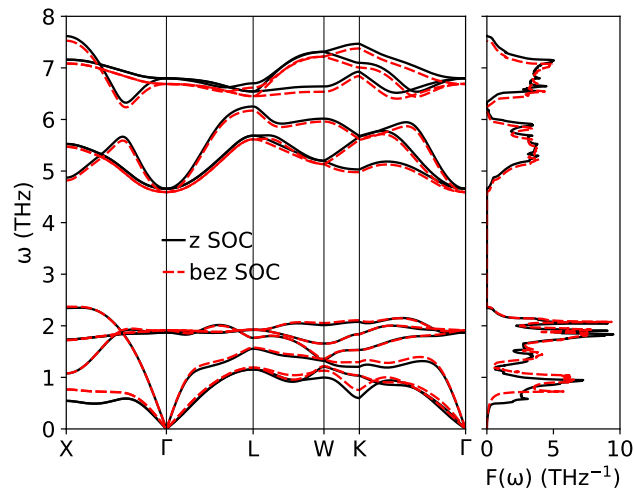


Rysunek 7.10: (a) Gęstość elektronowa i (b) stosunek stałych siłowych działających na atomy w parach (A-B), tzn. stała siłowa między atomami A i B w i -tym kierunku, gdy atom B jest poruszany w j -tym kierunku. Gęstość elektronową narysowano za pomocą programu XCrysDen [85].



Rysunek 7.11: Sprawdzenie zbieżności siatki \mathbf{q} do obliczeń fononów. Parcjalna fononowa gęstość stanów jest obliczona na siatce 8^3 .

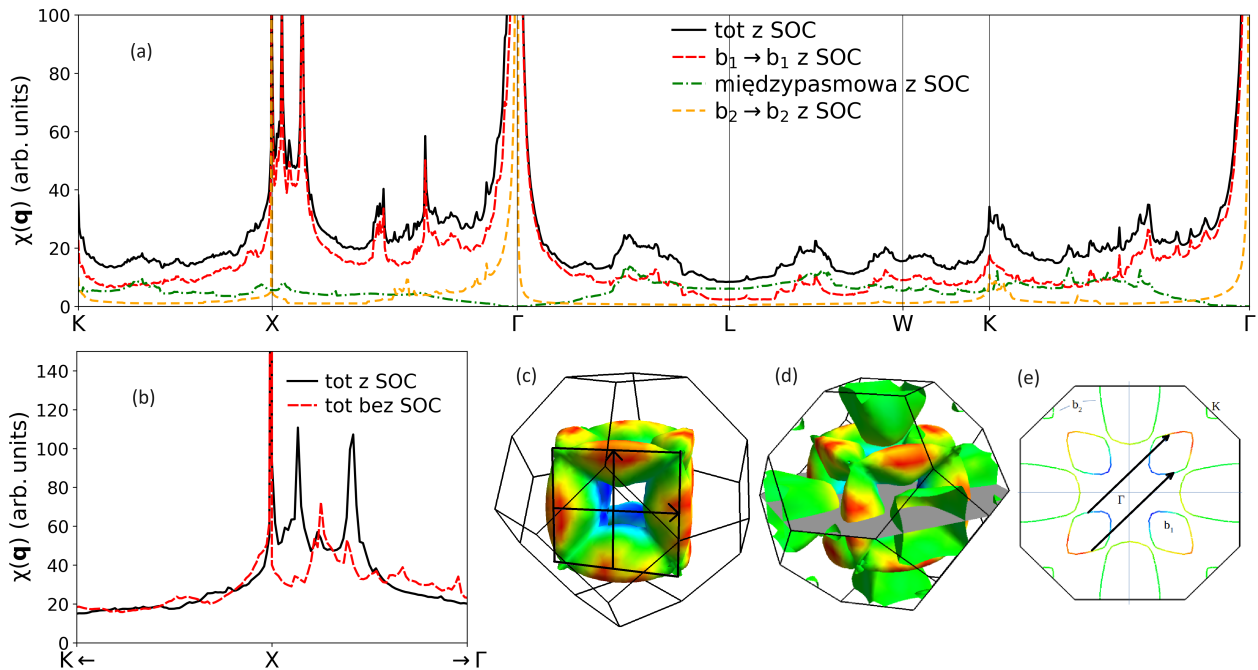
szy wpływ na stałą sprzężenia elektron-fonon. Stała sieci, obliczona z uwzględnieniem SOC, jest nieznacznie mniejsza niż skalarno-relatywistyczna. Spodziewane z tego powodu może być podwyższenie częstości drgań, analogicznie do efektu ciśnienia zewnętrznego, i efekt taki jest widoczny ale dla modów optycznych, związanych z drganiami skandu i aluminium. Warto zatem dokładniej zbadać przyczynę zmiękczenia gałęzi akustycznej oraz jej uwydatnienie pod wpływem sprzężenia spin-orbita.



Rysunek 7.12: Wpływ SOC na fononową relację dyspersji i fononową gęstość stanów ScAu₂Al.

Jedną z możliwych przyczyn zmiękczenia relacji dyspersji fononowych w metalach jest obecność tak zwanej anomalii Kohna. W relacji dyspersji ScAu₂Al mody akustyczne na Γ -X są zmiękczone powoli na długim odcinku i nie występuje ostrze w minimum. Obliczoną funkcję nestingiu ze wzoru (6.5) przedstawiono na rysunku 7.13. Funkcja nestingiu osiąga największe wartości dla wektorów \mathbf{q} łączących fragmenty pierwszego pasma (rys. 7.5(c)). Wkład wewnątrzpasnowy od drugiego pasma jest znacznie mniejszy oraz osiąga mniejsze wartości od składnika międzypasmowego, z wyjątkiem okolicy Γ (maksimum w Γ nie ma jednak znaczenia, powierzchnia Fermiego przechodzi tutaj sama w siebie). Całkowita funkcja nestingiu jest

wyraźnie wzmocniona na odcinku Γ -X oraz podbita w punkcie K. Wektor nestingu w kierunku Γ -X w pierwszym paśmie można zobrazować przez narysowanie sześcianu otaczających powierzchnię Fermiego, gdzie wektor łączy przeciwległe krawędzie na danej ścianie. Wektor nestingu w kierunku Γ -X przedstawiono na rys. 7.13(b), a w kierunku Γ -K na rys. 7.13(c). Warto dodać, że te wektory łączą obszary o silniejszym sprzężeniu elektron-fonon, które jest omówione w późniejszym rozdziale. Sprzężenie spin-orbita zwiększa $\chi(\mathbf{q})$ na większości kierunku Γ -X, zgodnie z zaobserwowanym, silniejszym zmiękczeniem. Zatem w ogólności geometria powierzchni Fermiego ScAu₂Al jest szczególnie korzystna dla nadprzewodnictwa z powodu nestingu obniżającego częstości fononowe przez co stała sprzężenia elektron-fonon rośnie.



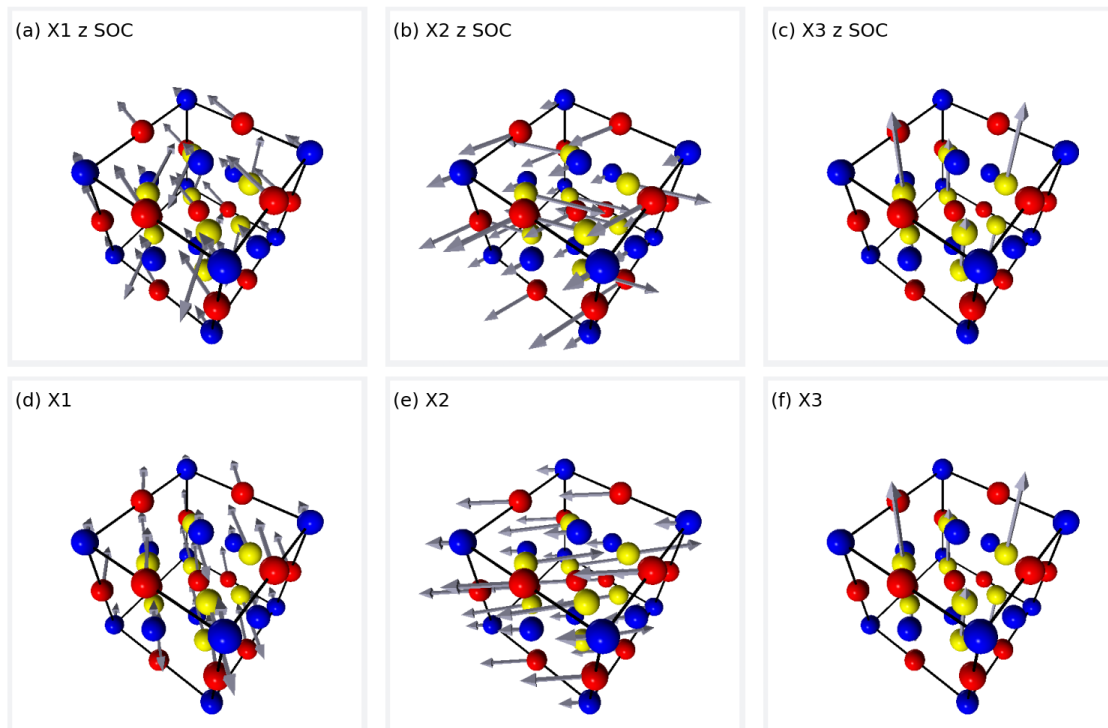
Rysunek 7.13: (a) Funkcja nestingu $\chi(\mathbf{q})$ ScAu₂Al z wydzielonymi wkładami od pasm, (b) zbliżenie na punkt X, (c) wektory nestingu równoległe do Γ -X i (d) równoległe do Γ -K. Powierzchnia Fermiego jest pokolorowana stałą sprzężenia elektron-fonon obliczoną z SCDFE.

W celu głębszej analizy zmiękczonego modu w punkcie X zobrazowano ruch atomów w przestrzeni rzeczywistej. Ruch atomów może być opisany za pomocą wektora przemieszczenia $\mathbf{d}_{\mathbf{q}\nu}$:

$$\mathbf{d}_{\mathbf{q}\nu} = \text{Re } \mathbf{u}_{\mathbf{q}\nu} \cos(\omega_{\mathbf{q}\nu} t) + \text{Im } \mathbf{u}_{\mathbf{q}\nu} \sin(\omega_{\mathbf{q}\nu} t), \quad (7.3)$$

$\mathbf{u}_{\mathbf{q}\nu}$ gdzie jest fononowym wektorem własnym podzielonym przez pierwiastek z masy atomu (zob. równanie (4.30,4.31)). Wektory przemieszczenia atomów w modach akustycznych w punkcie X przedstawiono na rys. 7.14. Można zauważyć, że bez SOC atomy w pierwszych dwóch modach akustycznych w punkcie X poruszają się wzdłuż przekątnej podstawy komórki elementarnej. Skand, aluminium i jeden atom złota poruszają się w fazie, a drugi atom złota porusza się w przeciwfazie. Sprzężenie spin-orbita jakościowo zmienia charakter drgań, ponieważ z SOC dwa atomy złota drgają w kierunku nachylonym pod kątem około 130° do kierunku ruchu skandiu i aluminium, dzięki czemu wszystkie atomy poruszają się w stronę obszarów o mniejszym upakowaniu pomiędzy sąsiednimi atomami, więc struktura staje się "luźniejsza", przez co ma-

leją częstotści fononowe, zgodnie z obserwacją z rysunku 7.12. Trzeci mod akustyczny, związany głównie z ruchem samych atomów złota, nie jest zauważalnie zmieniony przez SOC.

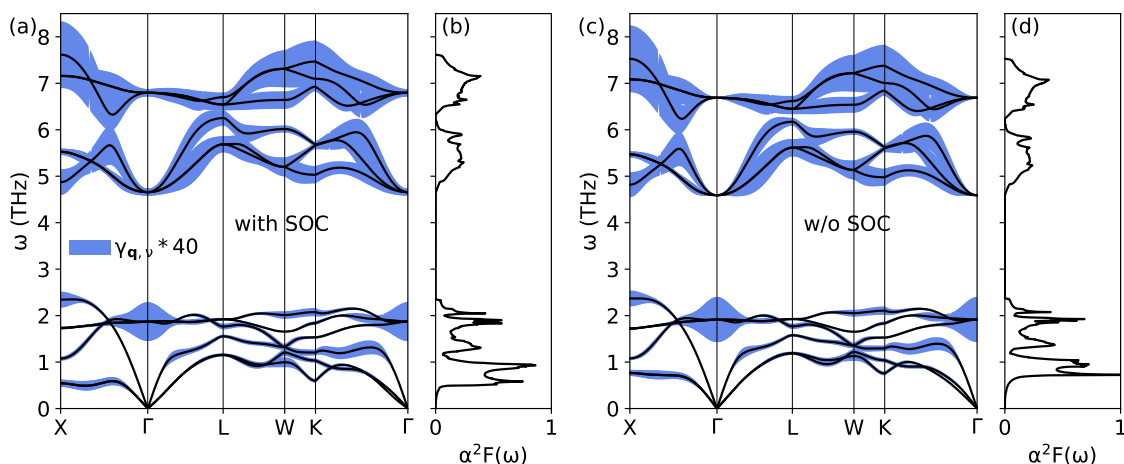


Rysunek 7.14: Akustyczne mody fononowe w punkcie $X=(0,1,0)$ w komórce elementarnej ScAu₂Al. Atomy skandiu, złota i aluminium są pokolorowane odpowiednio na czerwono, żółto i niebiesko.

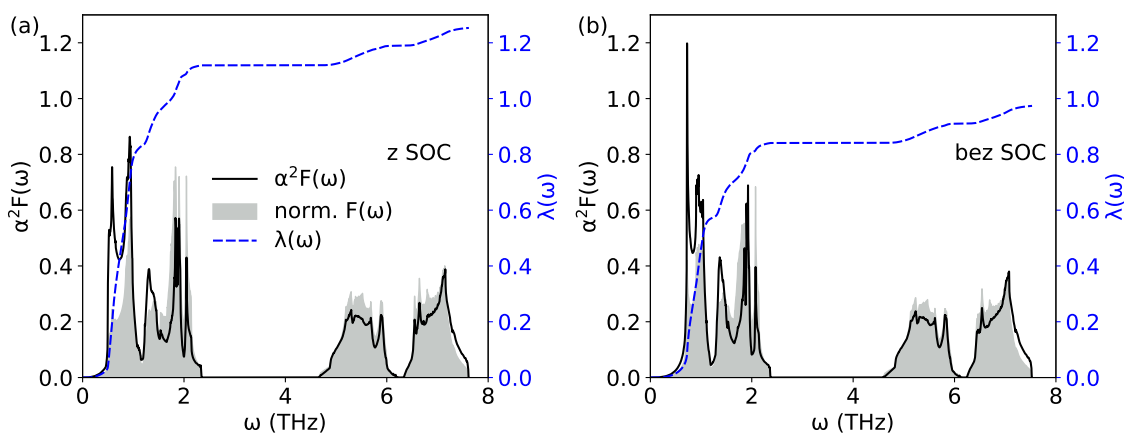
7.5 Oddziaływanie elektron-fonon

Analizę oddziaływania elektron-fonon rozpoczyna rysunek 7.15, pokazujący poszerzenie linii fononowych $\gamma_{\mathbf{q}\nu}$ i funkcję Eliashberga. Zazwyczaj $\gamma_{\mathbf{q}\nu}$ osiągają małe wartości dla modów akustycznych, jednak w ScAu₂Al widać ich wyraźne wzmocnienie w zmiękczonej modach, na odcinku Γ -X. W punkcie K, w którym mody akustyczne również są zmiękczone, $\gamma_{\mathbf{q}\nu}$ są jednakże niewielkie. Ponieważ znaczące poszerzenia linii fononowych występuje już w niskich częstotliwościach $\omega \approx 0.5$ THz, ich wkład do stałej sprzężenia elektron-fonon jest bardzo duży, gdyż $\lambda \propto \alpha^2 F/\omega$. Większe $\gamma_{\mathbf{q}\nu}$ można także zaobserwować w okolicy punktu Γ dla pierwszych trzech modów optycznych. Silniejsze oddziaływanie elektron-fonon w niskich częstotliwościach 0.5-1 THz lepiej widać na rysunku 7.16, gdzie funkcja Eliashberga osiąga większe wartości względem znormalizowanej fononowej gęstości stanów ($\int_0^\infty F(\omega)d\omega = \int_0^\infty \alpha^2 F(\omega)d\omega$). Kumulatywna stała sprzężenia elektron-fonon $\lambda(\omega)$ obrazuje dominującą rolę modów złota, ponieważ z obszaru zdominowanego przez mody Au (do 2.35 THz) pochodzi 86% wartości λ w przypadku skalarno-relatywistycznym i aż 89% w przypadku relatywistycznym.

Stała sprzężenia elektron-fonon, uzyskana z obliczeń skalarno-relatywistycznych, wynosi $\lambda = 0.97$. Sprzężenie spin-orbita podnosi ją o około 30%, do $\lambda = 1.25$. Obliczona λ umieszcza ScAu₂Al w reżimie silnego sprzężenia i jest największa spośród teoretycznych wartości λ , prezentowanych w związkach



Rysunek 7.15: Poszerzenie linii fononowych (pomnożone 40-krotnie) i funkcje Eliashberga ScAu₂Al.



Rysunek 7.16: Funkcje Eliashberga, znormalizowana fononowa gęstość stanów (zob. tekst) i kumulatywna stała sprzężenia elektron-fonon ScAu₂Al.

Heuslera (drugim związkiem z najsilniejszym sprzężeniem jest YPd₂Sn z $\lambda = 0.99$ [181]). Wkłady λ_ν od kolejnych modów fononowych zebrano w tabeli 7.2. Potwierdzony jest dominujący wkład akustycznej części widma drgań. Sprzężenie spin-orbita najbardziej wpłynęło na pierwsze dwa mody, zwiększając wartość dla pierwszego z $\lambda_1 = 0.295$ do $\lambda_1 = 0.453$ i dla drugiego, z $\lambda_2 = 0.266$ do $\lambda_2 = 0.368$.

Aby przeanalizować, czy relatywistyczne zwiększenie wartości λ wynika z silniejszego lokalnie oddziaływania elektron-fonon (tzn. większych szerokości linii fononowych) czy z obniżenia częstości drgań, obliczono wielkość I charakteryzującą wkład elektronowy do λ (równanie 4.40) oraz „średnią częstość kwadratową” $\langle \omega^2 \rangle$ (równanie 4.41). Przypomnijmy, że stała sprzężenia elektron-fonon jest stosunkiem wyżej wymienionych parametrów, $\lambda = 2I/\langle \omega^2 \rangle$. Te wielkości, obliczone z SOC, wynoszą dla całego widma odpowiednio: $I = 3.229 \text{ THz}^2$ i $\langle \omega^2 \rangle = 5.153 \text{ THz}^2$, a w przypadku bez SOC są równe $I = 3.122 \text{ THz}^2$ i $\langle \omega^2 \rangle = 6.411 \text{ THz}^2$. Analogiczne wielkości, obliczone dla kolejnych modów, zebrano w tabeli 7.2. SOC zwiększa λ zarówno przez wzmocnienie siły oddziaływania elektron-fonon w części elektronowej I , jak i poprzez obniżenie parametru $\langle \omega^2 \rangle$, zgodnie z malejącymi częstościami drgań. Przy czym zmiana „średniej częstości kwadratowej” (spadek o około 20%) jest znacznie większa od zmiany części elektronowej (wzrost

Tabela 7.2: Parametry oddziaływania elektron-fonon w ScAu₂Al dla poszczególnych modów i całego spektrum fononowego: stała sprzężenia elektron-fonon λ_ν , wkład elektronowy niezależny od częstości I i średnia częstość kwadratowa $\langle\omega^2\rangle$.

λ	całkowita	wartość dla modu nr											
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
z SOC	1.253	0.453	0.368	0.143	0.059	0.049	0.047	0.026	0.023	0.022	0.018	0.021	0.025
bez SOC	0.974	0.295	0.266	0.128	0.056	0.048	0.047	0.025	0.023	0.021	0.017	0.021	0.025
I (THz ²)													
z SOC	3.229	0.118	0.111	0.130	0.087	0.085	0.102	0.346	0.333	0.362	0.396	0.510	0.649
bez SOC	3.122	0.103	0.106	0.124	0.084	0.084	0.102	0.336	0.326	0.345	0.376	0.498	0.638
$\langle\omega^2\rangle$ (THz ²)													
z SOC	5.153	0.520	0.605	1.815	2.949	3.466	4.287	27.081	29.294	33.060	44.624	48.701	51.781
bez SOC	6.411	0.701	0.794	1.939	2.989	3.506	4.349	26.431	28.592	32.365	43.397	47.482	50.522

o około 3%), dlatego główną przyczyną wzrostu wartości λ po uwzględnieniu sprzężenia spin-orbita jest obniżenie częstości fononowych. Korzystając z obliczonej λ można wyznaczyć parametr Sommerfelda, uwzględniając renormalizację pasmowej wartości γ_{pasm} , $\gamma = \gamma_{\text{pasm}}(1 + \lambda)$. Jak wspomniano przy okazji dyskusji wyników doświadczalnych, przewidywana wartość parametru γ elektronowego ciepła elektronowego wynosi wówczas $\gamma = 10.7 \left(\frac{\text{mJ}}{\text{mol K}^2}\right)$.

7.6 Nadprzewodnictwo

Przystąpmy teraz do obliczenia wartości temperatury krytycznej na podstawie uzyskanych funkcji Eliashberga i parametrów λ . Ponieważ $\lambda > 1$, do obliczenia temperatury krytycznej ze wzoru Allena-Dynesa należy zastosować poprawki w reżimie silnego sprzężenia elektron-fonon (równanie 4.52). Wyznaczoną T_c , λ i $\langle\omega_{\text{ln}}^{\alpha^2 F}\rangle$ umieszczono w tabeli 7.3. Mimo że częstości fononowe sięgają około 7.5 THz, średnia częstość logarytmiczna $\langle\omega_{\text{ln}}^{\alpha^2 F}\rangle = 1.08$ THz (51.8 K przeliczając na skalę temperatur) jest bardzo niska z powodu wzmocnienia funkcji Eliashberga w zakresie niskich częstości. Gdyby średnią częstość logarytmiczną obliczyć korzystając z fononowej gęstości stanów, zamiast funkcji Eliashberga we wzorze (4.51), uzyskałoby się znacznie wyższą wartość, równą $\langle\omega_{\text{ln}}^F\rangle = 1.45$ THz. Różnica między tymi średnimi częstościami bez uwzględnienia SOC jest mniejsza. Poprawki we wzorze Allena-Dynesa z powodu silnego sprzężenia elektron-fonon wynoszą $f_1 f_2 = 1.12$ z SOC i $f_1 f_2 = 1.08$ bez SOC, zatem są dość istotne dla wartości T_c . Przyjmując $\mu^* = 0.1$ otrzymuje się temperaturę krytyczną równą $T_c = 5.43$ K, która jest w dobrej zgodności z eksperymentalną wartością $T_c = 5.12$ K, a trochę większe $\mu^* = 0.115$ odtwarza ją dokładnie. Poprzez podbicie λ , SOC wyraźnie zwiększa T_c , ponieważ bez jego uwzględnienia $T_c = 4.57$ K.

Warto tu podkreślić, że przy wartości $\lambda = 1.25$ można się było spodziewać wyższej temperatury krytycznej, a znaleziona wartość T_c wynika z bardzo niskiej częstości logarytmicznej $\langle\omega_{\text{ln}}^{\alpha^2 F}\rangle = 52$ K. Odnosząc się natomiast do oszacowań literaturowych $\lambda = 0.77$, przeprowadzonych na podstawie wzoru McMillana i eksperymentalnej wartości temperatury Debye'a i T_c , wartość ta jest mocno niedoszacowana,

ponieważ wzór McMillana jest bardzo niedokładny w przypadku ScAu₂Al. Jest to konsekwencją szczególnej postaci funkcji spektralnej $\alpha^2 F(\omega)$, która daje wysoką wartość λ przy niskiej $\langle \omega_{\text{ln}}^{\alpha^2 F} \rangle$, znacząco niższej niż temperatura Debye'a postulowana na podstawie eksperymentu (180 K), i widma fononowego zupełnie odbiegającego od modelu Debye'a.

Tabela 7.3: Średnia logarytmiczna częstość $\langle \omega_{\text{ln}} \rangle$ obliczona z funkcji Eliashberga $\alpha^2 F(\omega)$ i z fononowej gęstości stanów $F(\omega)$, stała sprzężenia elektron-fonon λ , temperatura krytyczna T_c ze wzoru Allena-Dynesa z $\mu^* = 0.1$, oraz parametr Sommerfelda γ renormalizowana przez λ z obliczeń oddziaływania elektron-fonon, $\gamma = \gamma_{\text{pasm}}(1 + \lambda)$.

	$\langle \omega_{\text{ln}}^{\alpha^2 F} \rangle$ (THz)	$\langle \omega_{\text{ln}}^F \rangle$ (THz)	λ	T_c (K)	γ ($\frac{\text{mJ}}{\text{mol K}^2}$)
z SOC	1.077	1.450	1.253	5.43	10.68
bez SOC	1.324	1.595	0.974	4.57	9.51

7.7 Nadprzewodnictwo z SCDFT

O rozszerzeniu badań nad ScAu₂Al o obliczenia przy użyciu metody SCDFT [76, 179] zdecydowano z trzech powodów. Po pierwsze, obliczenie temperatury krytycznej w oparciu o formułę Allena-Dynesa zawsze niesie niepewność dotyczącą wartości pseudopotencjału kulombowskiego μ^* , który w tym podejściu jest arbitralnie przyjmowany, zwykle w zakresie 0.10-0.15. Metoda SCDFT pozwala tego uniknąć, ponieważ efekty deparujące oddziaływania elektron-elektron są uwzględnione w cyklu obliczeniowym, a wartość parametru odpychania kulombowskiego jest wyliczana z zasad pierwszych. Tak uzyskany wynik nie zawiera żadnych parametrów dodatkowych, więc jest rzeczywiście wynikiem „z zasad pierwszych”. Po drugie, obliczenia SCDFT pozwalają zbadać efekty anizotropowe i wyznaczyć rozkład przerwy nadprzewodzącej w przestrzeni odwrotnej. Może to być o tyle istotne, że ScAu₂Al jest związkem dwupasmowym, tzn. dwa pasma przecinają poziom Fermiego. Utworzone w ten sposób dwa, duże płyty powierzchni Fermiego (patrz rys. 7.5) stwarzają możliwość, że różne siły oddziaływania elektron-fonon na płatach doprowadzą do powstania dwóch, różnych przerw nadprzewodzących, jak na przykład zaobserwowano w Pb [138, 182]. Nadprzewodnictwo dwuprzzerwowe ostatnio zaobserwowano w pół-Heuslerze LuPdBi [183] na podstawie pomiarów drugiego pola krytycznego i głębokości wnikania. I po trzecie, w badaniach doświadczalnych nad ScAu₂Al [125] zaobserwowano kwadratową zależność oporności od temperatury, $\rho(T) = \rho_0 + AT^2$. Takie zachowanie może być wywołane obecnością ferromagnetycznych fluktuacji spinowych (SF, *spin fluctuations*), które przeciwdziałają nadprzewodnictwu. Uwzględnienie fluktuacji spinowych, jako dodatkowego składnika oddziaływań deparujących (poza odpychaniem kulombowskim), jest możliwe w ramach SCDFT i jest zaimplementowane w pakiecie SCTK [7], dlatego zbadany został ich wpływ na nadprzewodnictwo ScAu₂Al. Wszystkie obliczenia w tym rozdziale uwzględniają sprzężenie spin-orbita, ze względu na bardzo długi czas obliczeń SCDFT nie przeprowadzono obliczeń skalarno-relatywistycznych.

Warto tu również dodać, że zgodnie z naszą najlepszą wiedzą, prezentowane obliczenia są pierwszymi obliczeniami struktury przerwy nadprzewodzącej wśród faz Heuslera za pomocą SCDFE.

7.7.1 Bez uwzględnienia fluktuacji spinowych

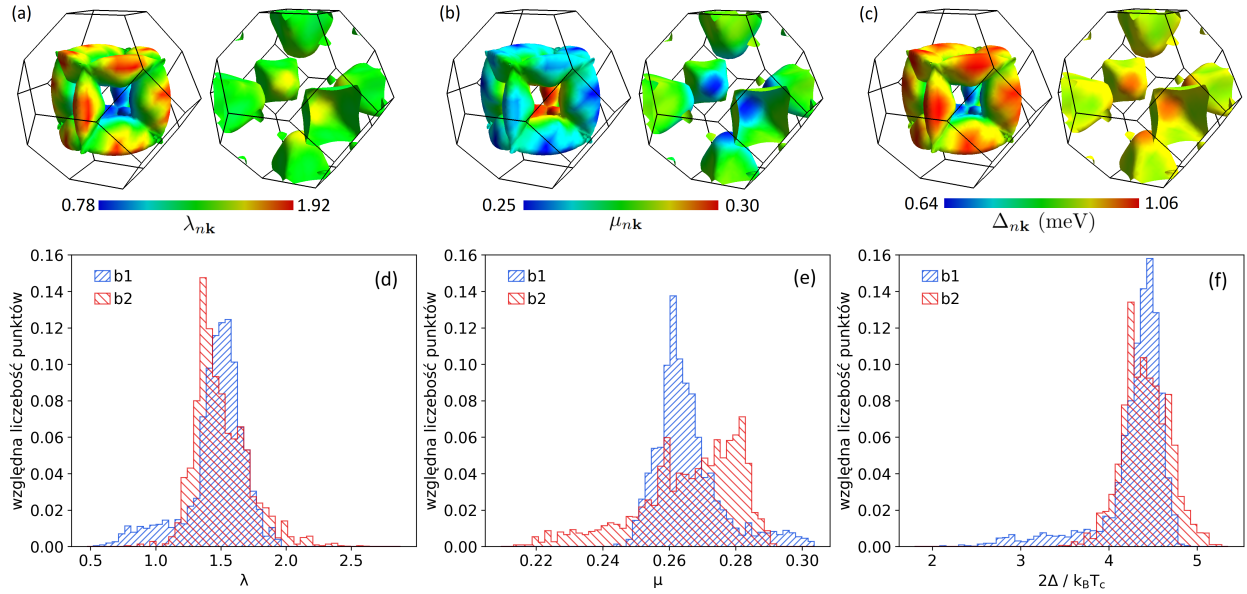
Najpierw zostaną przeanalizowane wyniki obliczeń, w których nie uwzględniono fluktuacji spinowych. Zaczynając od temperatury krytycznej, jej wartość, uzyskana z warunku znikania przerwy nadprzewodzącej (zob. rozdział 4.4), wynosi $T_c = 5.16$ K. Wartość ta pozostaje w doskonałej zgodności z eksperymentem [125] ($T_c = 5.12$ K) i jest większa od wcześniej raportowanej $T_c = 4.4$ K [160, 184]. Potwierdza to, że ScAu₂Al ma najwyższą temperaturę krytyczną spośród znanych, stechiometrycznych związków Heuslera, a niższa wartość we wcześniejszym doniesieniu mogła wynikać, na przykład, z nieporządku w próbce.

Przechodząc do bardziej szczegółowej analizy w przestrzeni odwrotnej, rysunek 7.17 pokazuje przestrzenną zależność i histogramy rozkładów wartości stałej sprzężenia elektron-fonon λ_{nk} , parametru odpychania kulombowskiego μ_{nk} i przerwy nadprzewodzącej Δ_{nk} w $T = 0$ K. Widać umiarkowaną anizotropię i rozrzut wartości, w szczególności dla pierwszego pasma. Stała sprzężenia elektron-fonon osiąga wartości w szerokim przedziale 0.7-2.0, regionom z większą λ_{nk} odpowiada słabsze ekranowane kulombowskie μ_{nk} . W przerwie nadprzewodzącej nie występują punkty czy linie węzłowe z $\Delta_{nk} = 0$, więc posiada ona symetrię typu *s-wave*. Obszary z silniejszym sprzężeniem elektron-fonon odpowiadają tym z większą przerwą nadprzewodzącą oraz są skorelowane z funkcją nestingu na rysunku 7.13. Przerwa nadprzewodząca w okolicy punktu L osiąga średnie wartości i występują w nim małe poszerzenia linii fononowych na rysunku 7.15, zatem osobliwość van Hove'a nie wpływa silnie na nadprzewodnictwo ScAu₂Al. Większość punktów powierzchni Fermiego wykazuje duże wartości przerwy nadprzewodzącej, $4 < 2\Delta/k_B T_c < 5$, znacznie większe od charakterystycznej wartości z teorii BCS $2\Delta/k_B T_c = 3.53$. Potwierdza to zaklasyfikowanie ScAu₂Al jako nadprzewodnika o silnym sprzężeniu elektron-fonon. Ponadto, ScAu₂Al jest nadprzewodnikiem dwuprzerwowym, ponieważ dla obu pasm Δ osiąga znaczne wartości, chociaż obie przerwy mają zbliżone wartości.

Z wielkości zależnych od wektora falowego \mathbf{k} można obliczyć średnie ważone dla każdego pasma:

$$\Delta_n = \frac{\sum_{\mathbf{k}} \Delta_{nk} \delta(E_{\mathbf{k}} - E_F)}{\sum_{\mathbf{k}} \delta(E_{\mathbf{k}} - E_F)}, \quad (7.4)$$

gdzie funkcje $\delta(E_{\mathbf{k}} - E_F)$ (zob. dodatek A) są wyznaczone metodą zimnego rozmycia Marzari-Vanderbilta-DeVita-Payne [50, 185] korzystając z zależnej od \mathbf{k} gęstości stanów na poziomie Fermiego. Średnie globalne są liczone jako średnie ważone wkładem danego pasma do $N(E_F)$. Pierwsze pasmo wnosi około 75% całkowitej $N(E_F)$, więc średnie globalne są zbliżone danym wielkościom dla pierwszego pasma. Stała sprzężenia elektron-fonon i parametr odpychania kulombowskiego są średniowane w taki sam sposób. Wyniki zebrano w tabeli 7.4. Szerokość przerwy nadprzewodzącej, w porównaniu do temperatury krytycznej, potwierdza reżim silnego sprzężenia elektron-fonon, przy czym średnie wartości stosunku $2\Delta/k_B T_c$ dla poszczególnych pasm wynoszą około 4.1 i 4.3. Średnia wartość z obu pasm to 4.14. Średnia stała sprzężenia elektron-fonon jest zbliżona dla obu pasm (ponad 1.3), a średnia globalna wynosi $\bar{\lambda} = 1.364$. Ta wartość jest o 9% większa od $\lambda = 1.25$ uzyskanej z izotropowych funkcji Eliashberga. Różnica wynika z innej numerycznej procedury obliczeń oddziaływania elektron-fonon (metoda tetraedrów a metoda rozmycia) oraz innej siatki punktów



Rysunek 7.17: Przestrzenna zależność: (a) stałej sprzężenia elektron-fonon $\lambda_{n\mathbf{k}}$, parametru odpychania kulombowskiego $\mu_{n\mathbf{k}}$ i (c) przerwy nadprzewodzącej $\Delta_{n\mathbf{k}}$ w $T = 0$ K. (d-f) Histogramy prezentujące rozkład tych wielkości. Wyniki obliczone z SOC i bez FS.

\mathbf{q} (przesunięta a centrowana w Γ) i można ją uznać za niepewność określenia λ w ramach stosowanych metod obliczeniowych. Mimo tego, T_c obliczona z SCDFT jest w bardzo dobrej zgodności z eksperymentalną $T_c = 5.12$ K.

Analizując następnie efekty deparujące, średnia wartość parametru ekranowanego oddziaływania elektron-elektron wynosi $\bar{\mu} = 0.27$. W porównaniu do wartości dla pierwiastków występujących w ScAu₂Al [7], złoto z wypełnioną powłoką d głęboko poniżej E_F posiada mniejsze $\bar{\mu} = 0.14$, aluminium przyjmuje podobną wartość $\bar{\mu} = 0.25$ jak ScAu₂Al, natomiast skand z otwartą powłoką d ma znacznie większe $\bar{\mu} = 0.52$. Przypomnijmy, że μ nie jest tym samym parametrem, co μ^* z wzorów McMillana lub Allena-Dynesa. Parametr μ jest obliczany jako całka po powierzchni Fermiego z jądra $K_{n\mathbf{k}n'\mathbf{k}'}$ danego równaniem 4.84. Parametr μ^* , który występuje w izotropowych równaniach Eliashberga i wyżej wspomnianych, półempirycznych wzorach na T_c , uwzględnia, w sposób przybliżony, opóźniony (retardowany) charakter oddziaływania elektron-fonon. Jakościowo mówiąc, w stosunku do ruchu elektronów, sieć krystaliczna, która pośredniczy w tworzeniu par Coopera, odkształca się dość wolno. Z tego względu ekranowane oddziaływanie kulombowskie podlega renormalizacji, wynikającej z różnych skal energii fononów i elektronów. Efekt ten jest automatycznie brany pod uwagę w rozwiązaniach równań SCDFT, ponieważ pełna zależność częstotliwościowa oddziaływania elektron-fonon jak i pełna postać potencjału kulombowskiego wchodzi do cyklu obliczeń poprzez odpowiednie jądra oddziaływań. W wersji przybliżonej, parametr μ^* jest związany z μ poprzez równanie 4.57 [60, 75, 186, 187], które tutaj powtórzymy dla wygody:

$$\mu^* = \frac{\mu}{1 + \mu \ln(E_{el}/E_{ph})}. \quad (7.5)$$

Aby sprawdzić jakiemu μ^* odpowiada wyznaczone średnie μ , skorzystamy z powyższego wzoru. Przyjmując za charakterystyczne skale energii szerokość pasm elektronowych, równą 10 eV^2 i szerokość zakresu widma fononowego 7.5 THz (31 meV), otrzymuje się $\mu^* = 0.105$. Jeśli za parametr skali energii fononowej przyjmujemy eksperymentalną temperaturę Debye'a $\Theta_D = 180 \text{ K}$, to $\mu^* = 0.092$. Obie wartości są bliskie typowej $\mu^* = 0.1$, więc od strony oddziaływań kulombowskich ScAu₂Al zachowuje się jak typowy, nieskorelowany metal.

Rysunek 7.18(a) przedstawia obliczoną gęstość stanów kwazicząstek w niezerowych temperaturach, która może posłużyć do bezpośredniego porównania obliczeń przerwy nadprzewodzącej z eksperymentem przewodnictwa w złączu tunelowym. Widać, że duży rozkład wartości przerwy nadprzewodzącej powoduje, że krzywa gęstości stanów kwazicząstek nie ma typowego kształtu pojedynczego maksimum z opadającym zboczem, bo zawiera dodatkowy garb blisko przerwy i drugie mniejsze maksimum. W panelu 7.18(b) pokazano temperaturową zależność średniej wartości przerwy nadprzewodzącej dla pasm b1 i b2, obliczonych z SOC. Przerwy dopasowano do równania:

$$\Delta(T) = \Delta(0) \sqrt{1 - \left(\frac{T}{T_c}\right)^n}, \quad (7.6)$$

gdzie w teorii BCS $n \simeq 3.0$ [188]. W przypadku ScAu₂Al, znajduje się mniejszą eksponentę $n \simeq 2.5$ z fluktuacjami spinowymi (FS) i $n \simeq 2.6$ bez FS.

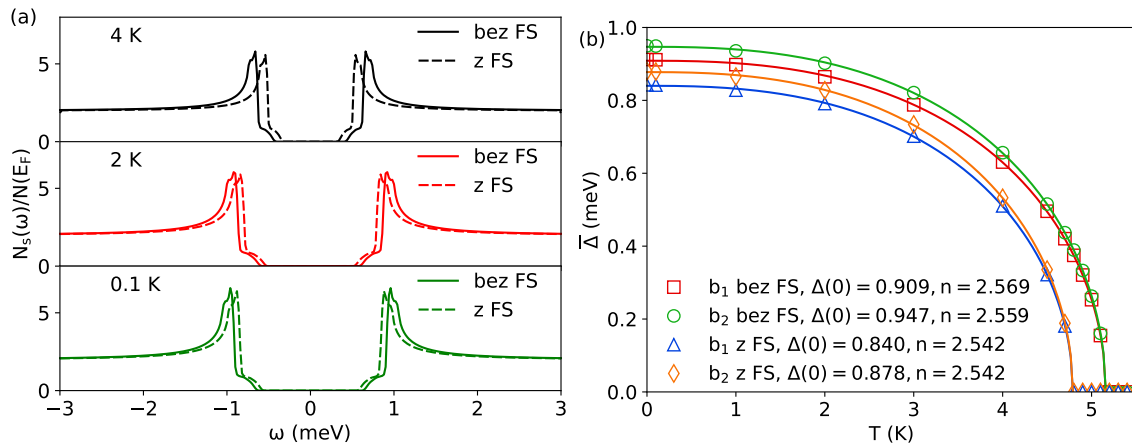
Tabela 7.4: Wyniki obliczeń SCDFT dla ScAu₂Al w formie średnich po płatach powierzchni Fermiego i średnich globalnych (zob. tekst): parametr odpychania kulombowskiego μ , przerwa nadprzewodząca Δ , stała sprzężenia elektron-fonon λ i temperatura krytyczna T_c .

	$\bar{\mu}_{b1}$	$\bar{\mu}_{b2}$	$\bar{\mu}$	$\bar{\Delta}_{b1}$ (meV)	$\bar{\Delta}_{b2}$ (meV)	$\bar{\Delta}$ (meV)	$\frac{2\bar{\Delta}_{b1}}{k_B T_c}$	$\frac{2\bar{\Delta}_{b2}}{k_B T_c}$	$\frac{2\bar{\Delta}}{k_B T_c}$	$\bar{\lambda}_{b1}$	$\bar{\lambda}_{b2}$	$\bar{\lambda}$	T_c (K)
bez FS	0.270	0.273	0.271	0.910	0.950	0.921	4.093	4.273	4.138	1.355	1.387	1.364	5.16
z FS	0.297	0.298	0.297	0.841	0.88	0.854	4.075	4.264	4.119	1.355	1.387	1.364	4.79

7.7.2 Wpływ fluktuacji spinowych

Przeprowadzimy teraz analizę wyników obliczeń SCDFT, uwzględniających ferromagnetyczne FS jako dodatkowy czynnik utrudniający powstawanie par Coopera. Rysunek 7.19 przedstawia parametr odpychania μ , zawierający teraz całki z jąder oddziaływania kulombowskiego oraz czynnik fluktuacji spinowych [7], i przerwę nadprzewodzącą Δ . FS nie mają wpływu na stałą sprzężenia elektron-fonon, dlatego nie powtórzono jej po rysunku 7.17. Fluktuacje spinowe powodują oczywiście zwiększenie efektywnego parametru odpychania kulombowskiego μ . Histogram jego rozkładu dla obu pasm staje się bimodalny, natomiast średnie wartości $\bar{\mu}_b$ dla obu pasm pozostają praktycznie równe. Wzrost w stosunku do przypadku bez SF, wynosi około 10%, co dla globalnej średniej daje $\bar{\mu} = 0.30$. W konsekwencji, po uwzględnieniu fluktuacji temperatura krytyczna maleje – z 5.16 K do 4.79 K , zatem fluktuacje spinowe występują w ScAu₂Al, ale są słabe. Obliczona wartość T_c jest teraz nieco poniżej wartości eksperymentalnej 5.12 K , ale wciąż zgodność jest

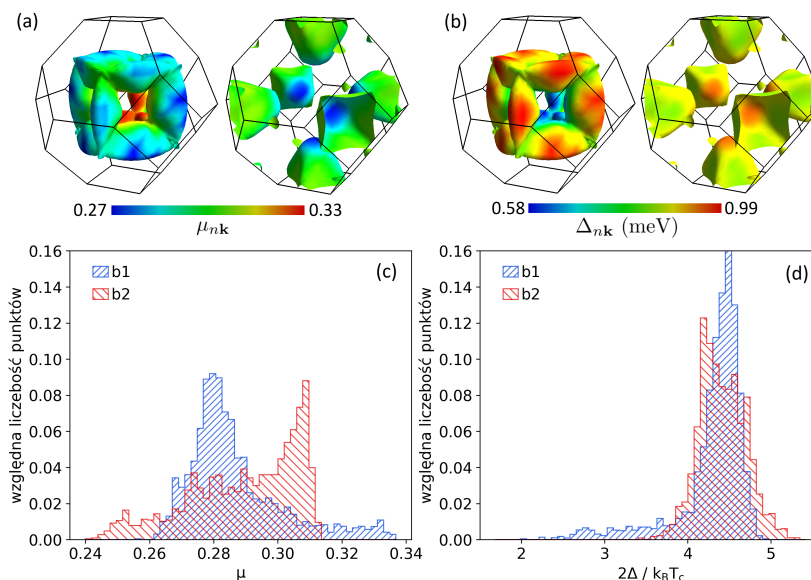
²Czyli energię Fermiego, przy wzięciu za zero energii dno pasm



Rysunek 7.18: (a) Gęstość stanów nadprzewodzących kwazicząstek w ScAu₂Al i (b) temperaturowa zależność średniej wartości przerwy nadprzewodzącej. Linie ciągłe obliczono dopasowując formułę 7.6

dobra. Ponadto, obliczona wartość $T_c = 4.79$ K, którą należy uznać za końcowy wynik, jest dalej powyżej wcześniej opublikowanego doniesienia o $T_c = 4.4$ K [160]. Można zatem wnioskować, że jako „prawidłową” wartość temperatury krytycznej w stechiometrycznym ScAu₂Al należy uznać 5.12 K z pracy [125].

Warto tu przypomnieć, że w metalicznym skandzie występują silne fluktuacje spinowe, dające $\bar{\mu} = 0.98$ [7], które czynią go nienadprzewodzącym. W ScAu₂Al efekt jest znacznie słabszy i zmniejsza T_c i $\bar{\Delta}$ o około 7%, pomimo że skand daje 50% wkład do całkowitej gęstości stanów na poziomie Fermiego. Natomiast stosunek $\frac{2\bar{\Delta}}{k_B T_c}$ pozostaje w przybliżeniu bez zmian.



Rysunek 7.19: Przestrzenna zależność: (a) parametru odpychania kulombowskiego μ_{nk} i (b) przerwy nadprzewodzącej Δ_{nk} w $T = 0$ K. (c-d) Histogramy prezentujące rozkład tych wielkości. Wyniki obliczone z SOC i z FS.

7.8 Podsumowanie

W rozdziale tym przedstawiono i przeanalizowano wyniki obliczeń struktury elektronowej, fononowej, oddziaływania elektron-fonon i przerwy nadprzewodzącej w ScAu₂Al. Sprzężenie spin-orbita okazało się mieć istotny wpływ na pasma elektronowe w pobliżu energii Fermiego przez zniesienie degeneracji i odsunięcie ich od E_F . W układzie tym w przybliżeniu 50% całkowitej gęstości stanów na poziomie Fermiego, $N(E_F)$, pochodzi od stanów Sc-3*d*, 30% od Al-3*p*, a pozostały wkład stanowią stany Au-5*d* i Au-6*s*. W strukturze fononowej materiału możemy wyróżnić niskoczęstościową grupę modów złota, oddzieloną szeroką przerwą od wyższych gałęzi fononowych. W rejonie modów optycznych, drgania cięższego skandu mają wyższe częstotliwości niż drgania aluminium z powodu silniejszego wiązania skandu w strukturze. Silnie zmiękczone mody akustyczne na odcinku Γ -X mają decydujący wpływ na dużą wartość stałej sprzężenia elektron-fonon. Sprzężenie spin-orbita dodatkowo pogłębia to zmiękczenie, dając $\lambda \sim 1.3$. Przyczyną zmiękczenia jest nesting powierzchni Fermiego, której geometria sprzyja nadprzewodnictwu. Obliczona temperatura krytyczna ze wzoru Allena-Dynesa i izotropowych funkcji Eliashberga wynosi $T_c = 5.43$ K dla $\mu^* = 0.10$, wartość eksperymentalną odzyskujemy dla $\mu^* = 0.115$. Obliczenia przeprowadzone przy użyciu bez-parametrowej teorii funkcjonału gęstości dla nadprzewodnictwa (SCDFT) ujawniają umiarkowaną anizotropię oddziaływania elektron-fonon. Wyznaczona $T_c = 5.16$ K jest praktycznie równa eksperymentalnej przy pominięciu fluktuacji spinowych. Dzięki istnieniu dwóch pasm przecinających poziom Fermiego, w materiale powstają dwie przerwy nadprzewodzące, mające jednak podobne, średnie szerokości i charakteryzujące się umiarkowaną anizotropią. Wyznaczone widmo wzbudzeń kwazicząstkowych ma jednakże strukturę odbiegającą od typowego, pojedynczego maksimum dla modelowych układów z pojedynczą przerwą typu *s*. Duży stosunek średniej szerokości przerwy do temperatury krytycznej $\frac{2\bar{\Delta}}{k_B T_c} = 4.14$, znacząco powyżej słabo-sprzężonego wyniku z teorii BCS (3.53) potwierdza silnie sprzężony charakter nadprzewodnictwa w ScAu₂Al. Uwzględnienie fluktuacji spinowych podbija parametr odpychania kulombowskiego μ o około 10%, zmniejszając T_c do 4.79 K. Pokazuje to, że słabe fluktuacje występują w ScAu₂Al, ale ich wpływ na nadprzewodnictwo jest niewielki.

Rozdział 8

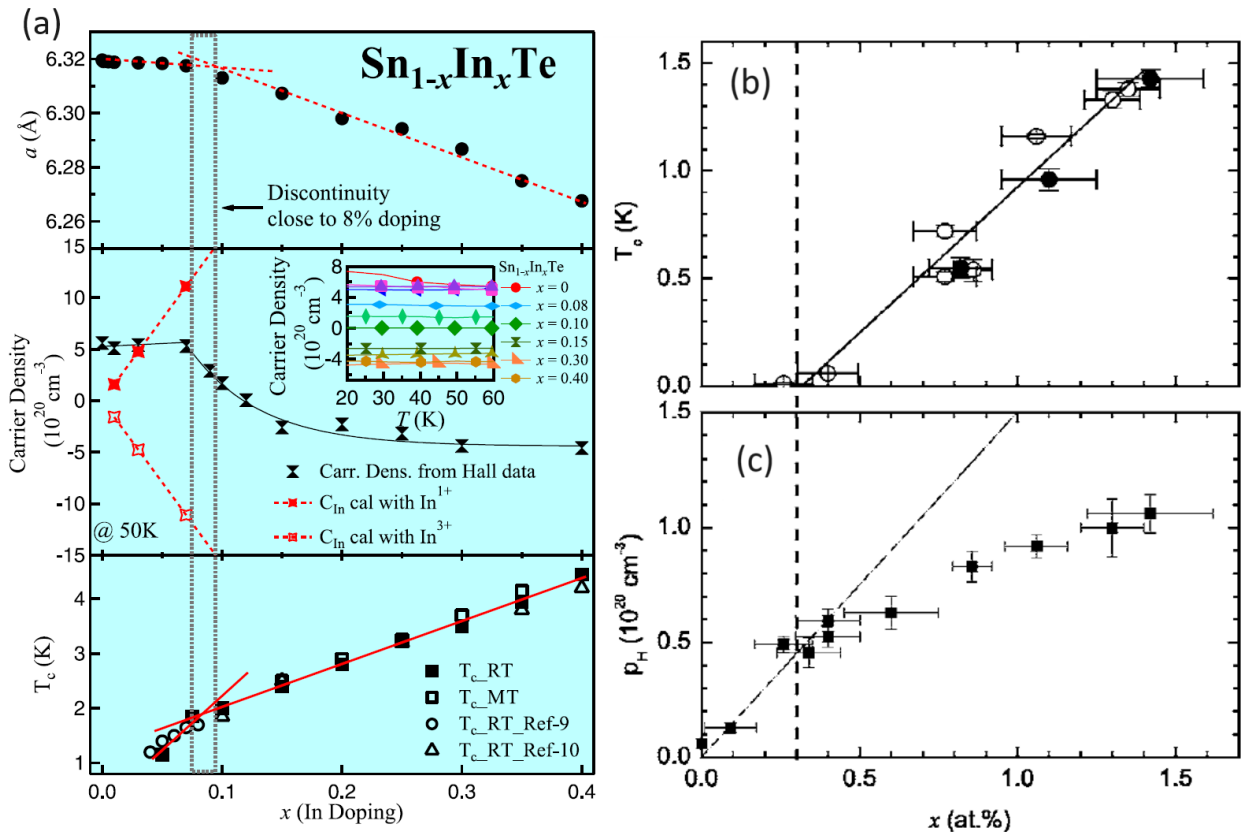
Rezonansowo domieszkowane $\text{Pb}_{1-x}\text{Tl}_x\text{Te}$ i $\text{Sn}_{1-x}\text{In}_x\text{Te}$

Ostatni rozdział niniejszej rozprawy poświęcono badaniom dwóch związków, które znacząco różnią się od wcześniej omawianych stopów Heuslera. Są to półprzewodniki PbTe i SnTe, w których stan nadprzewodzący pojawia się na skutek domieszkowania atomami talu (PbTe) i indu (SnTe). Oba wyjściowe materiały są półprzewodnikami z wąską przerwą pasmową, które słyną z dużej wydajności termoelektrycznej [189, 190]. Możliwość ich praktycznego zastosowania w generatorach termoelektrycznych spowodowała, że materiały te były i są bardzo intensywnie badane już od ponad 50 lat [191, 192].

Ponadto okazuje się, że w PbTe domieszkowanym talem (Tl podstawiony w miejsce Pb jest domieszką dziurową) indukuje się tzw. stan rezonansowy, który bardzo mocno wpływa na własności materiału. W $\text{Pb}_{1-x}\text{Tl}_x\text{Te}$ pojawia się nadprzewodnictwo powyżej krytycznej koncentracji talu $x_c = 0.3\%$ [193, 194] i jednocześnie domieszkowanie talem znacznie poprawia własności termoelektryczne materiału m.in. poprzez ponad dwukrotny wzrost termosiły w temperaturze pokojowej [195]. Czysty PbTe, jako półprzewodnik, nie nadprzewodzi, ale również nadprzewodnictwa nie wykazuje PbTe zawierający naturalnie formujące się wankanse na podsieci Pb, bądź inne niż Tl elektrycznie aktywne domieszki, wprowadzające swobodne nośniki ładunku. Dla koncentracji Tl około 1.4% uzyskuje się temperaturę krytyczną $T_c \approx 1.5$ K [196], znacznie wyższą od uzyskiwanych w innych domieszkowanych półprzewodnikach [197]. W kontekście nadprzewodnictwa najbardziej zaskakującą jest wyjątkowo mała gęstość stanów elektronowych na poziomie Fermiego (rzędu 0.1 eV^{-1} , znacznie mniej niż w typowym metalu) oraz koncentracja nośników $n_h \sim 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, przy których nie spodziewamy się uzyskania T_c na poziomie 1-2 K [197]. Zależność temperatury krytycznej $\text{Sn}_{1-x}\text{In}_x\text{Te}$ i $\text{Pb}_{1-x}\text{Tl}_x\text{Te}$ od koncentracji nośników według danych eksperymentalnych przedstawiono na rys. 8.1, a rys. 8.2 porównuje ich T_c z innymi nadprzewodnikami o niskiej koncentracji nośników.

Jak wspomniano, tal w $\text{Pb}_{1-x}\text{Tl}_x\text{Te}$ jest domieszką rezonansową, która w szczególny sposób modyfikuje strukturę elektronową i własności transportowe przez tworzenie poziomów rezonansowych blisko E_F [193, 195, 198, 199]. Zostaną one pokrótce omówione w następnym podrozdziale. Warto podkreślić, że do dzisiaj nie ma spójnego teoretycznego wyjaśnienia jednoczesnej poprawy własności termoelektrycznych i występowania nadprzewodnictwa w $\text{Pb}_{1-x}\text{Tl}_x\text{Te}$. Wiele badań sugeruje egzotyczny charakter nadprzewodnictwa spowodowany parowaniem przez fluktuacje ładunku $2e$ na talu, między stanami Tl^+ a

Tl^{3+} [200–203], opisywany w szczególności w modelu Hubbarda z ujemnym U [200, 204]. Wymaga to występowania mieszanej walencyjności na atomach talu. Mechanizm pominięcia stanu talu $2+$ jest także sugerowanym wyjaśnieniem ładunkowego efektu Kondo, objawiającego się minimum oporności elektrycznej w temperaturze Kondo $T_K \approx 6$ K [196, 205]. Kontrdomieszkowanie talu przez dodanie elektronów od domieszki indu powoduje stłumienie nadprzewodnictwa i efektu Kondo przy tej samej koncentracji indu [206], co sugeruje wspólną genezę tych zjawisk. Dodatkowe elektrony promują stan Tl^+ przez co zostaje zniesiona degeneracja ze stanem Tl^{3+} . Jednakże, dyskutowany m.in. w pracy [202] model mieszanej walencyjności zupełnie pomija istnienie stanu rezonansowego na tomach Tl w PbTe (przyjmuje się, że domieszka Tl jest domieszką typu 'sztywnego pasma', nie zmieniającą struktury pasmowej PbTe, tylko przesuwającą poziom Fermiego, co jest sprzeczne z wynikami obliczeń struktury elektronowej) i nie wyjaśnia modyfikacji własności termoelektrycznych materiału, dobrze udokumentowanych doświadczalnie [195, 198] i wyjaśnionych przy użyciu obliczeń pasmowych, pokazujących istnienie stanu rezonansowego [199, 207].

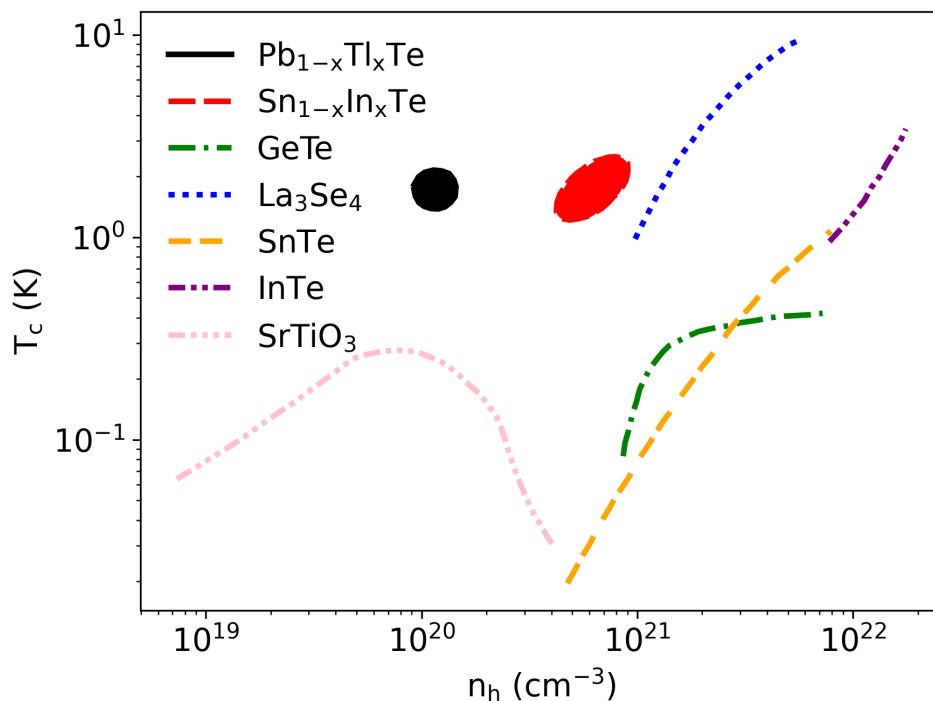


Rysunek 8.1: Przegląd wyników eksperymentalnych: (a) Stała sieci, koncentracja nośników i temperatura krytyczna $\text{Sn}_{1-x}\text{In}_x\text{Te}$ oraz (b) temperatura krytyczna i (c) koncentracja nośników $\text{Pb}_{1-x}\text{Tl}_x\text{Te}$.

Rysunek (a) pochodzi z pracy [208]. Reprinted figure with permission from Haldolaarachchige et al., *Physical Review B* 93, 024520 (2016). Copyright 2016 by the American Physical Society.

Rysunek (b) pochodzi z pracy [196]. Reprinted figure with permission from Y. Matsushita et al., *Physical Review B* 74, 134512 (2006). Copyright 2006 by the American Physical Society.

Częściowo podobna sytuacja występuje dla SnTe . Ma on podobną strukturę pasmową do PbTe , jednak w przeciwieństwie do PbTe , SnTe niedomieszkowany innymi pierwiastkami nadprzewodzi w temperaturze poniżej 0.3 K, przy czym jest to związane z obecnością dużej ilości wakansji na cynie: $\text{Sn}_{1-\delta}\text{Te}$, które generują swobodne, dziurowe nośniki prądu, o koncentracjach powyżej 10^{20} cm^{-3} . W przypadku SnTe ind jest domieszką rezonansową i podobnie jak w $\text{Pb}_{1-x}\text{Tl}_x\text{Te}$ powoduje bardzo silne wzmocnienie nadprzewodnictwa w $\text{Sn}_{1-\delta-x}\text{In}_x\text{Te}$. Domieszkowanie indem udaje się aż do $x = 0.4$, a T_c rośnie aż do 4.5 K [208–210], gdy E_F znajduje się głębiej w paśmie walencyjnym. Obserwowane pomijanie stanów walencyjnych 2+ w związkach z indem [201, 211] sugeruje możliwość scenariuszu mieszanej walencyjności także w $\text{Sn}_{1-\delta-x}\text{In}_x\text{Te}$. Ind ma jeden elektron mniej niż cyna, więc można oczekiwać, że będzie domieszkować SnTe dziurowo niezależnie od koncentracji. Powyżej krytycznej wartości $x_c = 0.08$ przestaje to być prawdą i ind zaczyna domieszkować układ elektronowo. Wyraźnie dzieli to diagram fazowy $\text{Sn}_{1-\delta-x}\text{In}_x\text{Te}$ na dwa obszary [208]. W przedziale $x < x_c$ koncentracja nośników $n_h = 5 \times 10^{20}\text{ cm}^{-3}$ i stała sieci $a = 6.32\text{ \AA}$ nie zmieniają się, natomiast dla $x > x_c$, n_h i a maleją. Nadprzewodnictwo zmienia charakter ze słabo sprzężonego dla $x < x_c$ do silnie sprzężonego dla $x > x_c$. Kolejną cechą wyróżniającą $\text{Sn}_{1-\delta}\text{Te}$ są własności izolatora topologicznego, które mogą wpływać na nadprzewodnictwo [212–217]. Analizę własności SnTe i obliczenia jego struktury elektronowej dodatkowo komplikuje obecność ferroelektrycznego przejścia strukturalnego do fazy romboedrycznej [218–222] w temperaturze poniżej ok. 100 K, przy czym temperatura przejścia silnie zależy od koncentracji nośników w układzie.



Rysunek 8.2: Przegląd eksperymentalnych T_c dla wybranych nadprzewodników o niskiej koncentracji nośników. Rysunek zaadaptowano na podstawie pracy [206].

Czy nadprzewodnictwo w $\text{Pb}_{1-x}\text{Tl}_x\text{Te}$ i $\text{Sn}_{1-x}\text{In}_x\text{Te}$ rzeczywiście ma egzotyczny charakter? Czy mechanizm oddziaływania elektron-fonon jest w stanie odtworzyć stosunkowo wysokie T_c w porównaniu do bardzo małej koncentracji nośników? Częściowo argumentów za konwencjonalnym, elektronowo-

	$Sn_{0.98}In_{0.02}Te$	$Sn_{0.98}In_{0.05}Te$	$Sn_{0.98}In_{0.07}Te$	$Pb_{0.989}Tl_{0.011}Te$	$Pb_{0.986}Tl_{0.014}Te$
T_c (K)	0.67	1.34	1.73	1.16	1.38
γ (mJ/mol K ²)	0.55	0.84	0.65	0.50	0.78
θ_D (K)	173	171	172	168	168
λ_{T_c} ($\mu^* = 0.1$)	0.41	0.47	0.50	0.46	0.48
$\Delta/\gamma T_c$	1.01	1.42	1.40	1.21	1.58

Tabela 8.1: Wybrane wielkości charakteryzujące nadprzewodnictwo w $Sn_{1-x}In_xTe$ [218] i $Pb_{1-x}Tl_xTe$ [196].

fononowym charakterem nadprzewodnictwa w $Sn_{1-x}In_xTe$ dostarczyła praca Nomoto et al. [223], w której symulowano domieszkowany związek, modyfikując liczbę elektronów metodą *jellium*¹. Przeprowadzone tam obliczenia SCDFT wykazały symetrię przerwy typu *s-wave* z niewielką anizotropią, pomimo silnego zmiękczenia modów optycznych w Γ wraz ze zwiększonym poszerzeniem linii, które często wspierają anizotropijną przerwę typu *p-wave*. O ile symulowany $Sn_{1-x}In_xTe$ bez SOC wykazał bardzo małą stałą sprzężenia elektron-fonon $\lambda = 0.3$, to uwzględnienie SOC znacznie ją zwiększyło (o 20%, do $\lambda = 0.36$) i pozwoliło uzyskać T_c jakościowo zgodną z eksperymentem². Jednakże należy podkreślić, że obliczenia Nomoto et al. [223] wykonano nie uwzględniając rzeczywistej struktury elektronowej i fononowej SnTe domieszkowanego Indem, ale symulując je poprzez sztywne przesuwanie poziomu Fermiego, do czego w praktyce prowadzi metoda *jellium*. Nie uwzględnia to w szczególności powstawania stanu rezonansowego, więc dla niskich koncentracji In obliczenia te nie symulują rzeczywistego materiału, a symulacja domieszkowania przez wprowadzenie ładunku dodatniego raczej nie jest w stanie uchwycić natury oddziaływania elektron-fonon w $Sn_{1-x}In_xTe$ dla x rzędu kilku procent, gdzie obecność stanu rezonansowego ma zasadniczy wpływ na własności elektronowe materiału, co demonstrowano wielokrotnie w badaniach własności transportowych (oporność w niskich temperaturach czy termosila) [190, 218, 224]. Wybrane wielkości eksperymentalne charakteryzujące nadprzewodnictwo $Sn_{1-x}In_xTe$ i $Pb_{1-x}Tl_xTe$ zebrano w tab. 8.1.

Dlatego wykonanie obliczeń oddziaływania elektron-fonon z bezpośrednim uwzględnieniem obecności atomów indu jest konieczne i powinno wnieść ważny wkład do zrozumienia nadprzewodnictwa w $Sn_{1-x}In_xTe$. Należy tu podkreślić, że przeprowadzenie tych obliczeń w nieuporządkowanym związku jest bardzo skomplikowane i niezwykle czasochłonne z powodu konieczności użycia dużych superkomórek, przy pomocy których można będzie zasymulować układ SnTe z kilkuprocentowym podstawieniem atomów Sn przez In. Alternatywnie, można zastosować wspomniane w rozdziale 4.2 przybliżenie RMTA w połączeniu z metodą KKR-CPA, które pozwoli oszacować elektronowy wkład do stałej sprzężenia elektron-fonon domieszkowanego związku. Należy jednak pamiętać tutaj, że metoda RMTA dla związków z pierwiastkami bloku p zwykle niedoszacowuje stałą sprzężenia [71, 73]. Część fononową wkładu do λ można z kolei wyznaczyć w czysto fononowych obliczeniach i możliwie małej superkomórce, a następnie przyjąć ją jaką stałą dla różnych koncentracji indu. Podstawienie 1 atomu indu w miejsce cyny w superkomórce 2x2x2 (64-atomowej) będzie stanowić symulację struktury z koncentracją $x = 1/32 \approx 3.1\%$. Analogicznie

¹Dodatni ładunek jednorodnie rozmieszczony w tle symuluje domieszkowanie dziurowe.

²W formule McMillana T_c silnie zależy od λ w reżimie słabego sprzężenia.

można zbadać $\text{Pb}_{1-x}\text{Tl}_x\text{Te}$, chociaż wyniki badań nadprzewodnictwa są znane dla koncentracji talu tylko do około 1.5%, więc obliczenia przeprowadzone w 64-atomowej superkomórce będą gorszym odzwierciedleniem rzeczywistości dla układu o niższej koncentracji Tl. Wyznaczenie siły sprzężenia elektron-fonon w obu tych związkach oraz wynikającej z niej temperatury krytycznej stanowiło cel badań podjętych w tej części rozprawy, aby możliwe było stwierdzenie czy stan rezonansowy, indukujący się na atomach Tl w PbTe i In w SnTe powoduje wzmocnienie siły sprzężenia elektron-fonon, dzięki czemu oddziaływanie elektron-fonon może być źródłem nadprzewodnictwa w tych materiałach. Przy czym, ze względu na bardzo skomplikowany i czasochłonny charakter obliczeń w większym stopniu skupiono się na układzie SnTe , więc w dalszej części więcej uwagi poświęcono temu materiałowi.

8.1 Domieszki rezonansowe

W modelu wodoropodobnym domieszek, w domieszkowanych półprzewodnikach typowe stany atomów domieszek lokują się w przerwie energetycznej. Domieszki typu n tworzą poziomy donorowe poniżej pasma przewodnictwa, z których mogą zostać wzbudzone elektrony dzięki energii termicznej. Z kolei domieszki typu p tworzą poziomy akceptorowe powyżej pasma walencyjnego, które mogą przyjąć wzbudzone elektrony, przez co w paśmie walencyjnym powstaną swobodne dziury. W takim modelowym ujęciu, stany domieszek rezonansowych znajdują się wewnątrz pasm blisko ich krawędzi i oddziałują ze stanami elektronowymi materiału macierzystego [198].

Teoretyczny opis domieszek rezonansowych był dyskutowany przez Daniela i Friedela [225]. Hamiltonianowi układu bez domieszek \hat{H}_0 odpowiada równanie własne:

$$\hat{H}_0 |\mathbf{k}\rangle = E_{\mathbf{k}} |\mathbf{k}\rangle, \quad (8.1)$$

gdzie $|\mathbf{k}\rangle$ przypominają fale płaskie. W pobliżu atomu domieszki pojawia się lokalne zaburzenie V potencjału. Następnie można rozważyć stany atomowe $|O\rangle$ niezaburzonej domieszki:

$$\hat{H}_0 |O\rangle = E_0 |O\rangle. \quad (8.2)$$

Pełen hamiltonian układu uwzględnia interakcje pakietów falowych $|\mathbf{k}\rangle$ i stanów domieszki:

$$(\hat{H}_0 + V) |\psi\rangle = E |\psi\rangle, \quad (8.3)$$

$$|\psi\rangle = c |O\rangle + \int_{BZ} a(\mathbf{k}) |\mathbf{k}\rangle d^3\mathbf{k}. \quad (8.4)$$

Wkład domieszki do $|\psi\rangle$ jest określony przez:

$$|c^2| = \frac{|\langle O|V|\mathbf{k}\rangle|^2}{(E - E_0 - \Delta)^2 + \left(\frac{\Gamma}{2}\right)^2}, \quad (8.5)$$

gdzie Δ jest całką po powierzchni Fermiego z $|\langle O|V|\mathbf{k}\rangle|^2$, a Γ jest szerokością połówką lorencjanu opisującego podbicie gęstości stanów materiału macierzystego $g(E)$:

$$\Gamma = 2\pi \overline{|\langle O|V|\mathbf{k}\rangle|^2} g(E). \quad (8.6)$$

Stan $|\psi\rangle$ jest przestrzennie skupiony na atomach domieszki, dlatego powstaje problem z opisem układu, ponieważ w danej konfiguracji nie mogą istnieć stany atomowe i zdelokalizowane w tej samej energii [226]. Można go poprawić przez wprowadzenie wielkości zwanej opóźnieniem czasowym Wignera [227]:

$$\tau_W = 2\hbar \frac{\partial \delta_O(E)}{\partial E}, \quad (8.7)$$

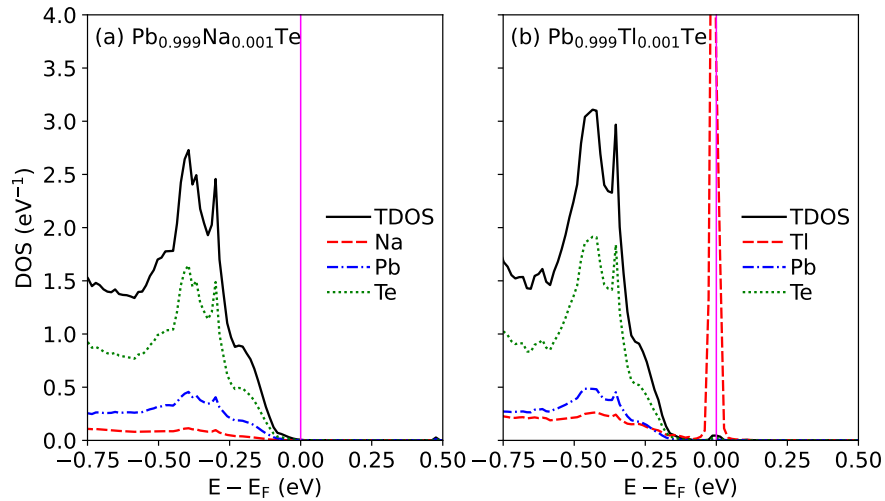
w którym funkcja falowa elektronu podczas rozpraszania na domieszce podlega zmiany fazy $\delta_O(E)$, gdzie O jest indeksem orbitalnego momentu pędu. Rozpraszanie rezonansowe następuje, gdy faza zmienia się od 0 do π w przedziale energii Γ . Funkcja $\delta_O(E)$ zmienia się gwałtownie w pobliżu energii rezonansowej E_D , dlatego czas spędzony przy centrum rezonansowym jest duży. W granicznych przypadkach dla zlokalizowanego elektronu $\tau_W \rightarrow \infty$, a dla swobodnego elektronu $\tau_W \rightarrow 0$. Intuicyjnie elektron spędza czas τ_W w pobliżu domieszki rezonansowej, a do momentu kolejnego rozproszenia rezonansowego może przemieszczać się w kryształach i uczestniczyć w przewodnictwie prądu. W dodatku zwiększa się gęstość stanów w pobliżu E_D wraz ze wzrostem τ_W . Powyższy opis zmienia się, gdy koncentracja domieszek rezonansowych jest duża. Wtedy pojawia się oddziaływanie licznych sąsiednich stanów $|\psi\rangle$ i mogą tworzyć się pasma domieszkowe.

W świetle obliczeń pasmowych, domieszkę rezonansową od nierezonansowej odróżnia między innymi parcjalna gęstość stanów, charakteryzująca atomy domieszki, w szczególności dla bardzo małych koncentracji domieszek. Na rysunku 8.3 zestawiono gęstość stanów dla PbTe z 0.1% domieszki Tl oraz Na . Rezonansowa domieszka Tl charakteryzuje się powstaniem wąskiego i wysokiego pików w parcjalnej gęstości stanów i to na orbitalach 6s, które zwykle są najbardziej rozmytymi stanami elektronowymi w kryształach. Taki stan rezonansowy, przy wzroście koncentracji domieszki, będzie mocno zaburzał strukturę pasmową domieszkowanego materiału, w szczególności podnosząc gęstość stanów, jak będzie przedstawione w dalszej części. W przeciwieństwie do Tl , nierezonansowa domieszka Na ma niedużą i płaską parcjalną gęstość stanów, podążającą kształtem do parcjalnej gęstości stanów atomów Pb , zatem poza przesunięciem energii Fermiego, ze względu na posiadanie 1 elektronu walencyjnego mniej, nie będzie wpływać na strukturę elektronową materiału.

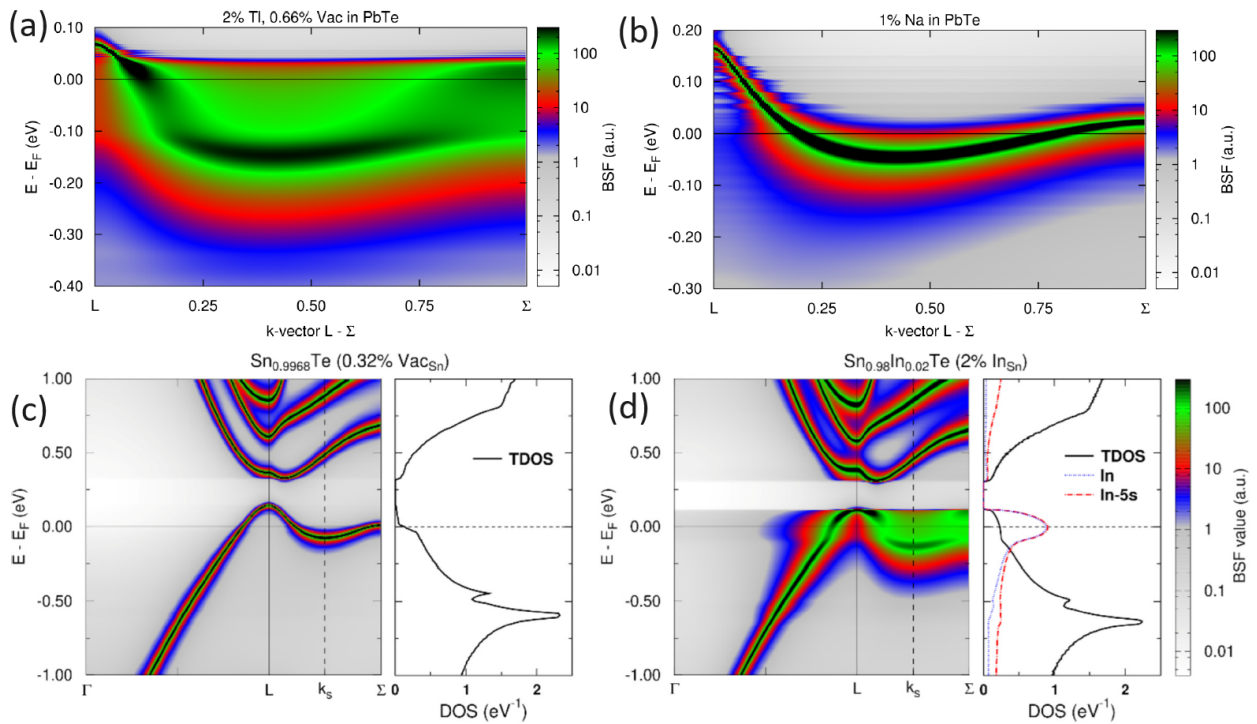
Modyfikacje struktury pasmowej przez domieszki rezonansowe dobrze przedstawia funkcja spektralna Blocha $A^B(\mathbf{k}, E)$, która jest związana z uśrednioną funkcją Greena elektronu [228–230] i można ją interpretować jako gęstość stanów zależną od wektora falowego:

$$n(E) = \frac{1}{\Omega_{BZ}} \int_{BZ} A^B(\mathbf{k}, E) d^3\mathbf{k}. \quad (8.8)$$

W układzie uporządkowanym dla danego wektora \mathbf{k} $A^B(\mathbf{k}, E)$ przyjmuje postać delty Diraca $\delta(E - E_{\nu\mathbf{k}})$. Dla zbioru \mathbf{k} wzdłuż ścieżki w przestrzeni odwrotnej funkcja spektralna wskazuje pozycje pasma $E_{\nu}(\mathbf{k})$. Natomiast w układzie nieuporządkowanym występuje rozpraszanie elektronów i nie daje się już precyzyjnie zdefiniować pasm z powodu rozmycia funkcji spektralnej, które jest odwrotnie proporcjonalne do średniego czasu życia elektronu. Rysunki 8.4(a-b) przedstawiają $A^B(\mathbf{k}, E)$ obliczoną dla $\text{Pb}_{0.98}\text{Tl}_{0.02}\text{Te}_{0.9934}$ i $\text{Pb}_{0.99}\text{Na}_{0.01}\text{Te}$. Tal będący domieszką rezonansową powoduje silne rozpraszanie elektronów, dlatego $A^B(\mathbf{k}, E)$ $\text{Pb}_{0.98}\text{Tl}_{0.02}\text{Te}_{0.9934}$ jest znacznie bardziej rozmyta w porównaniu do $\text{Pb}_{0.99}\text{Na}_{0.01}\text{Te}$. Podobnie na rys. 8.4(d) widać, że ind jako domieszka rezonansowa w SnTe wyraźnie rozmywa $A^B(\mathbf{k}, E)$ w przedziale energii, w którym występuje maksimum stanów indu.



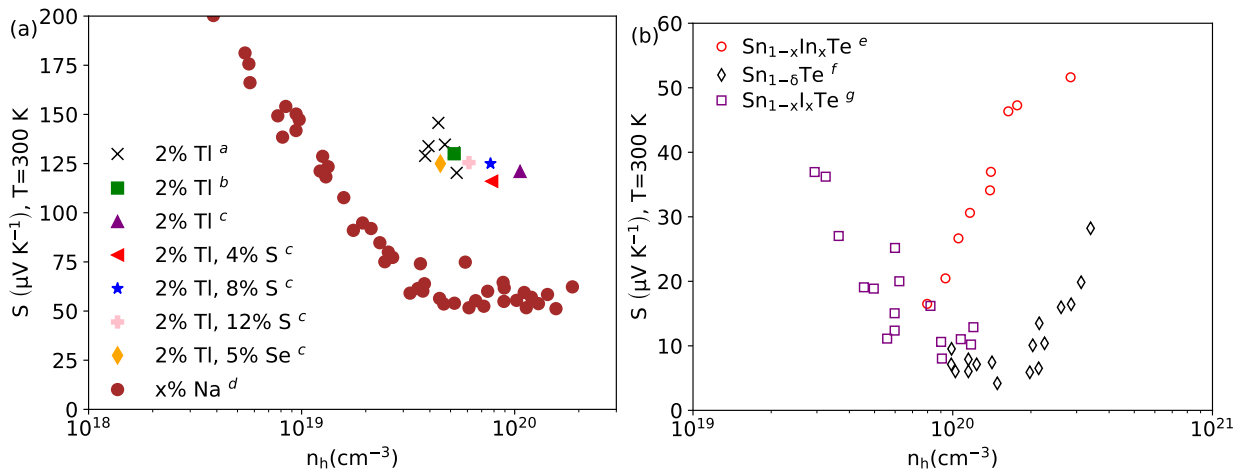
Rysunek 8.3: Elektronowa gęstość stanów w $PbTe$ domieszkowanym (a) 1% Na i (b) 1% Tl. Całkowita gęstość stanów jest podana na formułę chemiczną, ale gęstość stanów domieszki jest przeliczona na atom domieszki (bez pomnożenia przez koncentrację).



Rysunek 8.4: Funkcja spektralna Blocha (a) $Pb_{0.98}Tl_{0.02}Te_{0.9934}$, (b) $Pb_{0.99}Na_{0.01}Te$, (c) $Sn_{0.9968}Te$ i (d) $Sn_{0.98}In_{0.02}Te$. W panelach (c) i (d) całkowita gęstość stanów jest podana na formułę chemiczną, ale gęstość stanów domieszki jest przeliczona na atom domieszki (bez pomnożenia przez koncentrację). Rysunki (a-b) na podstawie wyników z pracy [207], a rysunki (c-d) z pracy [218].

W jaki sposób można stwierdzić czy dana domieszka jest rezonansowa na podstawie badań doświadczalnych? Powrót do zainteresowania tematem domieszek rezonansowych w półprzewodnikach w dużej mierze jest zasługą pracy [195] w której pokazano podbicie termosiły $PbTe$ dla wysokich koncentracji no-

śników poprzez rezonansową domieszkę Tl. W temperaturze pokojowej, termosiła PbTe przy koncentracji dziur w okolicy $5 \times 10^{19} - 1 \times 10^{20}$ jest równa około $55 \mu V/K$ dla materiału z konwencjonalnymi domieszkami, w szczególności Na. Natomiast po zdomieszkowaniu Tl, przy tych samych koncentracjach nośników termosiła rośnie do około $120 \mu V/K$. Pokazuje to rysunek 8.5(a). Analogiczny efekt obserwujemy w SnTe domieszkowanym In [190, 224], co pokazuje rysunek 8.5(b). Jest to jeden z możliwych przejawów efektu rezonansu, którego obecność jakościowo można wytłumaczyć podbiciem gęstości stanów wokół E_F . Podbicie to prowadzi do wzrostu masy efektywnej, do której proporcjonalna jest termosiła. Dokładniejsze obliczenia własności transportowych układów z domieszką rezonansową, wykonane przy pomocy formalizmu Kubo-Greenwooda w pracy [207] potwierdziły, że efekt wzrostu termosiły ma swoje źródło w stanie rezonansowym.



Rysunek 8.5: Eksperymentalne wartości współczynnika Seebecka (a) PbTe, w którym Pb jest domieszkowany Tl lub Na oraz (b) SnTe, w którym Sn domieszkowano In, I lub wprowadzono wakansje na niej. W części próbek dodatkowo Te jest podstawiany przez S i Se. Wyraźnie widoczne jest rezonansowe podbicie termosiły w okolicy 10^{20} cm^{-3} przez domieszki Tl i In, w porównaniu z nierezonansowymi domieszkami Na, I oraz wakansjami Sn. Wyniki pochodzą z literatury:

^a Heremans et al. [195],

^b Keiber et al. [231],

^c Jaworski et al. [232],

^d Airapetyants et al. [233], Pei et al. [234], Crocker et al. [235], Chernik et al. [236],

^e Wiendlocha et al. [224],

^f Zhang et al. [237], Brebrick et al. [238], Rogers [239],

^g Zhou [240].

Niezależnym wskaźnikiem istnienia rezonansu jest oporność resztkowa ρ_0 , która osiąga znacznie większe wartości w związkach z poziomami rezonansowymi [207, 224]. Na przykład dla $Pb_{0.989}Tl_{0.011}Te_{0.9976}$ obliczona $\rho_0 = 0.83 \text{ m}\Omega\text{cm}$, ale w $Pb_{0.99}Na_{0.01}Te$ oporność resztkowa jest równa tylko $\rho_0 = 0.0025 \text{ m}\Omega\text{cm}$. Różnica w oporności jest oczywiście związana z silnym rozmyciem funkcji spektralnych

³Wprowadzone 0.24% wakansji na tellurze pozwala dopasować koncentrację dziur do wartości eksperymentalnej $9.2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ [203, 241].

przez domieszki rezonansowe, w porównaniu z nierezonansowymi. Połączone, teoretyczne i doświadczalne wyniki, przedstawione w pracy [224], pokazały niezbicie, że In w SnTe oraz Tl w PbTe są domieszkami rezonansowymi, niezależnie od ich wpływu na termosilę materiału.

8.2 Problem wyboru funkcjonału wymiennie-korelacyjnego

Przechodząc do części dotyczącej obliczeń struktury elektronowej dla PbTe i SnTe należy przypomnieć, że znaną słabą stroną metod lokalnej gęstości w ramach teorii funkcjonału gęstości jest opis szerokości przerwy półprzewodnikowej. Obliczone wartości przerwy E_g niejednokrotnie różnią się od wartości eksperymentalnych o kilkadziesiąt procent [242]. Często poprawę zgodności E_g można uzyskać dzięki zastosowaniu hybrydowych funkcjonałów wymiennie-korelacyjnych [243, 244]. Niestety obliczenia z funkcjonałami hybrydowymi są niezwykle czasochłonne i w dostępnych kodach obliczeniowych nie zaimplementowano dotychczas obliczeń oddziaływania elektron-fonon z ich wykorzystaniem. Czasem poprawa opisu struktury elektronowej w okolicy przerwy może być osiągnięta ale np. kosztem bardzo dużej zmiany stałej sieci i wprowadzeniem niestabilności struktury fononowej, co pokażemy poniżej.

W temperaturze pokojowej SnTe i PbTe krystalizują w strukturze regularnej typu NaCl. W niskich temperaturach SnTe przechodzi przemianę ferroelektryczną do struktury romboedrycznej. W obliczeniach ab initio na przemianę ferroelektryczną wskazuje silne zmiękczenie modów optycznych w Γ , które prowadzi do urojonych częstości w obliczeniach z wykorzystaniem funkcjonału wymiennie-korelacyjnego PBE, ale już funkcjonał LDA zapewnia stabilną strukturę [245]. Mniejsze zmiękczenie w PbTe pokrywa się z nieobserwowaną w nim przemianą ferroelektryczną. Urojone częstości w SnTe znikają przy uwzględnieniu efektów anharmonicznych w metodzie stochastic self-consistent harmonic approximation [245].

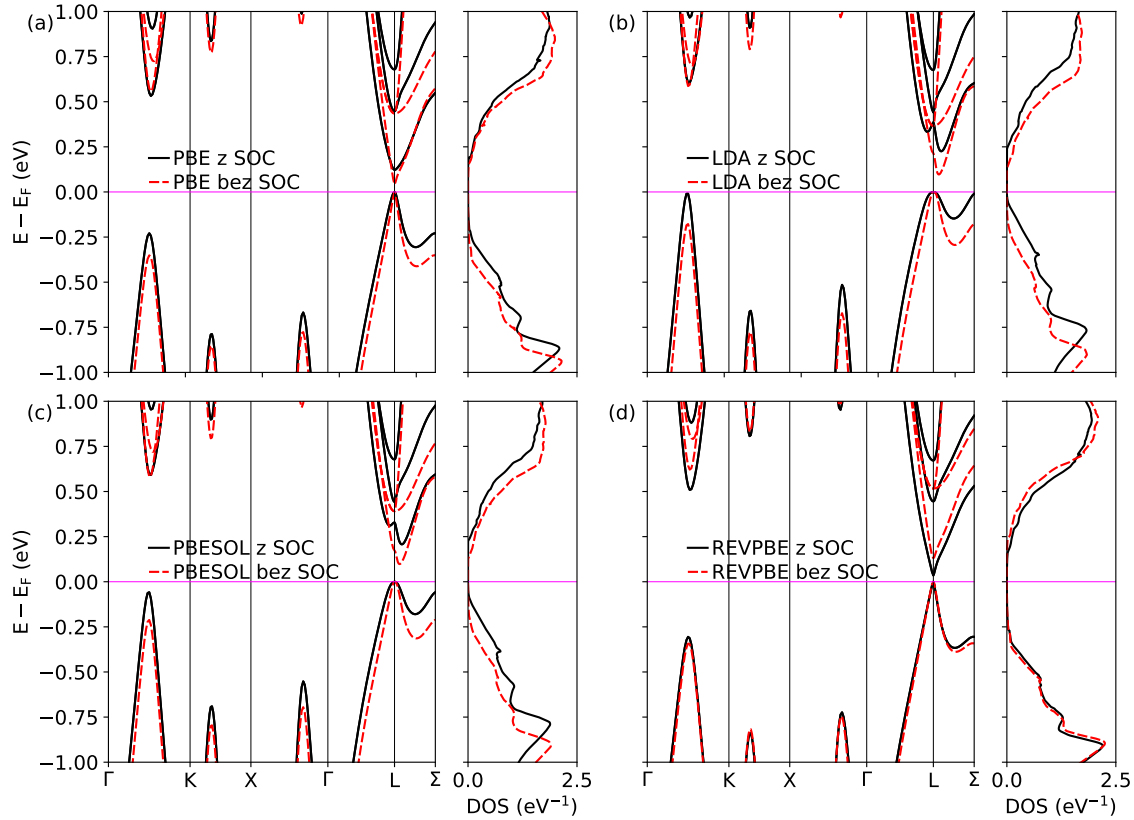
Ważne jest także uwzględnienie sprzężenia spin-orbita, które znacząco wpływa na E_g i kształt pasm. Chociaż w niektórych pracach, na przykład podczas badaniach PbTe domieszkowanego elektronowo [246, 247], autorzy argumentują, że przy zastosowaniu przybliżenia LDA bardziej wiarygodne wyniki uzyskali zaniehbując SOC, ponieważ SOC użyte z funkcjonałem LDA zamknęło przerwę E_g i obliczone elementy macierzowe oddziaływania elektron-fonon w czystym PbTe bez SOC były bliższe tym wyznaczonym z funkcjonałem hybrydowym HSE03 z SOC [248], a wynik z funkcjonałem hybrydowym można uznać za dokładniejszy.

8.2.1 Struktura pasmowa

Na rysunku 8.6 pokazano obliczoną elektronową relację dyspersji i gęstość stanów SnTe dla funkcjonałów wymiennie-korelacyjnych PBE [22], LDA [145], PBESOL [132] i REVPBE [249]. Obliczenia te wykonano w QE na siatce k 12^3 do cyklu samouzgodnionego i 24^3 do gęstości stanów, przy energiach odcięcia 75 Ry dla funkcji falowej, 600 Ry dla gęstości ładunkowej i z pseudopotencjałami typu PAW [250]. W każdym przypadku zrelaksowano objętość komórki. Widać, że wybór funkcjonału wymiennie-korelacyjnego i uwzględnienie SOC znacząco wpływają na strukturę elektronową.

Struktura pasmowa czystego SnTe jest szeroko dyskutowana w literaturze [251–254]. Jej najważniejsze parametry w okolicy przerwy, szczególnie istotne dla własności termoelektrycznych domieszkowanego

SnTe , to kształt pasma walencyjnego pomiędzy punktami L i Σ w strefie Brillouina oraz odległość maksimum pasm w tych punktach. Pasma w pobliżu punktu L ma duże nachylenie, w związku z czym jego masa efektywna jest niższa (pasma zawiera lżejsze nośniki), a w pobliżu Σ pasmo się wypłaszcza w związku z czym dziury mają większą masę efektywną i wnoszą większy wkład do gęstości stanów. Wierzchołek pasma walencyjnego znajduje się w L a w Σ lokuje się drugie maksimum. Analogiczny układ pasma walencyjnego, z ekstremami w L i Σ , ma PbTe na rys. 8.7. Pasma przewodnictwa ma minimum tuż przy punkcie L (SnTe) lub dokładnie w L (PbTe), dając prostą przerwę półprzewodnikową.

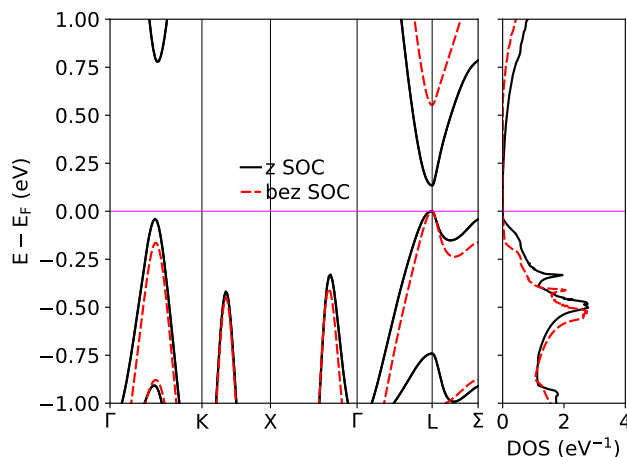


Rysunek 8.6: Elektronowa relacja dyspersji i gęstość stanów SnTe dla funkcjonatu wymiennie-korelacyjnego (a) PBE, (b) LDA, (c) PBESOL i (d) REVPBE.

W tab. 8.2 zebrano wartości przerwy pasmowej E_g , odległości między maksimumi pasma walencyjnego w punktach L i Σ oraz stałe sieci a . W SnTe eksperymentalne wartości E_g i $E_L - E_\Sigma$ wynoszą odpowiednio 180 meV i 300-400 meV [240]. LDA i PBESOL z SOC w przybliżeniu odtwarzają E_g , ale znacznie zaniżają $E_L - E_\Sigma$. Obliczenia z rys. 8.4(c-d) wykonano z funkcjonatem LDA i z SOC, ale na eksperymentalnych stałych sieci, skąd między innymi wynika większa wartość $E_L - E_\Sigma$. Funkcjonały PBE i REVPBE z kolei zaniżają E_g i uzyskują lepszą wartość $E_L - E_\Sigma$. Warto zwrócić uwagę na kształt pasma walencyjnego w punkcie L, ponieważ jego krzywizna określa masę efektywną:

$$[M^{-1}]_{ij} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial E}{\partial k_i \partial k_j}, \quad (8.9)$$

która silnie wpływa na termosilę. Funkcjonały wymiennie-korelacyjne LDA i PBESOL prowadzą do bardziej płaskiego pasma niż PBE i REVPBE, dlatego przeszacowują masę efektywną skąd między innymi



Rysunek 8.7: Elektronowa relacja dyspersji i gęstość stanów PbTe dla funkcjonu wymiennokorelacyjnego LDA.

wynika znaczne zawyżona termosila z obliczeń $\text{Sn}_{1-x}\text{In}_x\text{Te}$ i $\text{Pb}_{1-x}\text{Tl}_x\text{Te}$ [207, 255]. Dla PbTe obliczenia wykonano jedynie przy użyciu potencjałów LDA i uzyskano $E_g = 135$ meV i $E_L - E_\Sigma = 43$ meV. Zależność uzyskiwanej struktury pasmowej od potencjałów wymiennokorelacyjnych obrazuje sporą trudność w badaniu tych związków, gdyż obliczenia oddziaływania elektron-fonon w superkomórce zajmują setki tysięcy godzin na superkomputerze, więc nie sposób wykonać obliczeń dla wielu różnych potencjałów.

Tabela 8.2: Obliczone przerwy pasmowe E_g , odległości między maksimami pasma walencyjnego w L i Σ oraz zrelaksowane stałe sieci w zależności od funkcjonu wymiennokorelacyjnego SnTe oraz dla PbTe z LDA.

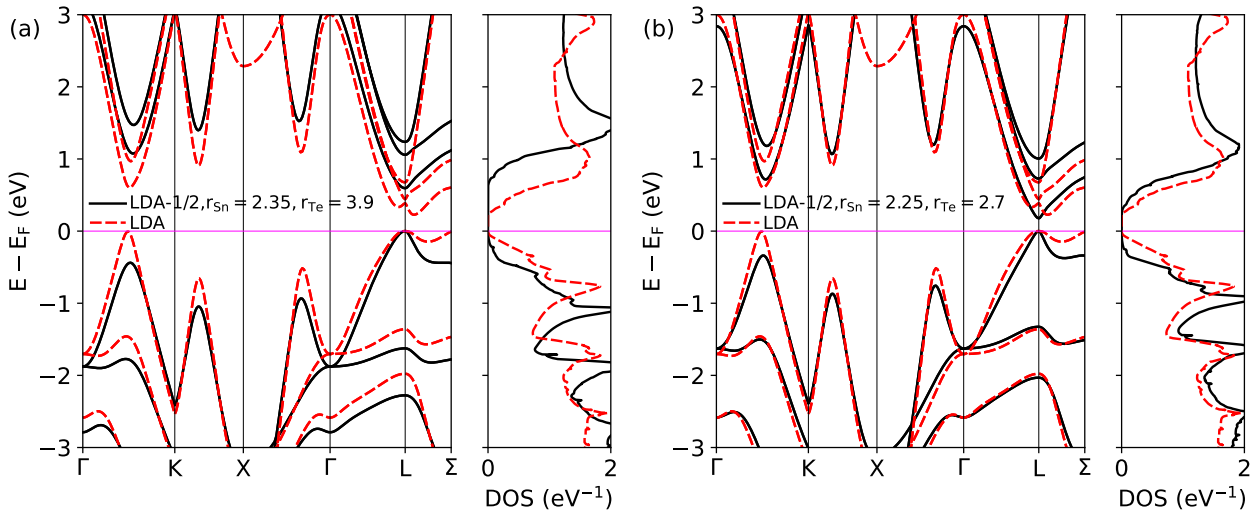
		SnTe					PbTe	
		PBE	LDA	PBESOL	REVPBE	eksp.	LDA	eksp.
E_g (meV)	z SOC	122	226	207	35	180 [240]	135	320 [256]
	bez SOC	41	97	98	130		553	
$E_L - E_\Sigma$ (meV)	z SOC	229	10	58	305	300-400 [240]	43	335 [256]
	bez SOC	351	178	212	342		163	
a (Å)	z SOC	6.4078	6.2355	6.2875	6.4608	6.32 [208]	6.3768	6.443 [257]
	bez SOC	6.4079	6.2337	6.2861	6.4600		6.3814	

Podstawowym problemem opisu półprzewodników w DFT jest brak nieciągłości potencjału wymiennokorelacyjnego przy przejściu z pasma walencyjnego do przewodnictwa [258]. Udoskonalenia takie jak metoda GW czy funkcjonu hybrydowe radzą sobie znacznie lepiej, ale wymagają ogromnych nakładów obliczeniowych. Interesującą alternatywą może być metoda LDA-1/2 [259], której idea jest jonizacja 1/2 elektronu (obsadzenie $f = 1/2$). Postanowiliśmy przetestować skuteczność tej metody dla SnTe . Promocja elektronu do pasma przewodnictwa prowadzi do powstania zlokalizowanej dziury w paśmie walencyjnym, która obniża energię pasma walencyjnego, skąd wynika powiększenie E_g . Metodę LDA-1/2 można zgrać z kodami DFT bazującymi na pseudopotencjałach czy *all-electron* i jej sporą zaletą jest porównywalny nakład obliczeniowy do zwykłych obliczeń DFT. Przy generowaniu pseudopotencjału należy określić promień od-

cięcia r_c , wewnątrz którego jest modyfikowana funkcja falowa. Odpowiedni r_c wyznacza się tak, żeby E_g osiągnęła ekstremum w strukturze z eksperymentalną stałą sieci.

W publikacji [259] Ferreira nie zbadał cyny i telluru, ale sprawdził kilka innych pierwiastków z odpowiadającym ich grup, na przykład krzem, german i siarkę. Dla tych atomów wykonał jonizację połowy orbitali p, dlatego Sn i Te potraktowano podobnie i zmieniono stany Sn-5p i Te-5p. Generowanie pseudopotencjałów z LDA-1/2 opisano w dodatku B. Największą $E_g = 594$ meV przy eksperymentalnej stałej sieci znaleziono dla promieni odcięcia $r_{\text{Sn}} = 2.35$ a_B i $r_{\text{Te}} = 3.9$ a_B. Rysunek 8.8(a) przedstawia strukturę elektronową obliczoną metodą LDA-1/2. Oprócz znacznie większej E_g w porównaniu do tej uzyskanej zwykłym funkcjonałem LDA, w komórce pojawia się bardzo duże ciśnienie -15.6 GPa, więc struktura jest niestabilna.

Na chwilę przymykając oko na charakter obliczeń z zasad pierwszych, można tak dobrać⁴ $r_{\text{Sn}} = 2.25$ a_B i $r_{\text{Te}} = 2.7$ a_B, żeby wygenerować pseudopotencjały dające $E_g = 177$ meV, która jest w świetnej zgodności z eksperymentem. Okazuje się, że dla tych parametrów odległość między maksimami pasma walencyjnego w L i Σ także zgadza się z eksperymentem i wynosi 339 meV. Jednak i w tym przypadku komórka dąży do zapadania się od występującego ciśnienia -5.9 GPa. Zrelaksowana stała sieci wynosi $a = 6.033$ Å i jest o 4.5% mniejsza od eksperymentalnej. Tak więc możliwa poprawa opisu struktury elektronowej generuje problemy dla wyznaczenia stabilnej struktury fononowej, a oba te składniki są niezbędne dla prawidłowego opisu oddziaływań elektron-fonon.



Rysunek 8.8: Elektronowa relacja dyspersji i gęstość stanów SnTe obliczona metodą LDA-1/2 (zob. tekst) z SOC: (a) dla parametrów r_c maksymalizujących E_g i (b) dla parametrów r_c odtwarzających eksperymentalną E_g . Obliczenia LDA-1/2 wykonano na eksperymentalnej stałej sieci, a wyniki LDA dla porównania powtórzono z rys. 8.6(b).

⁴Jest to przykładowa kombinacja r_{Sn} i r_{Te} dających $E_g = 0.18$ eV. Na rys.B.1 widać, że istnieje spory zakres parametrów spełniających ten warunek. Wartości 2.25 i 2.7 znaleziono przez stopniowe zmniejszanie r_{Te} od wartości w maksimum dla $r_{\text{Te}} = 3.9$ a_B aż do zbliżenia się do E_g , z drobną poprawką r_{Sn} w ostatnim kroku.

8.2.2 Termosiła SnTe

Zagadkowa natura nadprzewodnictwa przy małej gęstości stanów może zostać mylnie przypisana oddziaływaniu elektron-fonon, jeśli obliczona $N(E_F)$ będzie zbyt duża. Ponieważ $N(E_F) \approx 0.2 \text{ eV}^{-1}$ [218] jest bardzo mała, różnice wynikające z wybranych metod i koniecznych przybliżeń prowadzą do wyników różniących się o znaczną część całkowitej wartości $N(E_F)$. Termosiła α jest czuła na szczegóły struktury elektronowej w okolicy E_F , dlatego wyznaczenie jej i porównanie z eksperymentem jest dobrym testem dokładności. Obliczenia termosiły wykonano za pomocą programu BoltzTraP [10] korzystającym z półklasycznej teorii transportu elektronowego, która została pokrótce przedstawiona w dodatku C. Korzystano z przybliżenia stałego czasu relaksacji.

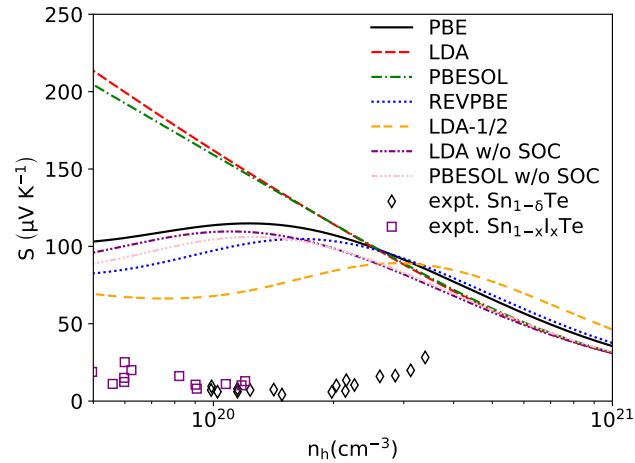
Rysunek 8.9 pokazuje tak zwany wykres Ioffe-Pisarenko, czyli zależność termosiły od koncentracji nośników. Wyznaczoną ją w QE z wartości własnych uzyskanych na siatce 48^3 . Obliczona termosiła z SOC nawet jakościowo nie zgadza się z eksperymentalnymi wartościami [237–239] dla samodomieszkowanego $\text{Sn}_{1-\delta}\text{Te}$ oraz SnTe domieszkowanego jodem, który jest domieszką typu sztywnego pasma, nie wpływającą na kształt pasm, a jedynie zmieniającą koncentrację nośników oraz pozycję E_F [224]. W przypadku funkcjonałów wymiennie-korelacyjnych LDA i PBESOL wyniki różnią się o rząd wielkości i jest to związane głównie ze zbyt płaskim pasmem w punkcie L i zbyt małą odległością L- Σ . Natomiast znacznie lepsza zgodność występuje w obliczeniach z LDA bez uwzględnienia SOC i z funkcjonałami PBE i REVPBE. Najmniejszą termosiłę uzyskuje się metodą LDA-1/2 na eksperymentalnej stałej sieci z parametrami odtwarzającymi E_g jak na rys. 8.8(b), która nadal znacznie przeszacowuje wartości eksperymentalne. Częściowo wynikać to może z zastosowania przybliżenia stałego czasu relaksacji, które prowadzi często do zawyżenia termosiły materiału, natomiast ważnym czynnikiem przeszacowującym termosiłę jest zbyt wysoka masa efektywna nośników, wynikająca z niedokładnego odwzorowania krzywizny pasm oraz zbyt małej separacji ekstremów pasm w punktach L i Σ [190].

Analogiczny efekt przeszacowania obliczonej termosiły przy zastosowaniu przybliżeń typu LDA czy GGA obserwowano w PbTe [207]. Należy pamiętać o problemach z dokładnym odwzorowaniem struktury pasmowej tych pozornie prostych materiałów w kontekście znacznie trudniejszych obliczeń oddziaływania elektron-fonon, prowadzonych w dalszej części tego rozdziału.

8.2.3 Struktura fononowa

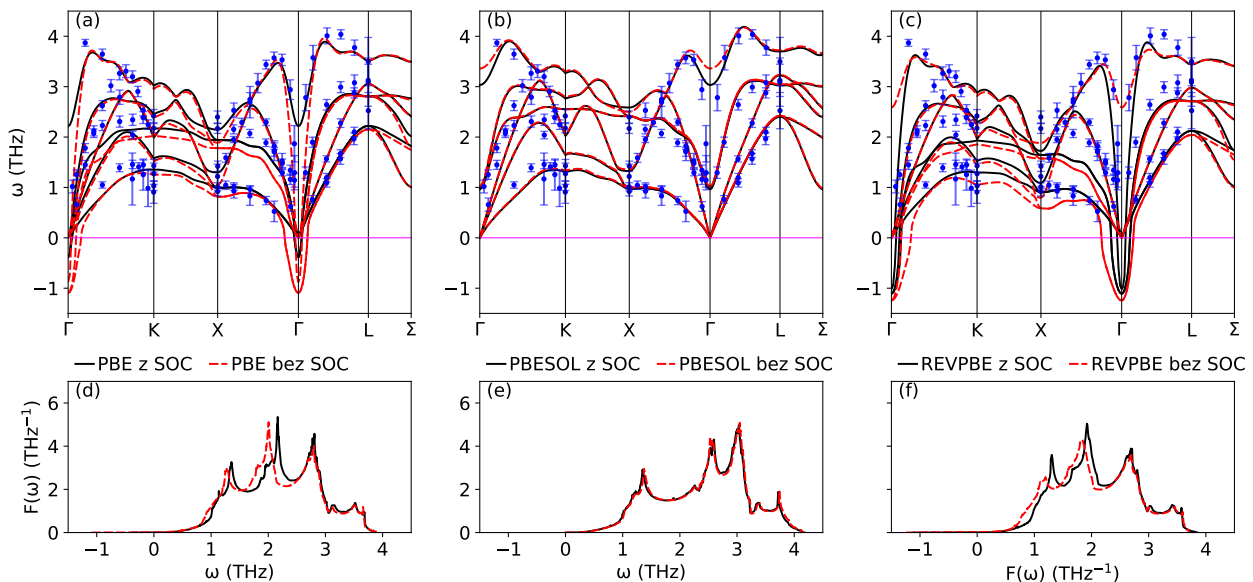
Przechodząc do obliczeń struktury fononowej należy najpierw sprawdzić, czy wybrana metoda obliczeniowa przewiduje stabilną strukturę, ponieważ jest ona niezbędna do obliczenia stałej sprzężenia elektron-fonon. W SnTe występuje przemiana ferroelektryczna z dystorsją romboedryczną, więc niestabilności w obliczeniach dla fazy regularnej mogą się pojawić wskazując tendencję do przemiany fazowej. W rozdziale 8.4 zbadano wpływ dystorsji romboedrycznej na nadprzewodnictwo $\text{Sn}_{31}\text{In}_1\text{Te}_{32}$.

Zarówno w SnTe jak i w PbTe istotne jest obliczenie poprawki rozszczepienia LO-TO z powodu dalekozasięgowego oddziaływania kulombowskiego, które znosi degenerację fononów optycznych w $\mathbf{q} \rightarrow 0$ [260]. Sytuacja upraszcza się po domieszkowaniu, ponieważ w metalach rozszczepienie LO-TO znika z powodu ekranowania [261].

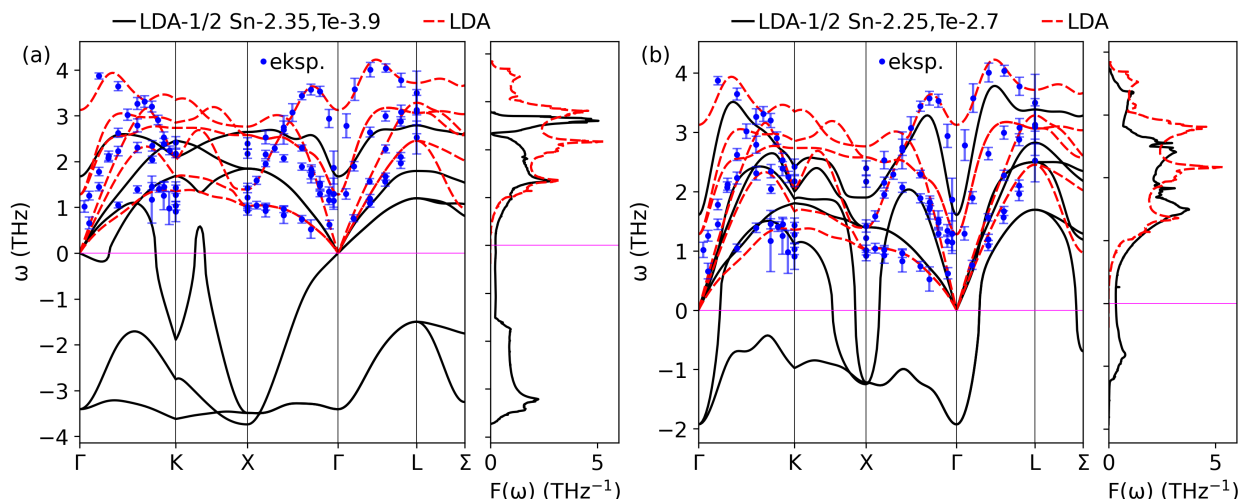


Rysunek 8.9: Termosita SnTe w 300 K w funkcji koncentracji dziur, obliczona z funkcjami wymiennie-korelacyjnymi: PBE, LDA, PBESOL, REVPBE i metodą LDA-1/2 (zob. tekst). Dane eksperymentalne $\text{Sn}_{1-\delta}\text{Te}$ pochodzą z literatury [237–239], a $\text{Sn}_{1-x}\text{I}_x\text{Te}$ z pracy [240].

Rysunek 8.10 przedstawia obliczone fononowe relacje dyspersji i gęstości stanów SnTe z funkcjami wymiennie-korelacyjnymi typu GGA wraz z porównaniem z eksperymentem nieelastycznego rozpraszania neutronów w temperaturze 300 K [222], w której SnTe jest w strukturze regularnej. Obliczenia wykonano na siatce \mathbf{q} 6^3 zawierających 16 macierzy dynamicznych. Mimo że metoda LDA-1/2 i funkcja wymiennie-korelacyjna PBE i REVPBE lepiej odtwarzają szczegóły struktury elektronowej, ostatecznie nie skorzystano z nich do badania nadprzewodnictwa, ponieważ obliczona przy ich użyciu struktura fononowa wykazuje obecność modów z urojonymi częstościami, w szczególności dla metody LDA-1/2 (zob. rysunek 8.11).



Rysunek 8.10: Fononowa relacja dyspersji i gęstość stanów SnTe obliczona z funkcjami wymiennie-korelacyjnymi: (a,d) PBE, (b,e) PBESOL i (c,f) REVPBE. Dane eksperymentalne w 300 K pochodzą z literatury [222].



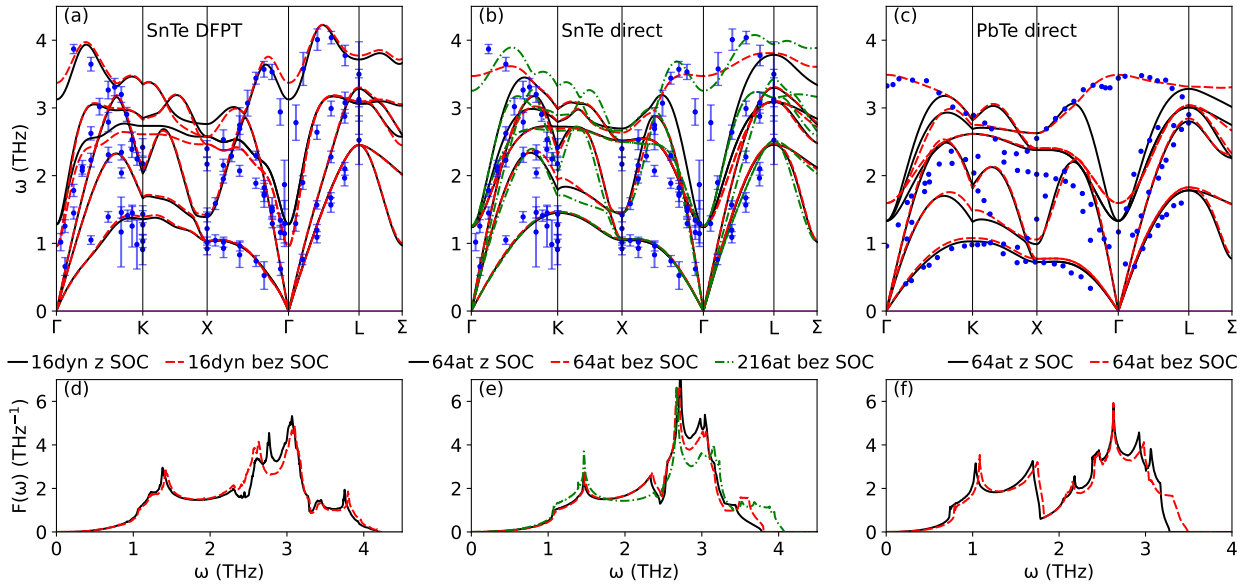
Rysunek 8.11: Fononowa relacja dyspersji i gęstość stanów obliczona metodą LDA-1/2 na eksperymentalnej stałej sieci z SOC. (a) Dla r_{Sn} i r_{Te} maksymalizujących E_g i (b) dla odtwarzających eksperymentalną $E_g = 0.18$ eV. Dane eksperymentalne w 300 K pochodzą z [222].

Do zbadania nadprzewodnictwa $\text{Sn}_{1-x}\text{In}_x\text{Te}$ i $\text{Pb}_{1-x}\text{Ti}_x\text{Te}$ ostatecznie wybrany został funkcjonal LDA, ponieważ stanowi on punkt wyjścia do tego typu analiz, obliczona z nim struktura fononowa jest stabilna i jest on najczęściej wykorzystywany w literaturze w badaniu tych związków [207, 218, 246, 262].

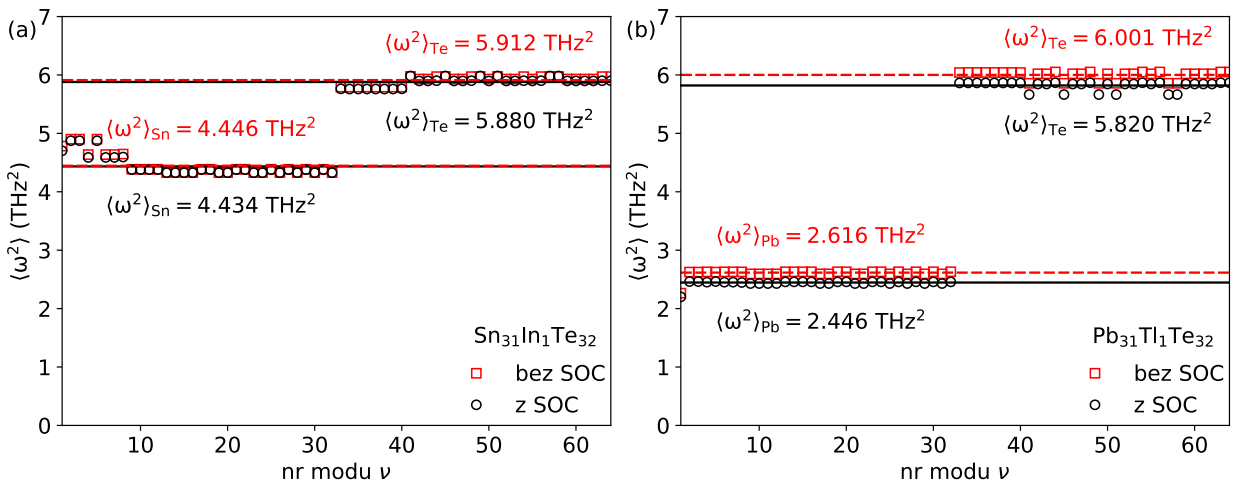
Rysunek 8.12 pokazuje strukturę fononową SnTe uzyskaną z LDA przy pomocy metody DFPT (panel a) oraz metody bezpośredniej przy wykorzystaniu programu Phonopy w połączeniu z VASP (panel b). Rysunek 8.12(c) przedstawia wynik obliczeń metodą bezpośrednią dla PbTe. W obliczeniach VASP przyjęto energię odcięcia 300 eV dla SnTe, 400 eV dla PbTe oraz siatki k 5^3 . Widać, że wyniki dla SnTe w superkomórce 216-atomowej ($3 \times 3 \times 3$ względem 8-atomowej komórki elementarnej) są praktycznie zgodne z uzyskanymi metodą DFPT na siatce q 6^3 , która wystarcza do interpolacji furierowskiej. Superkomórka 64-atomowa ($2 \times 2 \times 2$) nadal zadowalająco odtwarza fononową gęstość stanów, czego miarą mogą być średnie częstości kwadratowe $\langle \omega^2 \rangle$ z równania (4.43). W przypadku bez SOC w superkomórce 216-atomowej wynoszą $\langle \omega^2 \rangle_{\text{Sn}} = 4.681$ THz^2 i $\langle \omega^2 \rangle_{\text{Te}} = 6.099$ THz^2 , a w mniejszej są równe $\langle \omega^2 \rangle_{\text{Sn}} = 4.748$ THz^2 i $\langle \omega^2 \rangle_{\text{Te}} = 6.175$ THz^2 . Dlatego można uznać, że superkomórka 64-atomowa powinna być wystarczająca do wyznaczenia $F(\omega)$ oraz do wyznaczenia stałej sprzężenia elektron-fonon za pomocą funkcji Eliashberga $\alpha^2 F(\omega)$. Widoczne różnice pomiędzy mniejszą a większą superkomórką są znaczące w rejonie wyższych częstości, ale ponieważ $\lambda \propto \frac{1}{\omega^2}$, nie powinno to mieć krytycznego wpływu na wartość λ .

Sprężenie spin orbita ma niewielki w $\text{Sn}_{31}\text{In}_1\text{Te}_{32}$, ale w przypadku $\text{Pb}_{31}\text{Ti}_1\text{Te}_{32}$ SOC zauważalnie obniża średnią częstość $\langle \omega^2 \rangle_{\text{Pb}}$ o ok. 6%, a $\langle \omega^2 \rangle_{\text{Te}}$ o ok. 3%. Średnie częstości $\langle \omega^2 \rangle$ dla wszystkich modów obliczone bez SOC jak i z jego uwzględnieniem przedstawiono na rys. 8.13.

Należy również wspomnieć że w przypadku z SOC poprawka nieanalityczna, powodująca rozszczepienie LO-TO, nie uzbieżniła się, dlatego częstości fononów optycznych w 8.12(b) i 8.12(c) są zdegenerowane w Γ i zbyt zmiękczone. Jednak $\text{Sn}_{31}\text{In}_1\text{Te}_{32}$ i $\text{Pb}_{31}\text{Ti}_1\text{Te}_{32}$ mają charakter metaliczny, a w metalach poprawka na rozszczepienie LO-TO staje się nieistotna, więc ten problem nie występuje w badanych związkach.



Rysunek 8.12: Fononowa relacja dyspersji i gęstość stanów z funkcjonalem wymiennie-korelacyjnym LDA: (a,d) SnTe metodą DFPT na 16 macierzach dynamicznych w DFPT, (b,e) SnTe metodą bezpośrednią w superkomórce 64- i 216-atomowej, (c,f) PbTe metodą bezpośrednią w superkomórce 64-atomowej. Dane eksperymentalne w 300 K pochodzą z literatury: SnTe [222] i PbTe [263].



Rysunek 8.13: Wpływ SOC na średnie częstotliwości $\langle \omega^2 \rangle$ w (a) $\text{Sn}_{31}\text{In}_1\text{Te}_{32}$ i (b) $\text{Pb}_{31}\text{Tl}_1\text{Te}_{32}$.

8.3 Własności elektronowo-fononowe układów domieszkowanych

Centralną wielkością charakteryzującą nadprzewodnictwo generowane oddziaływaniem elektronów z fononami jest stała sprzężenia elektron-fonon λ . W poprzednich rozdziałach tej rozprawy wyznaczano ją na podstawie obliczeń funkcji Eliashberga, co jest bezpośrednio możliwe przy użyciu metody DFPT w układach uporządkowanych o nie dużej komórce elementarnej. Problem pojawia się w przypadku układów nieuporządkowanych (stopów) bądź kryształów zawierających domieszki, czyli takich jak $\text{Sn}_{1-x}\text{In}_x\text{Te}$ i $\text{Pb}_{1-x}\text{Tl}_x\text{Te}$. W tych przypadkach mamy dwie możliwości postępowania: albo prowadzić obliczenia me-

tożymi skutecznymi dla układów uporządkowanych przy użyciu odpowiednio dużych superkomórek, symulujących rzeczywisty nieuporządkowany (domieszkowany) materiał, albo posilując się przybliżeniami rozdzielającymi obliczenia elektronowe i fononowe oraz stosując metodę KKR z przybliżeniem potencjału koherentnego (zob. dodatek D) w opisie struktury elektronowej.

Rozdzielenie elektronowego i fononowego wkładu do stałej sprzężenia λ jest realizowane w ramach tzw. przybliżenia *rigid muffin tin* (RMTA), opisanego w rozdziale 4.2. Wówczas stałą sprzężenia można obliczyć z równania 4.48,

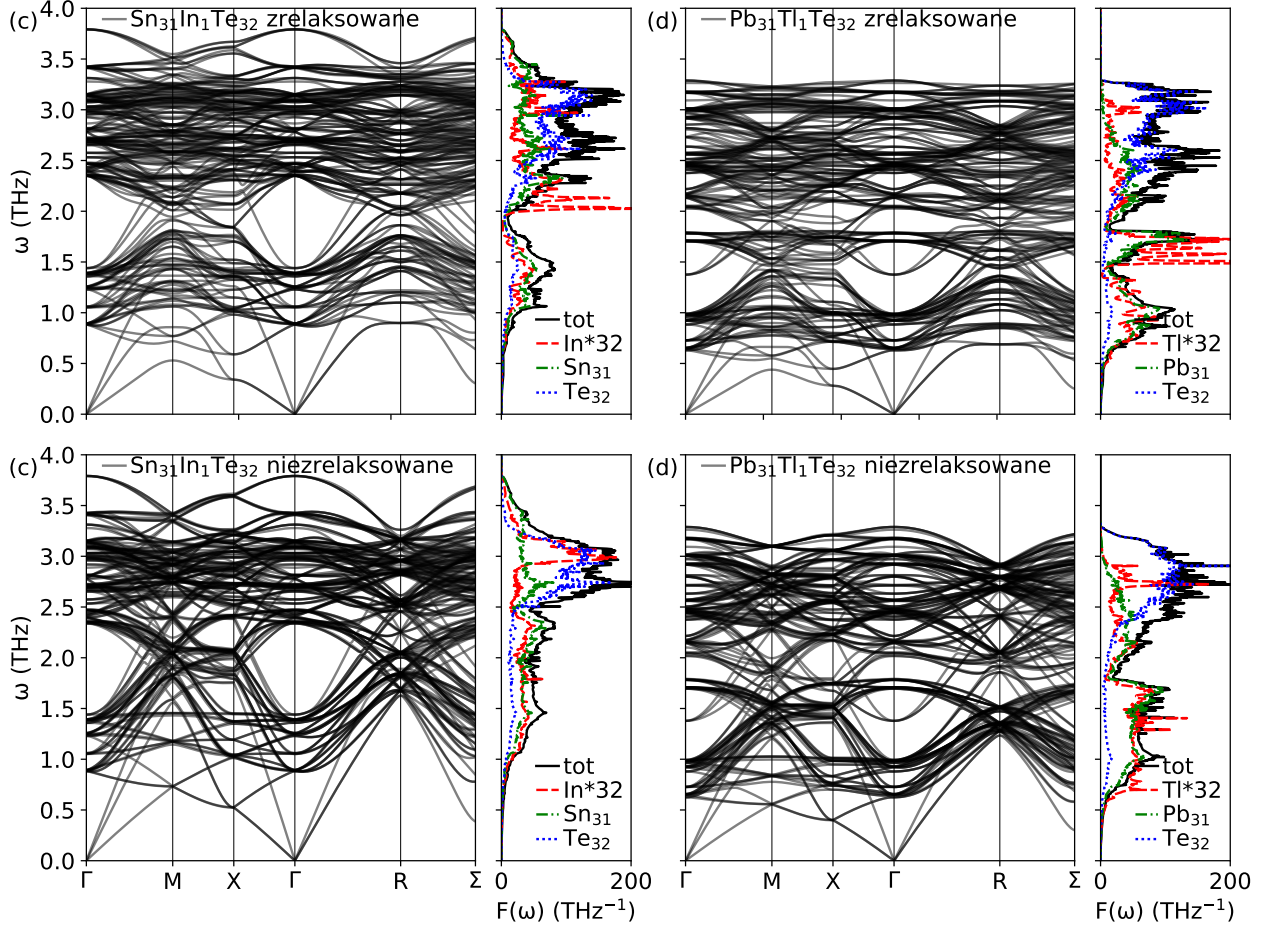
$$\lambda = \sum_s \frac{c_s \eta_s}{M_s \langle \omega_s^2 \rangle}, \quad (8.10)$$

w którym niezależnie wyznacza się część elektronową (współczynniki McMillana-Hopfielda η) i fononową (średnia częstość drgań $\langle \omega_s^2 \rangle$). Wyznaczenie struktury elektronowej układu nieuporządkowanego w metodzie KKR-CPA umożliwia obliczenie η . Problemem pozostaje wyznaczenie struktury fononowej, które jest znacznie bardziej skomplikowane z powodu istnienia rozpraszania fonon-domieszka i fonon-fonon. Ich opis wymaga wyjścia poza przybliżenie harmoniczne. W tej pracy obliczenia fononowe przeprowadzono w ramach przybliżenia harmonicznego dla uporządkowanych superkomórek $\text{Sn}_{31}\text{In}_1\text{Te}_{32}$ i $\text{Pb}_{31}\text{Tl}_1\text{Te}_{32}$, czyli z jednym podstawionym atomem w superkomórce 64-atomowej. Przyjęto następnie założenie, że średnie częstości drgań poszczególnych atomów nie zmieniają się znacząco ze zmianą koncentracji domieszek i odpowiadają tym dla nieuporządkowanych związków z koncentracją In $x=0.02, 0.05, 0.07$ i Tl $x=0.006, 0.011$ i 0.014 .

Na rys. 8.14 przedstawiono fononową relację dyspersji i gęstość stanów (z SOC) w komórkach ze zrełaksowaną objętością i pozycjami atomowymi. Widać, że uzyskana struktura fononowa jest stabilna i nie występują silne zmiękczenie modów optycznych w Γ . Drgania domieszek wnoszą zauważalny wkład do całego widma, chociaż parcjalna gęstość stanów In osiąga wyższe wartości blisko częstości 2 THz i podobnie Tl w przedziale ok. 1.5-2 THz. Porównanie średnich częstości $\langle \omega^2 \rangle$ pokazuje tab. 8.3. Relaksacja pozycji atomowych zauważalnie zmiękcza fonony, ponieważ średnie⁵ częstości Sn maleją o ok. 8%, a Pb o ok. 6%. Zgadza się to z zaobserwowanym spadkiem temperatury Debye'a w $\text{Sn}_{1-x}\text{In}_x\text{Te}$ z $\Theta_D = 185$ K dla $x=0$ do ok. 172 K (ok. 7% różnicy) dla $x=0.02, 0.05, 0.07$ [218]. Natomiast w $\text{Pb}_{1-x}\text{Tl}_x\text{Te}$ $\Theta_D = 168$ K jest w przybliżeniu stała dla $x=0, 0.011, 0.014$ [196], więc obliczone fonony z wprowadzonym Tl są zbyt zmiękczone w porównaniu do wyników pomiarów ciepła właściwego. W niedomieszkowanych związkach $\langle \omega^2 \rangle$ są bliskie tym w komórkach z nierelaksowanymi pozycjami atomowymi.

Do możliwie dokładnego wyznaczenia współczynników McMillana-Hopfielda konieczne jest precyzyjne określenie położenia energii Fermiego w materiale. W obu badanych związkach, poza atomami domieszek, w badanych próbkach materiałów zawsze znajdują się inne defekty. W szczególności, w $\text{SnTe}:\text{In}$ są to wakansje na Sn, działające jak dwuwartościowe domieszki dziurowe [218, 224], a w $\text{PbTe}:\text{Tl}$ są to wakansje na posieci telluru, działające jak dwuelektronowe donory [207, 231]. Obecność tych defektów determinuje koncentrację nośników, mierzoną w próbkach przy pomocy efektu Halla. Dla przykładu, SnTe z 2% domieszką In przy braku innych defektów miałby koncentrację nośników równą około $3.1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, podczas gdy wartość mierzona wynosi około $4.5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, którą tłumaczy dodatkowa obecność 0.42%

⁵Średnie arytmetyczne dla danego rodzaju atomu z częstości liczonych z parcjalnej fononowej gęstości stanów dla każdego atomu.



Rysunek 8.14: Fononowa relacja dyspersji i gęstość stanów ze zrelaksowanymi pozycjami atomowymi: (a) $Sn_{31}In_1Te_{32}$ i (b) $Pb_{31}Tl_1Te_{32}$. Panele (c) i (d) w dolnym wierszu przedstawiają wyniki w strukturach bez relaksacji pozycji. Parcjalna gęstość stanów In i Tl jest pomnożona przez 32, a gęstości stanów Sn, Pb i Te są zsumowane. Inne punkty wysokiej symetrii są związane z zapisem w komórce regularnej prostej.

$\langle \omega^2 \rangle$ (THz ²)	Sn	In	Te	Pb	Tl	Te
bez relaks.	4.724	4.702	6.077	2.446	2.200	5.820
z relaks.	4.434	4.702	5.880	2.291	2.194	5.602
SnTe/PbTe	4.677	-	6.082	2.460	-	5.881

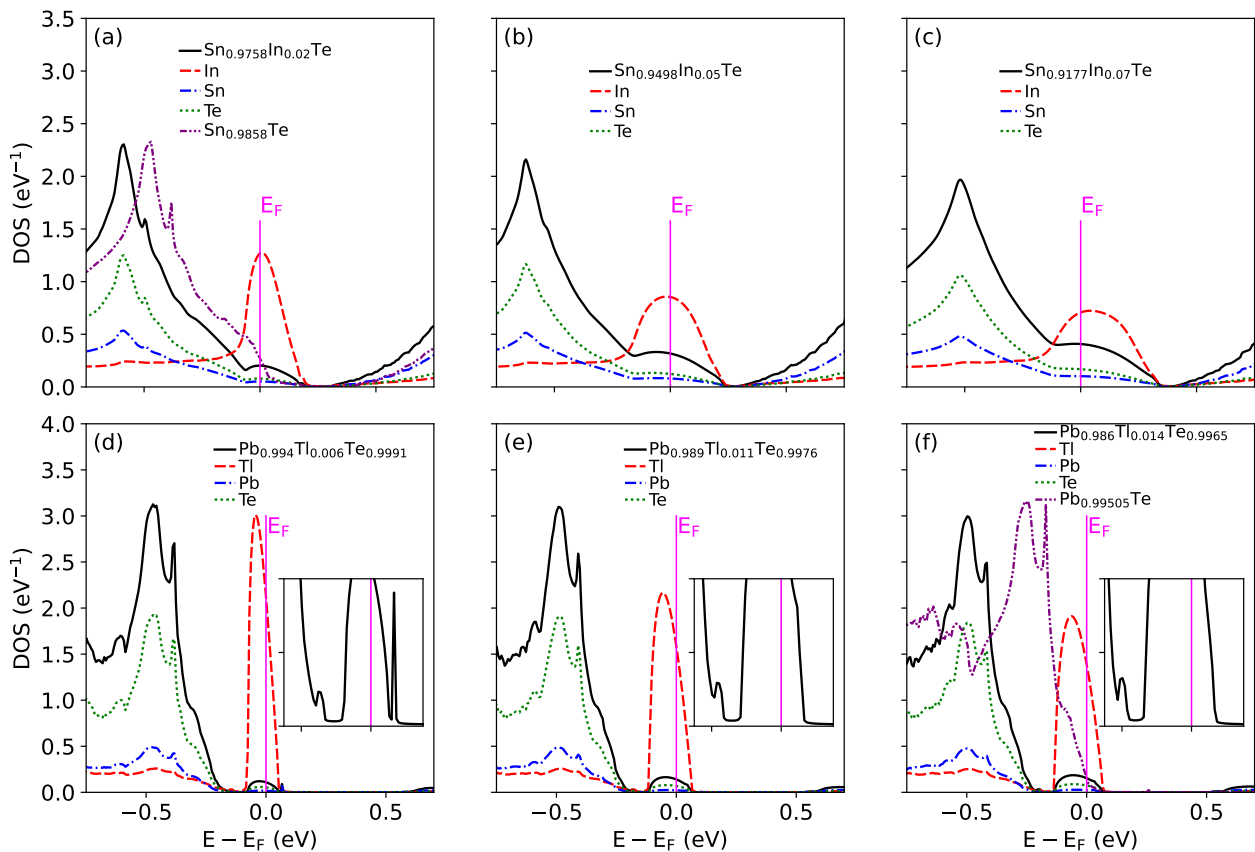
Tabela 8.3: Średnie częstotliwości $\langle \omega^2 \rangle$ danego rodzaju atomu w $Sn_{31}In_1Te_{32}$ i $Pb_{31}Tl_1Te_{32}$ oraz w niedomieszkowanych SnTe i PbTe. W pierwszym wierszu znajdują się wyniki w superkomórkach bez zmienionych pozycji atomowych, a w drugim wierszu ze zrelaksowanymi pozycjami.

wakansji na podsielni Sn. Dla domieszkowanego PbTe efekt jest przeciwny, obserwowana koncentracja nośników jest mniejsza od nominalnej, co można wyjaśnić obecnością wakansji na Te, obecność których potwierdzają pomiary spektroskopowe [231]. Dla 1.4% domieszki Tl nominalna koncentracja ładunku wynosi

$2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, obserwowana w pomiarach $1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, co można wyjaśnić dodając 0.35% wakansji na podsięci Te.

W przeprowadzonych obliczeniach uwzględniono obecność tych dodatkowych defektów, dobierając ich koncentrację do mierzonej doświadczalnie koncentracji nośników, co odzwierciedlają odpowiednie formuły chemiczne w poniższych tabelach. Współczynniki McMillana-Hopfielda (rów. 4.45) obliczono metodą KKR-CPA w przybliżeniu skalarno-relatywistycznym i w przybliżeniu potencjału sferycznego, korzystając z kodu RCPA005 stworzonego na WFiIS AGH przez prof. Stanisława Kaprzyka [11, 12]. Użyto funkcjonu wymiennie-korelacyjnego LDA von Bartha i Hedina [264]. Niestety kod ten nie daje możliwości uwzględnienia sprzężenia spin-orbita, dlatego w przypadku PbTe można spodziewać się mniejszej dokładności wyników.

Rysunek 8.15 przedstawia elektronowe gęstości stanów, przy czym parcjalne gęstości są podane na atom. Stany domieszki koncentrują się blisko krawędzi pasma walencyjnego, ale nie powyżej niego w przerwie. Wraz ze wzrostem koncentracji In/Tl, pik rezonansowy pochodzący od domieszki staje się bardziej rozmyty i zwiększa się hybrydyzacja ze stanami atomów matrycy.



Rysunek 8.15: Elektronowa gęstość stanów $Sn_{1-x-\delta}In_xTe$ i $Pb_{1-x}Tl_xTe_{1-\delta}$ z uwzględnieniem wakansji na Sn/Te. Parcjalna gęstość stanów jest podana na atom, bez pomnożenia przez koncentrację. W (a) i (f) dodano gęstości stanów Sn_xTe i Pb_xTe z wakansjami dającymi koncentrację nośników taką jak w związkach domieszkowanych 2% In i 1.4% Tl. Wstawki w (d-f) przedstawiają całkowitą gęstość stanów $Pb_{1-x}Tl_xTe_{1-\delta}$ w pobliżu E_F .

Tabele 8.4 i 8.5 przedstawiają obliczone współczynniki McMillana-Hopfielda. W tabeli 8.4 zestawiono wyniki uzyskane dla układu bez domieszek rezonansowych i z domieszkami przy warunku, aby koncentracja nośników w obu przypadkach była jednakowa (poprzez dobranie ilości wakansji w układzie bez domieszki). Widoczne jest nietrywialne zwiększenie wartości współczynników McMillana-Hopfielda przez domieszkę – 2% In zwiększa η z pozycji Sn o 63% i o 33 % z pozycji Te (na pozycji domieszkowanej współczynnik McMillana-Hopfielda jest sumą współczynników poszczególnych atomów, ważoną ich koncentracjami). Efekt jest znacznie silniejszy w $PbTe:Tl$, w którym 1.4% Tl zwiększa η z pozycji Pb 4-krotnie i 3.5-krotnie dla Te. Wyraźnie pokazuje to wzmocnienie sprzężenia elektron-fonon poprzez obecność domieszki rezonansowej.

W tabeli 8.5 zebrano $N(E_F)$, η i λ dla zbadanych kilku koncentracji domieszek In i Tl, dla obliczeń przeprowadzonych bez i z uwzględnieniem wakansji na podsieciach Sn ($SnTe:In$) i Te (w $PbTe:Tl$). Stała sprzężenia elektron-fonon obliczona z renormalizacji ciepła elektronowego z tab.8.1 jest zebrana w ostatniej kolumnie tab.8.5. W przypadku $Sn_{1-x-\delta}In_xTe$ osiąga bardzo małe wartości i wynika to ze zbyt dużej obliczonej $N(E_F)$. Przeszacowanie $N(E_F)$ wynika ze zbyt małej odległości maksimum pasm L i Σ i zawiąza również masę efektywną, co dyskutowano w [190]. W szczególności, dla największej koncentracji In 7% dla której $\lambda_\gamma < 0$, co oznacza że procedura szacowania λ nie ma tu zastosowania. O ile dla niewielkich koncentracji domieszki obserwuje się silny wzrost γ w $Sn_{1-x}In_xTe$ [218], jednak γ i $N(E_F)$ wyznaczona z formuły McMillana okazały się w przybliżeniu stałe dla większych koncentracji indu $x=0.02, 0.04, 0.07$ [218]. Natomiast dla $Pb_{1-x}Tl_xTe_{1-\delta}$ λ_γ okazują się zbyt duże i jest to związane z pominięciem SOC w obliczeniach KKR-CPA, które przesuwają stany Tl i poziom Fermiego w głąb pasma walencyjnego skąd $N(E_F)$ w rzeczywistości powinna być większa [207].

Przechodząc do przybliżenia RMTA, wartości λ obliczono z równania (8.10) przy użyciu średnich częstości kwadratowych drgań z tabeli 8.3. Wyniki λ dla układów z wakansjami porównano z wartościami wyliczonymi na podstawie doświadczalnej wartości T_c z formuły McMillana 4.49, przyjmując $\mu^* = 0.1$ oraz doświadczalne wartości temperatury Debye'a (zob. tabela 8.5). Dla Sn i Pb η osiągają najmniejsze wartości spośród atomów w badanych związkach. Pomimo małych koncentracji In i Tl i bardzo małej $N(E_F)$, domieszki wnoszą stosunkowo duży wkład do całkowitej λ_{tot} , zwłaszcza w $Pb_{1-x}Tl_xTe$, w którym η_{Tl} jest rząd wielkości większa od η_{Te} . Jednak w obu grupach związków decydujący wkład do λ pochodzi od Te. Jest to dość nieoczywisty wynik, pokazujący, że hybrydyzacja stanów domieszki ze stanami atomów matrycy odgrywa kluczową rolę dla własności materiału z domieszkami rezonansowymi. Sam atom domieszki daje istotny wkład do gęstości stanów i współczynników McMillana-Hopfielda, ale podbiciu ulega również gęstość stanów i współczynnik η na atomach matrycy, w tym na Te, który jest najbliższym sąsiadem atomu domieszki z pozycji Sn/Pb. Podobne obserwacje poczyniono wcześniej w kontekście wpływu rezonansów na własności transportowe i termoelektryczne tych materiałów [190, 199, 207, 232].

Pomimo podbitych wartości η , uzyskane wartości λ_{tot} są na tyle małe, że T_c obliczona z formuły McMillana (rów. 4.49, przyjmując $\mu^* = 0.1$) jest praktycznie równa zero. Na przykład w $Sn_{1-x}In_xTe$ dla $x=0.07$ i $\theta_D = 172$ K $T_c = 2 \times 10^{-5}$ K. Niedośzacowanie wartości λ jest widoczne przy ich zestawieniu z wartościami wyznaczonymi z doświadczalnej T_c . Dla $SnTe:In$ obliczone $\lambda = 0.08 - 0.19$ a "doświadczalne" $\lambda = 0.41 - 0.50$, a dla $PbTe:Tl$ niedoszacowanie jest jeszcze silniejsze. Być może jest to efekt zastosowa-

$\eta \left(\frac{\text{mRy}}{\text{a}_B^2} \right)$	poz. Sn	poz. Te	$\eta \left(\frac{\text{mRy}}{\text{a}_B^2} \right)$	poz. Pb	poz. Te
$\text{Sn}_{0.9858}\text{Te}$	0.650	2.876	$\text{Pb}_{0.99505}\text{Te}$	0.233	0.717
$\text{Sn}_{0.9758}\text{In}_{0.02}\text{Te}$	1.058	3.826	$\text{Pb}_{0.986}\text{Tl}_{0.014}\text{Te}_{0.9965}$	0.947	2.526

Tabela 8.4: Zsumowane współczynniki McMillana-Hopfielda ważone koncentracjami dla pozycji Sn/In, Pb/Tl i Te.

nia metody RMTA, o której wiadomo [71, 73] że niedoszacowuje λ w układach zawierających pierwiastki z bloku p , czyli w naszym przypadku - wszystkie budujące badane materiały. To jest zwłaszcza istotne przy tak niewielkich wartościach $\lambda < 0.5$ - wówczas niedoszacowanie λ o czynnik typu 0.2 powoduje drastyczne różnice w obliczonej T_c . Można się jeszcze zastanowić nad oddziaływaniem kulombowskim w tych związkach, które jest reprezentowane przez parametr μ^* w równaniu (4.57). Zgodnie ze wzorem (4.58) rozpraszanie elektronów tworzących pary Coopera jest słabsze z powodu niewielkiej $N(E_F)$, więc w tych domieszkowanych związkach μ^* powinno przyjąć mniejsze wartości od typowych z przedziału 0.1 – 0.13. Jednak przyjmując przykładowo $\mu^* = 0.01$ w przypadku $\text{Sn}_{0.9177}\text{In}_{0.07}\text{Te}$, uzyskana $T_c = 0.125$ K jest nadal rzęd wielkości mniejsza od wartości eksperymentalnej równej 1.73 K.

Podsumowując ten etap obliczeń, metoda RMTA z rozbiciem parametru sprzężenia elektron-fonon na wkłady elektronowy (współczynnik McMillana-Hopfielda) i fononowy (średnia kwadratowa częstość drgań) nie pozwoliła wyjaśnić obserwowanych wartości temperatury krytycznej w badanych związkach. Pozwoliła natomiast jakościowo stwierdzić, że obecność atomów domieszek rezonansowych In i Tl w SnTe i PbTe powoduje znaczne podbicie siły sprzężenia elektron-fonon w tych materiałach. W kolejnym kroku podjęto próbę bezpośredniego wyznaczenia λ z funkcji Eliashberga uzyskanej metodą DFPT w obliczeniach dla 64-atomowej superkomórki SnTe:In.

8.3.1 DFPT w superkomórce 64-atomowej

Wykonanie obliczeń DFPT w QE wymagało redukcji energii odcięcia i liczby punktów \mathbf{k} z powodu zbyt dużych wymagań pamięci RAM i czasu (pomimo prowadzenia obliczeń na superkomputerach Prometheus i Ares w ACK Cyfronet AGH, obliczenia metodą DFPT są znacznie bardziej czasochonne i wymagają większych zasobów numerycznych niż w przypadku metody bezpośredniej, jednakże metodą bezpośrednią nie ma obecnie możliwości obliczenia funkcji Eliashberga). W przypadku bez SOC ustalono energię odcięcia funkcji falowej na 50 Ry i gęstości ładunkowej na 200 Ry oraz siatkę \mathbf{k} 3^3 do obliczeń samouzgodnionych, 12^3 do wartości własnych wykorzystywanych w obliczeniach elementów macierzowych elektron-fonon i siatkę \mathbf{q} 3^3 , której odpowiadają 4 macierze dynamiczne w strukturze regularnej i 6 macierzy w strukturze z dystorsją romboedryczną. Zrelaksowana stała sieci superkomórki z In wynosi $a = 12.4572$ Å i zmalała tylko o 0.08% względem podwojonej stałej sieci komórki 2-atomowej. Do obliczeń z SOC dalej zredukowano siatkę do wartości własnych do 9^3 . Pseudopotencjały indu podano w referencji [250]. Rysunek 8.16 przedstawia elektronową gęstość stanów $\text{Sn}_{31}\text{In}_1\text{Te}_{32}$ obliczoną na rzadszych siatkach. Krzywe gęstości stanów mają zbliżony kształt do tych z komórki 2-atomowej. W przypadku bez SOC poziomy Fermiego są bardziej przesunięte względem siebie, ponieważ gęstość stanów w pobliżu punktu L jest mała, odległość

	$N(E_F)$ ($\frac{1}{eV}$)	$\eta_{Sn/Pb}$ ($\frac{mRy}{a_B^2}$)	$\eta_{In/Tl}$ ($\frac{mRy}{a_B^2}$)	η_{Te} ($\frac{mRy}{a_B^2}$)	$\lambda_{Sn/Pb}$	$\lambda_{In/Tl}$	λ_{Te}	λ_{tot}	λ_{eksp}	λ_γ
$Sn_{0.98}In_{0.02}Te$	0.187	0.889	9.779	3.804	0.020	0.004	0.060	0.084	-	-
$Sn_{0.969}In_{0.031}Te$	0.241	1.137	8.266	4.901	0.025	0.006	0.078	0.108	-	-
$Sn_{0.95}In_{0.05}Te$	0.316	1.557	7.041	6.758	0.033	0.008	0.107	0.148	-	-
$Sn_{0.93}In_{0.07}Te$	0.378	1.910	6.336	8.324	0.040	0.010	0.132	0.182	-	-
$Sn_{0.9758}In_{0.02}Te$	0.202	0.891	9.448	3.826	0.020	0.004	0.061	0.084	0.41	0.155
$Sn_{0.9498}In_{0.05}Te$	0.317	1.590	7.114	6.890	0.034	0.008	0.109	0.151	0.47	0.124
$Sn_{0.9177}In_{0.07}Te$	0.407	2.030	6.074	8.844	0.042	0.009	0.140	0.191	0.50	-0.322
$Pb_{0.994}Tl_{0.006}Te$	0.120	0.414	46.669	1.791	0.010	0.007	0.030	0.048	-	-
$Pb_{0.989}Tl_{0.011}Te$	0.167	0.542	34.989	2.353	0.013	0.010	0.039	0.063	-	-
$Pb_{0.986}Tl_{0.014}Te$	0.190	0.647	33.426	2.816	0.016	0.012	0.047	0.075	-	-
$Pb_{0.994}Tl_{0.006}Te_{0.9991}$	0.109	0.373	38.151	1.637	0.009	0.006	0.027	0.043	0.38	-
$Pb_{0.989}Tl_{0.011}Te_{0.9976}$	0.141	0.488	29.002	2.154	0.012	0.008	0.036	0.056	0.46	0.506
$Pb_{0.986}Tl_{0.014}Te_{0.9965}$	0.153	0.573	27.270	2.534	0.014	0.010	0.042	0.066	0.48	1.161

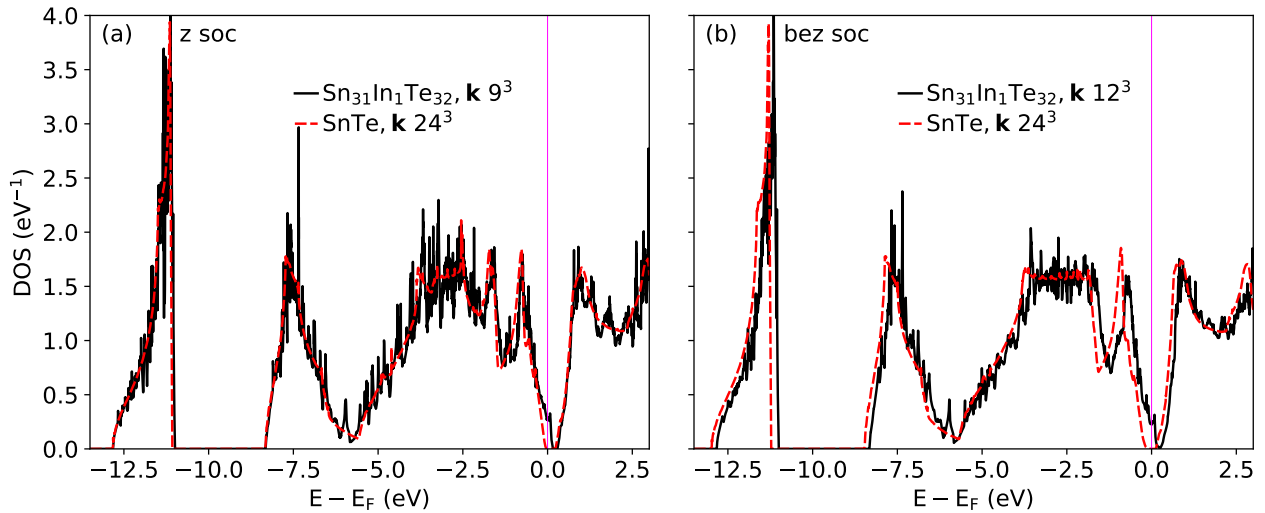
Tabela 8.5: Całkowita gęstości stanów $Sn_{1-x-\delta}In_xTe$ i $Pb_{1-x}Tl_xTe_{1-\delta}$, współczynniki McMillana-Hopfielda i stała sprzężenia elektron-fonon. Eksperymentalna λ $Sn_{1-x-\delta}In_xTe$ pochodzi z literatury [218], a λ $Pb_{1-x}Tl_xTe_{1-\delta}$ obliczono z formuły McMillana z $\mu^* = 0.1$ korzystając z T_c i θ_D z pracy [241].

L- Σ jest większa, a E_F w domieszkowanym związku znajduje się bliżej maksimum pasma walencyjnego w Σ .

Dalsze zrównoleglenie obliczeń macierzy dynamicznych uzyskano przez rozdzielenie obliczeń reprezentacji wychyleń. Natomiast obliczenia elementów macierzowych elektron-fonon nie mogą zostać zrównoleglone w ten sposób. Przyspieszono je przez modyfikację kodu źródłowego elphon.f90, gdzie wprowadzono okno wybierające pasma z których brane są stany elektronowe do wyznaczania elementów macierzowych w zadanej odległości 0.5 eV⁶ od E_F , skąd pozostawiono 13 pasm spośród 384. Poszerzenie linii fononowych w przypadku $\mathbf{q} = (0, 0, 0)$ w $Sn_{31}In_1Te_{32}$, obliczone z rozmyciem 0.01 Ry różniło się o mniej niż 1% od wyniku uzyskanego dla wszystkich pasm.

Na rys. 8.17 pokazano gęstość stanów elektronowych w pobliżu E_F . Stany domieszki w superkomórce są bardziej rozmyte w porównaniu do wyników uzyskanych metodą KKR-CPA i znajdują się głębiej w paśmie walencyjnym, a poziom Fermiego jest położony w lokalnym minimum. Podobnie jak w KKR-CPA na atomie domieszki In formuje się pik elektronowej gęstości stanów, jednak tutaj również główny wkład do $N(E_F)$ pochodzi w przybliżeniu w równym stopniu od stanów Sn-5p i Te-5p, podkreślając rolę hybrydyzacji stanów domieszki ze stanami matrycy. Całkowita gęstość stanów bez SOC w przeliczeniu na 2-atomową formułę chemiczną wynosi $N(E_F) = 0.229$ (eV⁻¹), a uwzględnienie SOC zwiększa ją o ok. 18% do $N(E_F) = 0.271$ (eV⁻¹). Jest ona o ok. 12% większa od wyniku z metody KKR-CPA dla zbliżonej koncentracji ($Sn_{0.969}In_{0.031}Te$ w tab.8.5).

⁶Wybierano pasma, w których przynajmniej jeden punkt $E(\mathbf{k})$ znajdował się w przedziale od $E_F - 0.5$ eV do $E_F + 0.5$ eV.

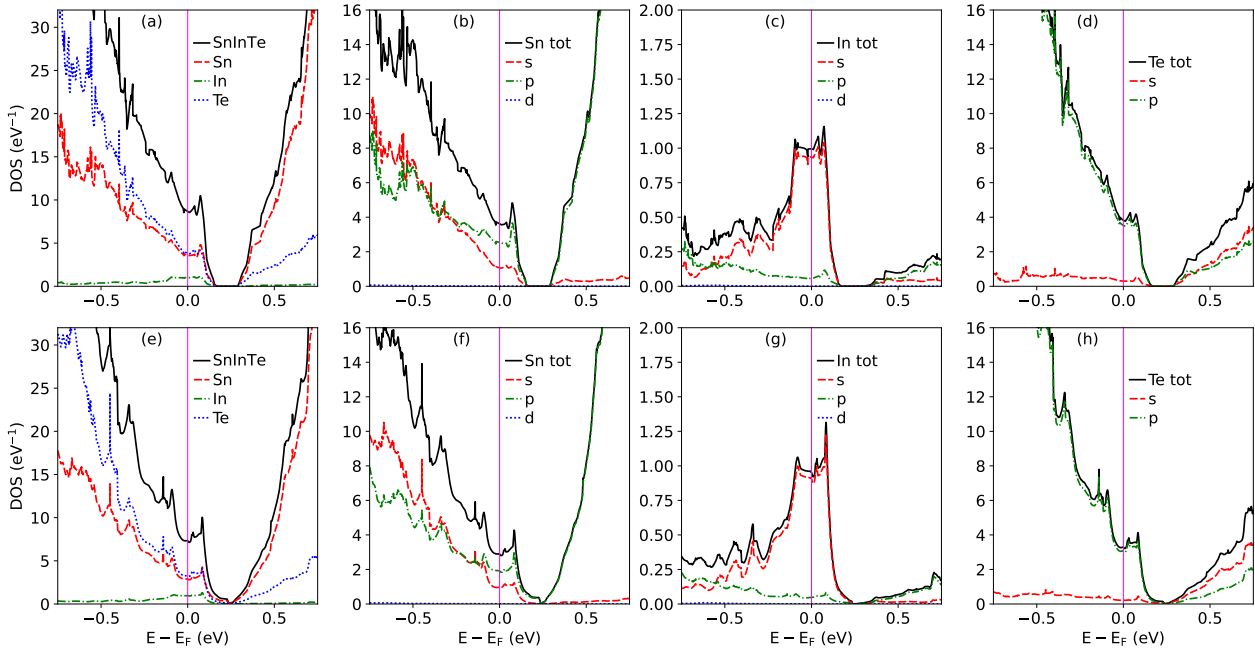


Rysunek 8.16: Elektronowa gęstość stanów $\text{Sn}_{31}\text{In}_1\text{Te}_{32}$ (a) z soc na siatce $\mathbf{k} 9^3$ i (b) bez soc na siatce $\mathbf{k} 12^3$. Gęstość stanów w superkomórce podzielono przez 32, żeby porównać ją z wynikiem w 2-atomowej komórce SnTe .

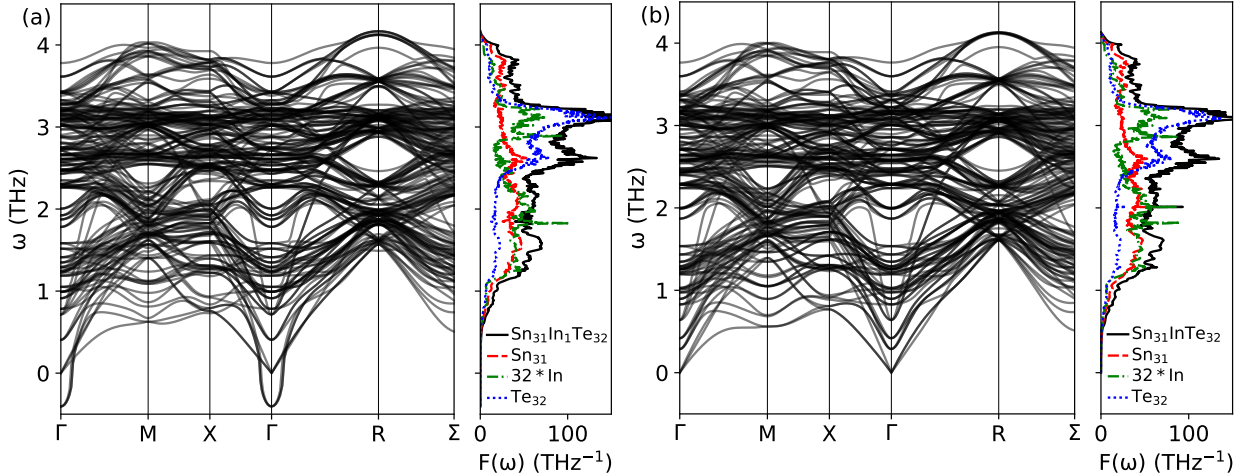
Przechodząc do struktury fononowej, rys. 8.18 pokazuje fononową relację dyspersji i gęstość stanów, wyznaczoną bez SOC. Silne zmiękczenie modów optycznych w Γ powoduje powstanie urojonych częstości w 8.18(a), gdzie zrelaksowano pozycje atomowe. Natomiast struktura 8.18(b) bez zmian pozycji atomowych okazała się stabilna. Ze względu na znacznie bardziej czasochłonny i wymagający zbyt dużych zasobów obliczeniowych charakter obliczeń DFPT ze sprzężeniem spin orbita, nie udało się przeprowadzić obliczeń z uwzględnieniem SOC. Średnie częstości $\langle \omega^2 \rangle$ z SOC w poprzednim podrozdziale wyznaczono za pomocą metody bezpośredniej w Phonopy w połączeniu z VASP (16 superkomórek 64-atomowych). Pokazały one, że wpływ SOC jest niewielki w $\text{Sn}_{31}\text{In}_1\text{Te}_{32}$.

Rysunek 8.19(a-c) przedstawia poszerzenie linii fononowych, funkcję Eliashberga ze znormalizowaną fononową gęstością stanów i kumulatywną stałą sprzężenia elektron-fonon, uzyskaną dla zrelaksowanej komórki. Wkład zmiękczonych modów optycznych do $F(\omega)$ jest bardzo mały oraz poszerzenia linii są znikome w niskich częstościach, dlatego można było zaniedbać wkład od niestabilnej części widma i dalej obliczyć $\alpha^2 F(\omega)$ i λ dla struktury ze zrelaksowanymi pozycjami atomowymi. Największe γ_{qv} występuje dla modów w przedziale od 2 do 4 THz, w którym drgania Te wnoszą największy wkład do gęstości stanów. Dla częstości między 2 a 2.5 THz widać, że $\alpha^2 F(\omega)$ osiąga większe wartości względem $F(\omega)$, chociaż nie odpowiada to większej parcjalnej gęstości stanów In. Można więc uznać, że domieszka In generuje silne sprzężenie elektron-fonon głównie dla otaczających ją atomów Te. Średnia logarytmiczna częstość $\langle \omega_{\log}^{\alpha^2 F} \rangle = 2.306$ THz. Całkowita stała sprzężenia elektron-fonon osiąga wartość $\lambda = 0.217$ i jest około dwa razy większa od wyniku $\lambda_{\text{RMTA}} = 0.108$ uzyskanego metodą RMTA (zob. tab. 8.5 dla $\text{Sn}_{0.969}\text{In}_{0.031}\text{Te}$).

Gdyby skorzystać z fononów z rys. 8.19(d-f) bez relaksacji pozycji atomowych, wtedy $\langle \omega_{\log}^{\alpha^2 F} \rangle = 2.247$ THz i $\lambda = 0.213$, czyli relaksacja nieznacznie sprzyja nadprzewodnictwu, dając nieco wyższe wartości kluczowych parametrów dla T_c . Zwiększenie $\langle \omega_{\log}^{\alpha^2 F} \rangle$ w zrelaksowanej strukturze jest nieoczywiste, ponieważ wprowadzenie indu zmniejsza temperaturę Debye'a i średnie częstości $\langle \omega^2 \rangle$.

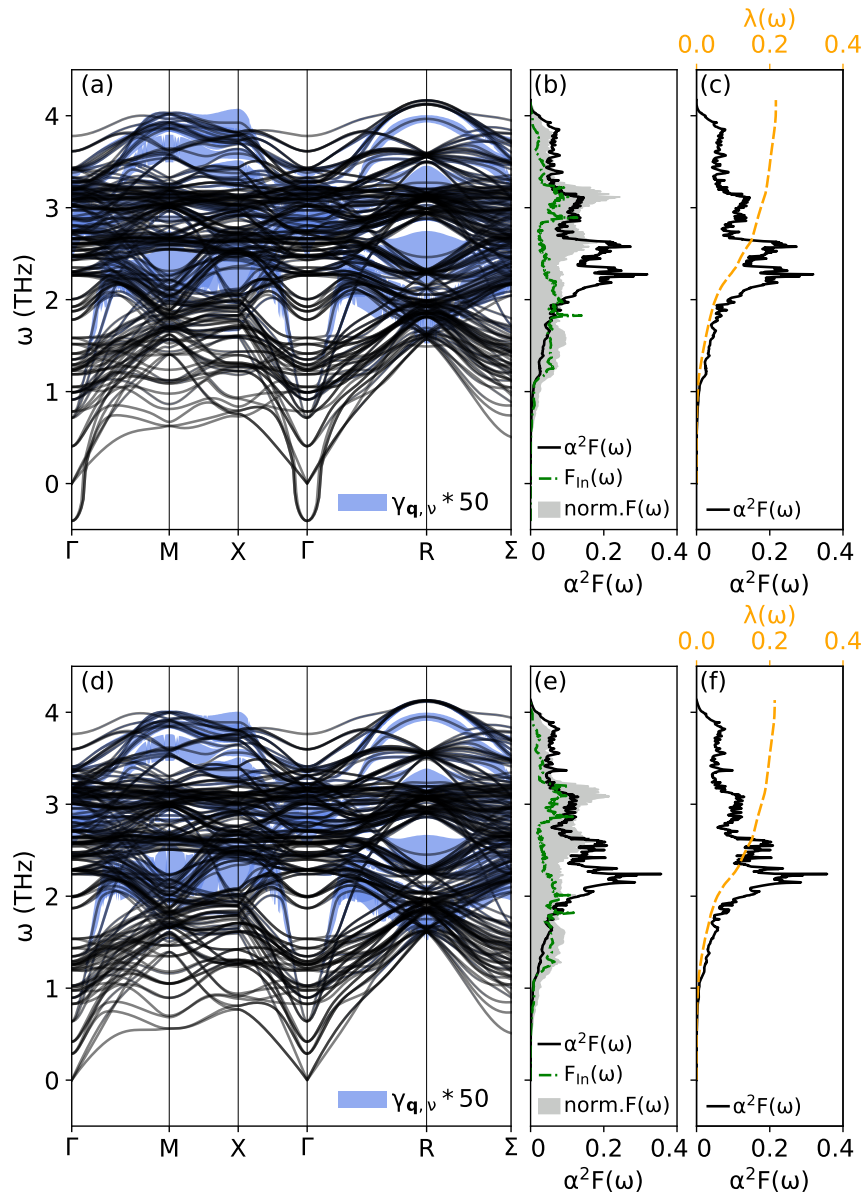


Rysunek 8.17: Całkowita elektronowa gęstość stanów $Sn_{31}In_1Te_{32}$ wraz wkładami atomowymi i projekcjami orbitalnymi. Panele (a-d) w górnym wierszu przedstawiają wyniki z SOC, a (e-g) w dolnym wierszu bez SOC.



Rysunek 8.18: Fononowa relacja dyspersji i parcjalna gęstość stanów $Sn_{31}In_1Te_{32}$ (a) ze zrelaksowanymi pozycjami atomowymi i (b) bez zrelaksowanych pozycji. Parcjalne gęstości stanów In są pomnożone przez 32, a gęstości stanów Sn i Te są zsumowane.

Pomimo uzyskania wyższej wartości λ niż w metodzie RMTA, w dalszym ciągu $\lambda = 0.217$ jest zbyt niska aby uzyskać temperaturę krytyczną zbliżoną do doświadczalnej (zob. rys. 8.23). Ponieważ w niskich temperaturach SnTe wykazuje dystorsję do struktury rombowej, pozostała nadzieją że ta dystorsja może znacząco podbić wartość λ i wyjaśnić ostatecznie przyczynę nadprzewodnictwa w SnTe:In.

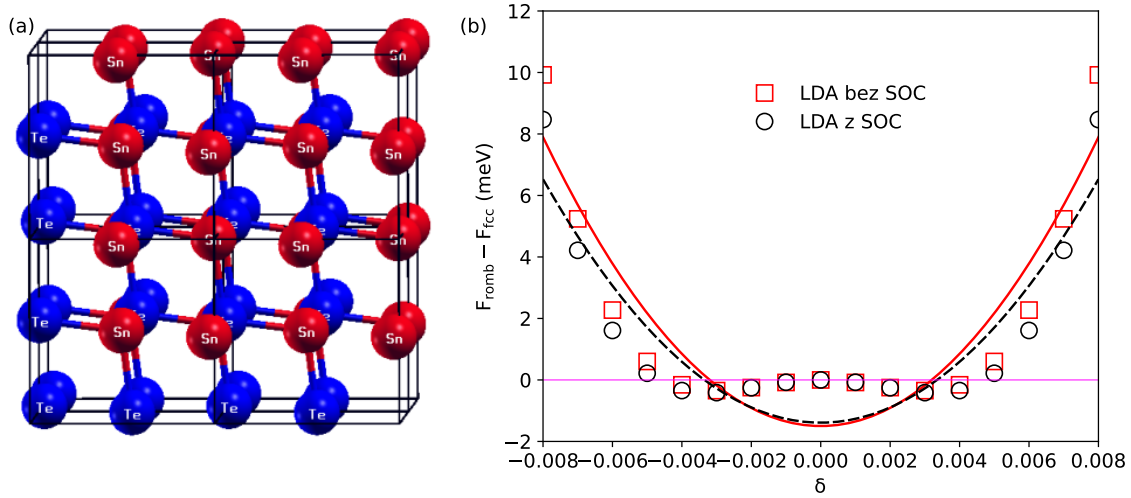


Rysunek 8.19: (a) Fononowa relacja dyspersji $\text{Sn}_{31}\text{In}_1\text{Te}_{32}$ wraz z poszerzeniem linii fononowych (powiększonym 50x), (b) funkcja Eliashberga wraz ze znormalizowaną fononową gęstością stanów i (c) z kumulatywną stałą sprzężenia elektron-fonon. Panele (a-c) w górnym rzędzie obliczono dla struktury ze zrelaksowanymi atomami, a (d-f) w dolnym rzędzie przedstawiają wyniki bez relaksacji pozycji atomowych. Parcjalna gęstość stanów In jest pomnożona przez tę samą stałą co całkowita gęstość stanów i jeszcze przez 32.

8.4 Dystorsja romboedryczna

Na koniec warto zastanowić się nad wpływem struktury romboedrycznej na nadprzewodnictwo $\text{Sn}_{1-x}\text{In}_x\text{Te}$. W eksperymencie dla $x=0.017$ obserwowano skokowy wzrost T_c , ale podobna anomalia w temperaturze przemiany ferroelektrycznej T_F nie występuje [206]. Z tego powodu miękkie tryby optyczne związane z przemianą ferroelektryczną nie powinny powodować silnego wzmocnienia nadprzewodnictwa od domieszki

In. Poza tym T_F maleje ze wzrostem koncentracji nośników, ale T_c rośnie, co sugeruje że tendencja do dystorsji nie sprzyja nadprzewodnictwu, albo istotnie na nadprzewodnictwo nie wpływa.



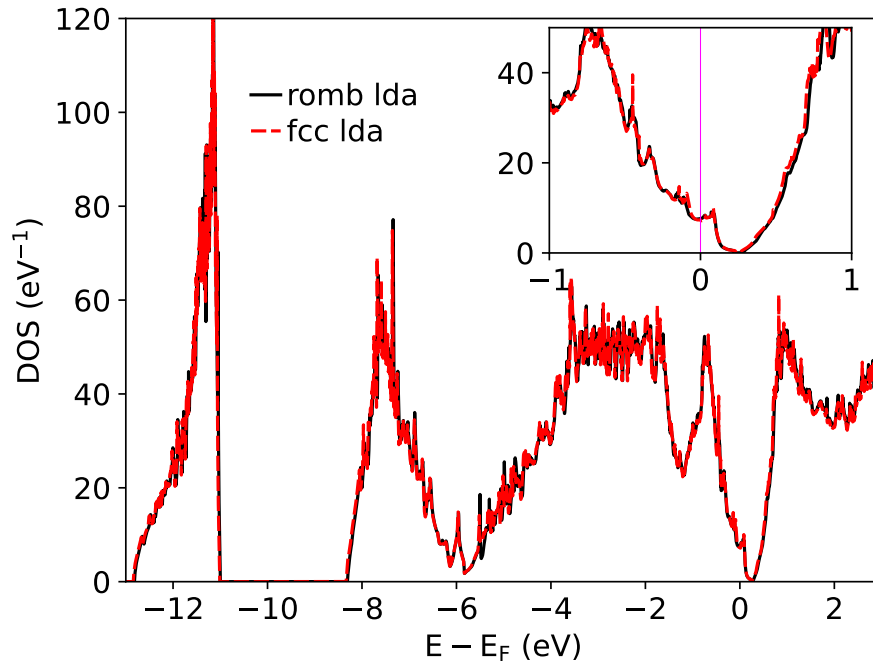
Rysunek 8.20: (a) Dystorsja romboedryczna ($\delta = 0.03$) w SnTe i (b) różnica energii swobodnej między strukturą romboedryczną a regularną ściennie centrowaną w funkcji przesunięcia podsieci δ . Ciągła i przerywana krzywa są dopasowanymi parabolami.

Dystorsja romboedryczna charakteryzuje się rozsunieniem pozycji atomów na podsieciach. Pozycje atomowe w komórce elementarnej SnTe można zapisać jako $(uuu) + (000, \frac{1}{2}\frac{1}{2}0, \frac{1}{2}0\frac{1}{2}, 0\frac{1}{2}\frac{1}{2})$ dla Sn i $(\bar{u}\bar{u}\bar{u}) + (000, \frac{1}{2}\frac{1}{2}0, \frac{1}{2}0\frac{1}{2}, 0\frac{1}{2}\frac{1}{2})$ dla Te, gdzie $u = 0.25 - \delta$ w strukturze romboedrycznej, a w strukturze regularnej przesunięcie podsieci $\delta = 0$. Strukturę romboedryczną pokazano na rysunku 8.20(a), a panel (b) przedstawia obliczenia różnicy energii swobodnej między strukturą romboedryczną a regularną SnTe (dla eksperymentalnej stałej sieci $a = 6.32 \text{ \AA}$). Znalezione minimum występuje dla $\delta = 0.003$ i jest w dobrej zgodności z wynikiem z pomiarów dyfrakcji neutronów [265], w którym zmierzono $\delta = 0.004$. Dalsze obliczenia w tym rozdziale prowadzono z eksperymentalną wartością δ i bez relaksacji pozycji atomów, przy pomocy metody DFTP i pakietu QE bez uwzględnienia sprzężenia spin-orbita. Analogicznie jak w przypadku struktury regularnej podstawiono jeden atom indu za cynę w superkomórce, zrelaksowano jej objętość i uzyskano $a = 12.4763 \text{ \AA}$, która jest większa o 0.15% od stałej sieci superkomórki regularnej.

Elektronowa gęstość stanów w komórce romboedrycznej, przedstawiona na rys. 8.21, praktycznie nie różni się od tej dla struktury regularnej. Natomiast widać wyraźnie różnice w fononowej relacji dyspersji na rys. 8.22(a). W przedziale 0 do 1 THz nie występują zmiękczone mody optyczne, które wskazywały na przemianę do struktury romboedrycznej. Z kolei mody akustyczne na ścieżce $\Gamma\text{-M-X-}\Gamma$ są bardziej zmiękczone. Funkcja Eliashberga w 8.22(b) podobnie wykazuje podbicie wartości względem fononowej gęstości stanów dla częstości 2 do 2.5 THz. Średnia częstość $\langle \omega_{log}^{\alpha^2 F} \rangle = 2.2136 \text{ THz}$ jest niższa niż w strukturze regularnej, ale stała sprzężenia elektron-fonon $\lambda = 0.2228$ osiągnęła większą wartość o ok. 3%. Poszerzenie linii fononowych dla zmiękczonego modu akustycznego pozostało bardzo małe skąd wynika tylko niewielki wzrost λ .

Obliczoną temperaturę krytyczną przejścia w stan nadprzewodzący T_c , na podstawie wzoru Allena-Dynesa w funkcji μ^* przedstawia rys. 8.23. Pomimo dwukrotnie większej λ niż z obliczeń RMTA T_c dla

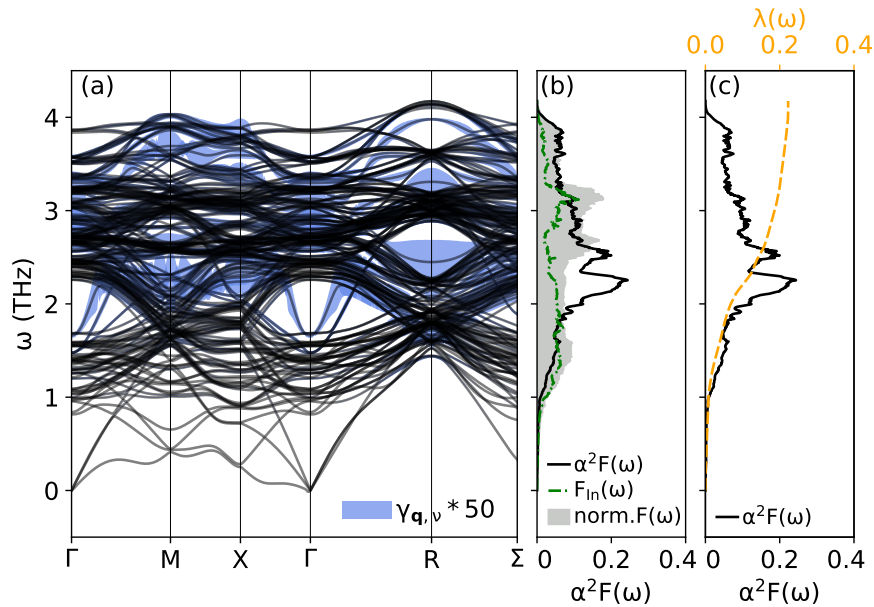
typowych wartości $\mu^* = 0.1 - 0.13$ jest nadal bliska zero. Zatem dystorsja romboedryczna, w ramach wykonanych w rozprawie obliczeń, nie doprowadziła do znacznego podbicia stałej sprzężenia elektron-fonon λ , pozostawiając ją w rejonie $\lambda \sim 0.2$. Pokazuje to, że przyjęcie struktury regularnej ściennie centrowanej dla dalszych przyszłych badań nadprzewodnictwa w SnTe:In , włączając w to obliczenia DFPT uwzględniające sprzężenie spin-orbita, jest dobrym przybliżeniem.



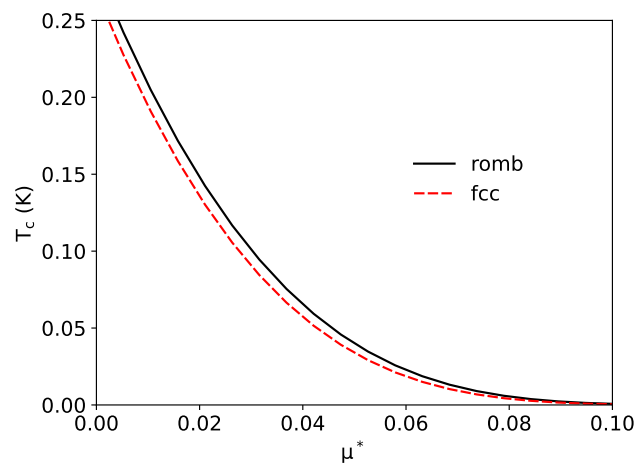
Rysunek 8.21: Elektronowa gęstość stanów $\text{Sn}_{31}\text{In}_1\text{Te}_{32}$ w strukturze z romboedrycznej. Wstawka pokazuje zbliżenie na poziom Fermiego.

8.5 Podsumowanie

Podsumujmy najważniejsze z uzyskanych w tym rozdziale wyników obliczeń stałej sprzężenia elektron-fonon λ . Przybliżona metoda RMTA, ze współczynnikami McMillana-Hopfielda wyznaczonymi z zaniebdaniem sprzężenia spin-orbita, przewiduje $\lambda = 0.1 - 0.2$ dla SnTe:In i koncentracji In 2% - 7%, oraz $\lambda = 0.04 - 0.07$ dla PbTe:Tl przy koncentracjach Tl 0.6% - 1.4%. Obliczenia DFPT dla superkomórki $\text{Sn}_{31}\text{In}_1\text{Te}_{32}$ (koncentracja In 3.125%, zaniebdane SOC) przewidują $\lambda \simeq 0.2$, z niewielkim wpływem dystorsji romboedrycznej. Wyniki te nie pozwalają uzyskać wartości temperatury krytycznej zgodnej z eksperymentem. Należy zatem zadać pytanie, czy przesądza to o niefononowym mechanizmie nadprzewodnictwa w SnTe:In i PbTe:Tl ? Problem należy raczej uznać za nierozstrzygnięty, a z pewnością trudny do dokładnego zbadania ze względu na konieczność zastosowania wielu przybliżeń i ograniczeniu dokładności prowadzonych obliczeń (redukcja siatek k , parametrów odcięcia funkcji falowych czy gęstości ładunkowych i zaniebdanie sprzężenia spin-orbita). Problematyczny pozostaje również wpływ oddziaływań kulombowskich, sprowadzający się do wyboru wartości parametru pseudopotencjału μ^* , wszak układy te nie są typowymi metalami, dla których przyjmujemy $\mu^* = 0.10 - 0.13$, można więc spodziewać się niższej wartości μ^* . Dokładniejszą odpowiedź na pytanie czy za nadprzewodnictwo tych układów odpowiada oddziaływa-



Rysunek 8.22: $\text{Sn}_{31}\text{In}_1\text{Te}_{32}$ w strukturze z romboedrycznej: (a) fononowa relacja dyspersji z poszerzeniem linii fononowych (powiększonym 50x), (b) funkcja Eliashberga wraz ze znormalizowaną fononową gęstością stanów i (c) z kumulatywną stałą sprzężenia elektron-fonon. Parcjalna gęstość stanów In jest pomnożona przez tą samą stałą co całkowita gęstość stanów i jeszcze przez 32.



Rysunek 8.23: T_c w funkcji parametru pseudopotencjału kulombowskiego μ^* dla $\text{Sn}_{31}\text{In}_1\text{Te}_{32}$ w strukturze romboedrycznej i regularnej ściennie centrowanej.

nie elektron-fonon mogłyby dać obliczenia przy pomocy teorii funkcjonału gęstości dla nadprzewodników (SCDFT), w których uwzględnione jest wprost oddziaływanie kulombowskie. Podjęto próbę ich wykonania dla $\text{Sn}_{31}\text{In}_1\text{Te}_{32}$, ale niestety wymagania mocy obliczeniowej przerosły dostępne zasoby (m.in. wymagana pamięć 1 TB RAM na pojedynczy rdzeń do obliczenia jądra oddziaływania kulombowskiego okazała się zbyt duża).

Początek tego rozdziału poświęcono na porównanie kilku metod i podkreślenie trudności w przewidywaniu własności $\text{Sn}_{1-x}\text{In}_x\text{Te}$ i $\text{Pb}_{1-x}\text{Tl}_x\text{Te}$. Nie znaleziono jednej metody pozwalającej jednocześnie dobrze opisać przerwę pasmową, kształt pasma walencyjnego i strukturę fononową. Problem z dokładnym

opisem stanów elektronowych w SnTe i PbTe w pobliżu krawędzi pasma walencyjnego jest znany w literaturze i objawia się m.in. trudnościami w dokładnym obliczeniu termosiły obu materiałów. Prawdopodobnie rzutuje to również na dokładność obliczeń siły sprzężenia elektron-fonon. Nie można wykluczyć, że przeprowadzenie obliczeń na gęstszych siatkach, z większymi energiami odcięcia i z uwzględnieniem sprzężenia spin-orbita zwiększy uzyskiwane wartości λ . Należy uznać ten krok za niezbędny do kontynuacji podjętych badań, które będą prowadzone przez autora rozprawy w przyszłości.

Ważnym aspektem, który również należałoby rozważyć jako możliwe źródło zaniżenia uzyskiwanych wartości λ , jest zaniedbanie efektów anharmonicznych i wpływu wakansji na sprzężenie elektron-fonon w SnTe:In i PbTe:Tl . Liczne prace dowodzą, że spektra fononowe w tych układach wykazują silne efekty anharmoniczne [245,266], można więc postawić hipotezę, że podbijają one stałą sprzężenia elektron-fonon, co obserwowano w innych materiałach [267].

Podsumowanie rozprawy

W niniejszej pracy przedstawiono wyniki obliczeń własności elektronowych, fononowych, strukturalnych i nadprzewodzących w związkach Heuslera MgPd_2Sb , LiGa_2Ir , LiPd_2X ($\text{X}=\text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$), ScAu_2Al oraz w rezonansowo domieszkowanych $\text{Pb}_{1-x}\text{Tl}_x\text{Te}$ i $\text{Sn}_{1-x}\text{In}_x\text{Te}$. Głównym narzędziem wykorzystanym w pracy była teoria funkcjonału gęstości.

Za najważniejsze wyniki rozprawy można uznać:

- dla MgPd_2Sb i LiGa_2Ir :

1. Potwierdzenie mechanizmu parowania za pomocą oddziaływania elektron-fonon z umiarkowaną siłą sprzężenia, $\lambda = 0.611$ w MgPd_2Sb i $\lambda = 0.675$ w LiGa_2Ir . Wyznaczenie T_c z dobrą zgodnością z eksperymentem, $T_c = 2.16$ K w MgPd_2Sb i $T_c = 3.57$ K w LiGa_2Ir .
2. Zbadanie wpływu oddziaływania spin-orbita, które okazało się istotnie zmieniać strukturę fononową LiGa_2Ir , ale w przypadku MgPd_2Sb było pomijalne.
3. Dokładne odtworzenie eksperymentalnej zależności T_c od ciśnienia, $\Delta T_c/p = -0.27$ K/GPa w MgPd_2Sb i $\Delta T_c/p = -0.05$ K/GPa w LiGa_2Ir . Badanie własności mechanicznych, w tym wyznaczenie modułu sztywności, $B = 106$ GPa w MgPd_2Sb i $B = 139$ GPa w LiGa_2Ir .

- dla LiPd_2X ($\text{X}=\text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$):

1. Potwierdzenie mechanizmu parowania za pomocą oddziaływania elektron-fonon z umiarkowaną siłą sprzężenia, z λ w przedziale $0.3 - 0.5$.
2. Zasugerowanie istnienia nadprzewodnictwa w LiPd_2Si w niskiej temperaturze. Stanowiło to motywację do powtórzenia badań doświadczalnych, w których zgodnie z wynikami obliczeń odkryto nadprzewodnictwo w temperaturze bliskiej 1 K.
3. Pierwszy mod akustyczny LiPd_2Ge i LiPd_2Sn jest silnie zmiękczone i częstotliwości w pobliżu $\mathbf{q} = (1/3, 1/3, 0)$ przyjmują urojone wartości. Wskazuje to na potencjalną niestabilność struktury, chociaż w eksperymencie nie zaobserwowano śladów innych przemian fazowych (poza przejściem w stan nadprzewodzący).
4. Badania przyczyn powstania miękkiego modu w LiPd_2Ge . Niestabilność pozostaje niezmienną pomimo usztywnienia struktury pod ciśnieniem 10 GPa. Obliczona funkcja nestingu powierzchni Fermiego nie wykazuje wyraźnego podbicia dla wektorów \mathbf{q} w pobliżu minimum miękkiego modu, więc należy go wykluczyć jako możliwą przyczynę niestabilności struktury.

Nie znaleziono tendencji do dystorsji tetragonalnej i modulacji struktury (fazy CDW). Wychylając pojedyncze atomy w superkomórce zaobserwowano niewielkie odstępstwa od potencjału harmonicznego, więc przyczyną powstania miękkiego modu mogą być efekty anharmoniczne. Przybliżenie harmoniczne prawdopodobnie nie jest wystarczające do opisu struktury fononowej LiPd_2Ge .

- dla ScAu_2Al :

1. Potwierdzenie mechanizmu parowania za pomocą oddziaływania elektron-fonon z silnym sprzężeniem $\lambda = 1.25$. Korzystając z formuły Allena-Dynesa z poprawkami dla silnego sprzężenia uzyskano $T_c = 5.43$ K, która jest w dobrej zgodności z eksperymentem.
2. Zidentyfikowanie nestingu powierzchni Fermiego jako przyczyny zmiękczenia fononów akustycznych na odcinku Γ - X i w pobliżu punktu K .
3. Badanie wpływu SOC, które zwiększa λ aż o 30% (z 0.97 bez SOC).
4. Wykonanie obliczeń SCDFT, które według najlepszej wiedzy autora zostały po raz pierwszy przeprowadzone dla związku Heuslera. Obliczona $T_c = 5.16$ K jest w doskonałej zgodności z eksperymentem.
5. ScAu_2Al okazuje się być dwuprzerwowym nadprzewodnikiem, przy czym obie przerwy przyjmują podobne wartości. Przerwa ma symetrię s-wave z umiarkowaną anizotropią, która objawia nietypowym kształtem krzywej gęstości stanów kwazicząstek. Duża wartość stosunku $4 < 2\Delta/k_B T_c < 5$, znacznie większa od charakterystycznej wartości 3.53 z teorii BCS, potwierdza charakter silnego sprzężenia elektron-fonon.
6. Zbadanie wpływu fluktuacji spinowych, które okazały się mieć niewielki wpływ i obniżyły T_c o 0.37 K.

- dla $\text{Pb}_{1-x}\text{Tl}_x\text{Te}$ i $\text{Sn}_{1-x}\text{In}_x\text{Te}$:

1. Pokazanie ogromnego wpływu funkcjonałów wymiennie-korelacyjnych na strukturę elektronową, fononową i termosiłę w SnTe .
2. Zbadanie wpływu relaksacji pozycji atomowych na widmo fononowe SnTe:In i PbTe:Tl . Relaksacja pozycji zauważalnie obniża średnie częstotliwości $\langle \omega^2 \rangle$ i zwiększa siłę oddziaływania elektron-fonon w pobliżu atomu domieszki i najbliższych sąsiadów (atomów Te).
3. Wyznaczenie stałej sprzężenia elektron-fonon w przybliżeniu RMTA. Uzyskane zbyt małe wartości $\lambda = 0.1 - 0.2$ dla SnTe:In i koncentracji In 2% - 7%, oraz $\lambda = 0.04 - 0.07$ dla PbTe:Tl przy koncentracjach Tl 0.6% - 1.4% pokazują, że w ramach tego przybliżenia nie da się opisać elektronowo-fononowego mechanizmu nadprzewodnictwa w tych związkach.
4. Wykonanie obliczeń DFPT w superkomórce $\text{Sn}_{31}\text{In}_1\text{Te}_{32}$ symulującej domieszkowanie ok. 3.125% In. Uzyskana $\lambda = 0.217$ pozwala uzyskać skończoną T_c rzędu 0.1 K ale jest zaniżona o około 0.2 w stosunku do przewidywań na bazie eksperymentu.

5. Zbadanie wpływu dystorsji romboedrycznej SnTe , która występuje w niskich temperaturach. W niewielkim stopniu sprzyja ona nadprzewodnictwu $\text{Sn}_{1-x}\text{In}_x\text{Te}$ zwiększając λ o ok. 3%. Jednak do badania nadprzewodnictwa w tym związku można z dobrym przybliżeniem korzystać ze struktury regularnej ściennie centrowanej.
6. Problem parowania elektron-fonon w $\text{Pb}_{1-x}\text{Tl}_x\text{Te}$ i $\text{Sn}_{1-x}\text{In}_x\text{Te}$ uznano za nierozstrzygnięty w ramach przeprowadzonych obliczeń.

Przedstawione wyniki w tej rozprawie nie wyczerpują przyszłych prac nad tymi związkami. Na przykład nowe badania eksperymentalne ScAu_2Al zostały podjęte dzięki uzyskanym wynikom teoretycznym, w szczególności z powodu bardzo dużej stałej sprzężenia elektron-fonon, nietypowemu widmo fononowemu i anizotropii przerwy nadprzewodzącej. Obliczenia DFPT w $\text{Sn}_{31}\text{In}_1\text{Te}_{32}$ są kontynuowane, celem sprawdzenia wpływu sprzężenia spin-orbita na stałą sprzężenia λ .

Część III

Dodatki

Dodatek A

Metoda zimnego rozmycia

W praktyce obliczeniowej Deltę Diraca można przybliżyć różnymi funkcjami, a w najprostszym przypadku gaussianem. Wprowadzenie fikcyjnej temperatury elektronowej σ poszerza gęstość stanów i wygładza nieciągłości, dzięki czemu próbkowanie przestrzeni odwrotnej zbiorem punktów \mathbf{k} zostaje poprawione, zwłaszcza gdy jest ich niewiele. Jest to szczególnie pomocne w liczeniu całek po powierzchni Fermiego dla metali.

Bardziej wyrafinowaną techniką jest metoda zimnego rozmycia (Marzari-Vanderbilt-DeVita-Payne [50, 185]), w której wykorzystuje się funkcję:

$$\tilde{\delta}(x) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-[x-1/\sqrt{2}]^2} (2 - \sqrt{2}x), \quad (\text{A.1})$$

$$\delta(x) = \frac{\tilde{\delta}(x)}{\sigma} \quad (\text{A.2})$$

gdzie $x \equiv x_{n\mathbf{k}} = (E_F - E_{n\mathbf{k}})/\sigma$. Wyznaczone funkcje δ można także wykorzystać do liczenia średnich ważonych gęstością stanów w danym punkcie \mathbf{k} , na przykład do obliczenia średniej wartości przerwy nadprzewodzącej:

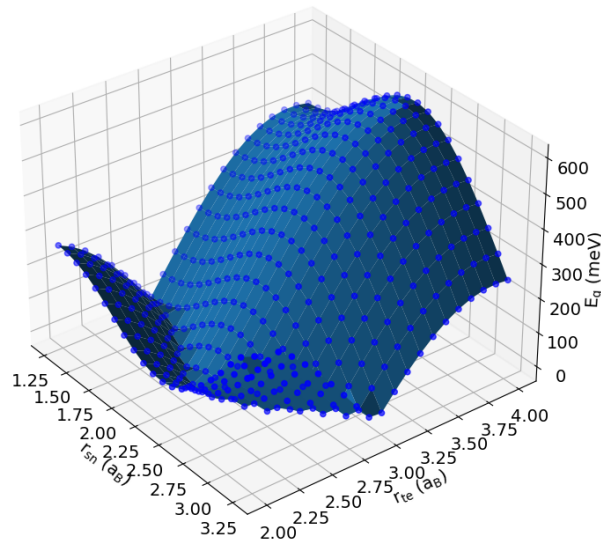
$$\bar{\Delta}_n = \frac{\sum_{\mathbf{k}} \Delta_{n\mathbf{k}} \tilde{\delta}(x_{n\mathbf{k}})}{\sum_{\mathbf{k}} \tilde{\delta}(x_{n\mathbf{k}})}. \quad (\text{A.3})$$

Wadą metody rozmycia jest element arbitralności związany z wyborem wartości parametru σ .

Dodatek B

Generowanie pseudopotencjałów LDA-1/2

Pseudopotencjały do metody LDA-1/2 wygenerowano za pomocą programu `ld1.x`, który jest dostępny w pakiecie QE. Punktem startowym były pseudopotencjały `kjpaw` z funkcjonałem wymiennie-korelacyjnym LDA, dostępne z bazy `pslibrary.1.0.0`. Zmodyfikowano orbitale `Sn-5p` i `Te-5p` i wygenerowano pseudopotencjały w funkcji r_c (`rcutv`). Obliczenia E_g dla struktury z eksperymentalną stałą sieci pokazano na rysunku B.1. Maksymalną $E_g = 594$ meV osiąga się przy $r_{Sn} = 2.35$ i $r_{Te} = 3.9$. Przykładowe pliki wejściowe załączono poniżej w B.2,B.3.



Rysunek B.1: Przerwa pasmowa $SnTe$ z eksperymentalną stałą sieci w funkcji r_{Sn} i r_{Te} .

```
&input
  title='Sn',
  zed=50.0,
  config=' [Kr] 5s2 5p2 4d10',
  iswitch=4,
rel=2
/
&test
  file_pseudo='Sn.rel-pz-dn-kjpaw_psl.1.1.0.0.UPF',
  file_pseudopw='Sn.rel-lda05-2.45.UPF',
  configts(1)='5s2 5p2 4d10',
  configts(2)='5s2 5p1.5 4d10',
  rcutv= 2.35
/
```

Rysunek B.2: Plik wejściowy do wygenerowania pseudopotencjału Sn metodą LDA-1/2.

```
&input
  title='Te',
  zed=52.0,
  config=' [Kr] 5s2 5p4 4d10 5d-1',
  iswitch=4,
rel=2
/
&test
  file_pseudo='Te.rel-pz-n-kjpaw_psl.1.1.0.0.UPF',
  file_pseudopw='Te.rel-lda05-3.7.UPF',
  configts(1)='5s2 5p4 4d10 5d-1',
  configts(2)='5s2 5p3.5 4d10 5d-1',
  rcutv=3.9
/
```

Rysunek B.3: Plik wejściowy do wygenerowania pseudopotencjału Te metodą LDA-1/2.

Dodatek C

Obliczenia transportowe

Półklasyczna teoria Boltzmanna [268–270] pozwala obliczyć własności transportowe na podstawie struktury pasmowej $\epsilon_{i\mathbf{k}}$ z DFT. Gęstość prądu j w obecności pola elektrycznego E , magnetycznego B i gradientu temperatury ∇T może być zapisana za pomocą tensorów przewodnictwa:

$$j_i = \sigma_{ij}E_j + \sigma_{ijk}E_iB_j + v_{ij}\nabla_jT + \dots, \quad (\text{C.1})$$

które mają postać:

$$\sigma_{\alpha\beta}(i, \mathbf{k}) = e^2\tau_{i\mathbf{k}}v_\alpha(i, \mathbf{k})v_\beta(j, \mathbf{k}), \quad (\text{C.2})$$

$$\sigma_{\alpha\beta\gamma}(i, \mathbf{k}) = e^3\tau_{i\mathbf{k}}^2\epsilon_{\gamma uv}v_\alpha(i, \mathbf{k})v_u(j, \mathbf{k})M_{\beta u}^{-1}(i, \mathbf{k}), \quad (\text{C.3})$$

gdzie $\epsilon_{\gamma uv}$ oznacza symbol Levi-Civity, a $v_\alpha(i, \mathbf{k})$ jest prędkością grupową:

$$v_\alpha(i, \mathbf{k}) = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial \epsilon_{i\mathbf{k}}}{\partial k_\alpha}. \quad (\text{C.4})$$

Czas relaksacji $\tau_{i\mathbf{k}}$ w ogólności zależy od wektora falowego i indeksu pasma, ale w praktyce najczęściej stosuje się przybliżenie stałego czasu relaksacji, które dobrze się sprawdza nawet w silnie anizotropowych związkach [271].

Całkując po wszystkich N wektorach falowych otrzymuje się tak zwaną funkcję transportową:

$$\sigma_{\alpha\beta}(\epsilon) = \frac{1}{N} \sum_{i, \mathbf{k}} \sigma_{\alpha\beta}(i, \mathbf{k}) \frac{\delta(\epsilon - \epsilon_{i\mathbf{k}})}{d\epsilon}, \quad (\text{C.5})$$

z której można obliczyć makroskopowo mierzalne przewodnictwo elektryczne:

$$\sigma_{\alpha\beta}(T, \mu) = \frac{1}{\Omega} \int \sigma_{\alpha\beta}(\epsilon) \left[-\frac{\partial f_\mu(T, \epsilon)}{\partial \epsilon} \right] d\epsilon, \quad (\text{C.6})$$

gdzie $f_\mu(T, \epsilon)$ jest rozkładem Fermiego Diraca. Z kolei termositę oblicza się z:

$$S_{ij} = E_i(\nabla_j T)^{-1} = (\sigma_{\alpha i})^{-1}v_{\alpha j}, \quad (\text{C.7})$$

$$v_{\alpha\beta}(T, \mu) = \frac{1}{eT\Omega} \int \sigma_{\alpha\beta}(\epsilon)(\epsilon - \mu) \left[-\frac{\partial f_\mu(T, \epsilon)}{\partial \epsilon} \right] d\epsilon. \quad (\text{C.8})$$

Dodatek D

Metoda KKR-CPA

Szczegółowe wprowadzenie metody Korringi-Kohna-Rostokera (KKR) [25, 68, 272, 273] wykracza poza ramy tej rozprawy, dlatego w tym dodatku tylko pokrótce ją opisano.

Metoda KKR została skonstruowana w oparciu o formalizm funkcji Greena i teorię wielokrotnego rozpraszania. Elektrony można potraktować jako fale padające na centra rozproszeniowe, którymi są atomy. Zakłada się, że fala rozchodząca się w kryształach jest superpozycją fal powstałych na wszystkich centrach. Dzięki temu można oddzielić własności atomów zawarte w macierzy rozpraszania $t(E)$ od geometrii kryształu, która jest definiowana przez macierz stałych struktury $B(E, \mathbf{k})$. Opisanie potencjału w hamiltonianie kryształu jest bardzo skomplikowane, dlatego często stosuje się przybliżenie potencjału sferycznego, w którym atomy otacza się nieprzekrywającymi się sferami (MT, *muffin tin*) a wewnątrz nich potencjał ma symetrię sferyczną.

W obliczeniach struktury elektronowej najpierw wyznacza się swobodną funkcję Greena i macierz stałych struktury. Następnie tworzy się potencjał efektywny i znajduje macierz rozpraszania. Funkcję Greena kryształu można znaleźć rozważając wszystkie możliwe ścieżki propagacji fali między węzłami. Cykl samouzgodniony zamyka wyznaczenie nowego potencjału z funkcji Greena. Po osiągnięciu zbieżności wyznacza strukturę elektronową z warunku istnienia biegunów funkcji Greena, który jest nazywany równaniem sekularnym KKR:

$$\det |t^{-1}(E) - B(E, \mathbf{k})| = 0. \quad (\text{D.1})$$

Badanie związków z nieporządkiem podstawieniowym $A_{1-x}B_x$ jest możliwe na przykład dzięki przybliżeniu *Coherent Potential Approximation* (CPA). Struktura periodyczna jest przywrócona przez zastąpienie różnych atomów efektywnymi centrami rozproszeniowymi. Warunek CPA zapewnia, że sieć efektywnych atomów CPA opisze własności uśrednione po wszystkich możliwych konfiguracjach atomów A i B [68]. Ceną wprowadzenia warunku CPA jest zespolony potencjał, ale zapewnią on dodatkową korzyść, ponieważ energia elektronowa także staje się zespolona i jej część urojona opisuje czas życia elektronu w danym stanie \mathbf{k} .

Dorobek naukowy autora

Wykaz publikacji

1. K. Górnicka, G. Kuderowicz, E. M. Carnicom, K. Kutorasiński, B. Wiendlocha, R. J. Cava, T. Klimczuk, „Soft-mode enhanced type-I superconductivity in LiPd₂Ge”, *Physical Review B* **102**, 024507 (2020).
2. M. J. Winiarski, G. Kuderowicz, K. Górnicka, L. S. Litzbarski, K. Stolecka, B. Wiendlocha, R. J. Cava, T. Klimczuk, „MgPd₂Sb: A Mg-based Heusler-type superconductor”, *Physical Review B* **103**, 214501 (2021).
3. K. Górnicka, G. Kuderowicz, M. J. Winiarski, B. Wiendlocha, T. Klimczuk, „Superconductivity in LiGa₂Ir Heusler type compound with VEC = 16”, *Scientific Reports* **11**, 16517 (2021).
4. G. Kuderowicz, P. Wójcik, B. Wiendlocha, „Electronic structure, electron-phonon coupling, and superconductivity in noncentrosymmetric ThCoC₂ from ab initio calculations”, *Physical Review B* **104**, 094502 (2021).
5. G. Kuderowicz, B. Wiendlocha, „The effect of Ni doping on the electronic structure and superconductivity in the noncentrosymmetric ThCoC₂”, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **546**, 168688 (2022).
6. G. Kuderowicz, P. Wójcik, B. Wiendlocha, „Pressure effects on the electronic structure, phonons and superconductivity of noncentrosymmetric ThCoC₂”, *Physical Review B* **105**, 214528 (2022).
7. G. Kuderowicz, B. Wiendlocha, Strong-coupling superconductivity of the Heusler-type compound ScAu₂Al: *Ab-initio* studies, przyjęta do publikacji w *Physical Review B*. <https://arxiv.org/abs/2311.06075>

Wystąpienia konferencyjne (jako autor prezentujący)

1. G. Kuderowicz, B. Wiendlocha, „Struktura elektronowa i sprzężenie elektron-fonon w niecentrosymetrycznym ThCoC₂ i ThCo_{1-x}Ni_xC₂”, 45. Zjazd Fizyków Polskich, 13-18 wrzesień 2019, Kraków, Polska. (plakat)
2. G. Kuderowicz, B. Wiendlocha, „Electronic structure and electron-phonon coupling in noncentrosymmetric ThCoC₂ i ThCo_{1-x}Ni_xC₂”, XIX Krajowa Konferencja Nadprzewodnictwa, 6-11 październik 2019, Bronisławów, Polska. (plakat)

3. G. Kuderowicz, K. Górnicka, T. Klimczuk, E. M. Carnicom, R. J. Cava, B. Wiendlocha, „Superconductivity and soft-mode behavior in LiPd_2X compounds ($\text{X} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$)”, 5th Workshop on ab initio phonon calculations, 3-6 grudzień 2019, Kraków, Polska. (plakat)
4. G. Kuderowicz, K. Górnicka, E. M. Carnicom, K. Kutorasiński, T. Klimczuk, R. J. Cava, B. Wiendlocha, „Soft-mode enhanced type-I superconductivity in LiPd_2Ge ”, European CMetAC Days 2020, 7-10 grudzień 2020, online. (referat).
5. G. Kuderowicz, K. Górnicka, E. M. Carnicom, K. Kutorasiński, T. Klimczuk, R. J. Cava, B. Wiendlocha, „Soft-mode enhanced type-I superconductivity in LiPd_2Ge ”, DPG Spring Meeting Surface-Science 2021, 1-4 marzec 2021, online. (plakat)
6. G. Kuderowicz, K. Górnicka, K. Kutorasiński, E. M. Carnicom, R. J. Cava, T. Klimczuk, B. Wiendlocha, „Superconductivity and soft-mode behaviour in Heusler compounds LiPd_2X ($\text{X}=\text{Si},\text{Ge},\text{Sn}$) – theoretical studies”, The International Conference on Solid Compounds of Transition Elements SCTE 2021, 12-15 kwiecień 2021, online. (referat)
7. G. Kuderowicz, P. Wójcik, B. Wiendlocha, „Non-s-wave superconductivity in noncentrosymmetric ThCoC_2 in view of ab initio calculations and Eliashberg formalism”, Cracow Colloquium on f-electron systems (CCFES 2021), 18-21 kwiecień 2021, online. (referat)
8. G. Kuderowicz, K. Górnicka, E. M. Carnicom, K. Kutorasiński, T. Klimczuk, R. J. Cava, B. Wiendlocha, „Soft-mode enhanced type-I superconductivity in LiPd_2Ge ”, 2021 Virtual School on Electron-Phonon Physics and the EPW code, 14-18 czerwiec 2021, online. (plakat)
9. G. Kuderowicz, K. Kutorasiński, B. Wiendlocha, „Investigation of the soft mode behaviour in superconducting Heusler LiPd_2Ge ”, The European Conference Physics of Magnetism 2021, 28 czerwiec – 2 lipiec 2021, online. (plakat)
10. G. Kuderowicz, K. Kutorasiński, B. Wiendlocha, „Investigation of the soft-mode behaviour in the superconducting Heusler LiPd_2Ge ”, 47. Zjazd Fizyków Polskich, 19-23 wrzesień 2021, Bydgoszcz, Polska. (referat).
11. G. Kuderowicz, K. Kutorasiński, B. Wiendlocha, „Origin of the phonon soft mode in Heusler compound LiPd_2Ge ”, XX Krajowa Konferencja Nadprzewodnictwa – nowe fazy, koncepcje i zastosowania, 22-26 maj 2022, Lublin, Polska. (referat)
12. G. Kuderowicz, P. Wójcik, B. Wiendlocha, „Electronic Structure, Electron-Phonon Coupling and Superconductivity in Noncentrosymmetric ThCoC_2 from Ab Initio calculations”, 13th International Conference on Materials and Mechanisms of Superconductivity & High Temperature Superconductors, 17-22 lipiec 2022, Vancouver, Kanada. (plakat)
13. G. Kuderowicz, P. Wójcik, B. Wiendlocha, „Electronic Structure, Electron-Phonon Coupling and Superconductivity in Noncentrosymmetric ThCoC_2 from Ab Initio calculations”, PSI-K 2022 Conference, 22-25 sierpień 2022, Lausanne, Szwajcaria. (plakat)

14. G. Kuderowicz, B. Wiendlocha, „Strong electron-phonon coupling and superconducting gap in Heusler-type superconductor ScAu_2Al ”, Recent progress in ab initio phonon calculations, 9 maj 2023, Kraków, Polska. (referat)
15. G. Kuderowicz, B. Wiendlocha, „Silne oddziaływanie elektron-fonon i przerwa nadprzewodząca w związku Heuslera ScAu_2Al ”, 48. Zjazd Fizyków Polskich, 1-7 wrzesień 2023, Gdańsk, Polska. (plakat)

Bibliografia

- [1] P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, G. L. Chiarotti, M. Cococcioni, I. Dabo, A. D. Corso, S. de Gironcoli, S. Fabris, G. Fratesi, R. Gebauer, U. Gerstmann, C. Gougoussis, A. Kokalj, M. Lazzeri, L. Martin-Samos, N. Marzari, F. Mauri, R. Mazzarello, S. Paolini, A. Pasquarello, L. Paulatto, C. Sbraccia, S. Scandolo, G. Sclauzero, A. P. Seitsonen, A. Smogunov, P. Umari, and R. M. Wentzcovitch, “QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials,” *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 21, p. 395502, sep 2009.
- [2] P. Giannozzi, O. Andreussi, T. Brumme, O. Bunau, M. B. Nardelli, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, M. Cococcioni, N. Colonna, I. Carnimeo, A. D. Corso, S. de Gironcoli, P. Delugas, R. A. D. Jr, A. Ferretti, A. Floris, G. Fratesi, G. Fugallo, R. Gebauer, U. Gerstmann, F. Giustino, T. Gorni, J. Jia, M. Kawamura, H.-Y. Ko, A. Kokalj, E. Kucukbenli, M. Lazzeri, M. Marsili, N. Marzari, F. Mauri, N. L. Nguyen, H.-V. Nguyen, A. O. de-la Roza, L. Paulatto, S. Ponce, D. Rocca, R. Sabatini, B. Santra, M. Schlipf, A. P. Seitsonen, A. Smogunov, I. Timrov, T. Thonhauser, P. Umari, N. Vast, X. Wu, and S. Baroni, “Advanced capabilities for materials modelling with QUANTUM ESPRESSO,” *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 29, no. 46, p. 465901, 2017.
- [3] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, R. Laskowski, F. Tran, and L. D. Marks, *WIEN2k, An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties*. Karlheinz Schwarz, Vienna University of Technology, Austria, 2018.
- [4] P. Blaha, K. Schwarz, F. Tran, R. Laskowski, G. K. H. Madsen, and L. D. Marks, “WIEN2k: An APW+lo program for calculating the properties of solids,” *J. Chem. Phys.*, vol. 152, no. 074101, 2020.
- [5] G. Kresse and J. Furthmüller, “Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set,” *Phys. Rev. B*, vol. 54, pp. 11169–11186, Oct 1996.
- [6] G. Kresse and D. Joubert, “From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method,” *Phys. Rev. B*, vol. 59, pp. 1758–1775, Jan 1999.
- [7] M. Kawamura, Y. Hizume, and T. Ozaki, “Benchmark of density functional theory for superconductors in elemental materials,” *Phys. Rev. B*, vol. 101, p. 134511, Apr 2020.

- [8] A. Togo, L. Chaput, T. Tadano, and I. Tanaka, "Implementation strategies in phonopy and phono3py," *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 35, no. 35, p. 353001, 2023.
- [9] A. Togo, "First-principles Phonon Calculations with Phonopy and Phono3py," *J. Phys. Soc. Jpn.*, vol. 92, no. 1, p. 012001, 2023.
- [10] G. K. Madsen and D. J. Singh, "BoltzTraP. A code for calculating band-structure dependent quantities," *Computer Physics Communications*, vol. 175, no. 1, pp. 67–71, 2006.
- [11] A. Bansil, S. Kaprzyk, P. E. Mijnaerends, and J. Toboła, "Electronic structure and magnetism of $\text{Fe}_{3-x}\text{V}_x\text{X}$ ($X = \text{Si}, \text{Ga}, \text{and Al}$) alloys by the KKR-CPA method," *Phys. Rev. B*, vol. 60, pp. 13396–13412, 1999.
- [12] T. Stopa, S. Kaprzyk, and J. Toboła, "Linear aspects of the Korringa–Kohn–Rostoker formalism," *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 16, no. 28, pp. 4921–4933, 2004.
- [13] S. Andermatt, J. Cha, F. Schiffmann, and J. VandeVondele, "Combining Linear-Scaling DFT with Subsystem DFT in Born–Oppenheimer and Ehrenfest Molecular Dynamics Simulations: From Molecules to a Virus in Solution," *Journal of Chemical Theory and Computation*, vol. 12, no. 7, pp. 3214–3227, 2016. PMID: 27244103.
- [14] P. Hohenberg and W. Kohn, "Inhomogeneous Electron Gas," *Phys. Rev.*, vol. 136, pp. B864–B871, Nov 1964.
- [15] M. Levy, "Universal variational functionals of electron densities, first-order density matrices, and natural spin-orbitals and solution of the v -representability problem," *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, vol. 76, p. 6062–6065, 1979.
- [16] G. Vignale and M. Rasolt, "Density-functional theory in strong magnetic fields," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 59, pp. 2360–2363, Nov 1987.
- [17] W. Kohn and L. J. Sham, "Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects," *Phys. Rev.*, vol. 140, pp. A1133–A1138, Nov 1965.
- [18] K. Capelle, "A bird's-eye view of density-functional theory," <https://arxiv.org/abs/cond-mat/0211443>, 2002.
- [19] R. M. Dreizler and E. K. U. Gross, *Density Functional Theory: An Approach to the Quantum Many-Body Problem*. Springer Berlin, Heidelberg, 1990.
- [20] R. Parr and W. Yang, *Density-functional theory of atoms and molecules*. Oxford University Press, Oxford, 1989.
- [21] D. M. Ceperley and B. J. Alder, "Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 45, pp. 566–569, Aug 1980.

- [22] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, “Generalized Gradient Approximation Made Simple,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 77, pp. 3865–3868, Oct 1996.
- [23] F. Aryasetiawan and O. Gunnarsson, “The GW method,” *Reports on Progress in Physics*, vol. 61, pp. 237–312, 1998.
- [24] A. D. Becke, “A new mixing of Hartree–Fock and local density-functional theories,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 98, no. 2, pp. 1372–1377, 1993.
- [25] P. Weinberger, *Electron Scattering Theory for Ordered and Disordered Matter*. Oxford: Clarendon Press, 1990.
- [26] P. Pyykko, “Relativistic effects in structural chemistry,” *Chemical Reviews*, vol. 88, no. 3, pp. 563–594, 1988.
- [27] B. Bransden and C. Joachain, *Physics of atoms and molecules*. Prentice Hall, 2003.
- [28] A. D. Corso, “Introduction to noncollinear magnetism and spin-orbit coupling in QUANTUM ESPRESSO.” https://people.sissa.it/~dalcorso/lectures/lecture_ncso_sb_2009.pdf, 2009.
- [29] M. Weissbluth, *Atoms and Molecules*. Academic Press, 1978.
- [30] J. Spalek, *Wstęp do fizyki materii skondensowanej*. Wydawnictwo naukowe PWN, 2015.
- [31] P. Blaha, “Wykład „The FP-LAPW and APW+lo methods” na warsztatach Application of Density-Functional Theory in Condensed-Matter Physics, Surface Physics, Chemistry, Engineering, and Biology.” https://th.fhi-berlin.mpg.de/th/meetings/FHIImd2003/Dtalks/FHI-WS2003-L11-Blaha-The_FP-LAPW_And_APW_Methods.pdf, 2003.
- [32] D. Vanderbilt, “Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism,” *Phys. Rev. B*, vol. 41, pp. 7892–7895, 1990.
- [33] S. Baroni, S. de Gironcoli, A. Dal Corso, and P. Giannozzi, “Phonons and related crystal properties from density-functional perturbation theory,” *Rev. Mod. Phys.*, vol. 73, pp. 515–562, Jul 2001.
- [34] C. Rostgaard, “The Projector Augmented-wave Method.” <https://arxiv.org/abs/0910.1921>, 2009.
- [35] A. M. Rappe, K. M. Rabe, E. Kaxiras, and J. D. Joannopoulos, “Optimized pseudopotentials,” *Phys. Rev. B*, vol. 41, pp. 1227–1230, Jan 1990.
- [36] F. Birch, “Finite Elastic Strain of Cubic Crystals,” *Phys. Rev.*, vol. 71, pp. 809–824, Jun 1947.
- [37] C. G. BROYDEN, “The Convergence of a Class of Double-rank Minimization Algorithms 1. General Considerations,” *IMA Journal of Applied Mathematics*, vol. 6, pp. 76–90, 03 1970.

- [38] R. Fletcher, "A new approach to variable metric algorithms," *The Computer Journal*, vol. 13, pp. 317–322, 01 1970.
- [39] D. Goldfarb, "A family of variable-metric methods derived by variational means," *Math. Comp.*, vol. 24, pp. 23–26, 1970.
- [40] D. F. Shanno, "Conditioning of quasi-Newton methods for function minimization," *Math. Comp.*, vol. 24, pp. 647–656, 1970.
- [41] P. Giannozzi and S. Baroni, *Handbook of materials modeling*. Springer Cham, 2020.
- [42] N. Ashcroft and N. Mermin, *Fizyka ciała stałego*. Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa 1986.
- [43] K. Parlinski, Z. Q. Li, and Y. Kawazoe, "First-Principles Determination of the Soft Mode in Cubic ZrO_2 ," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 78, pp. 4063–4066, May 1997.
- [44] E. N. Zein, "On density functional calculations of crystal elastic modula and phonon spectra," *Fizika Tverdogo Tela*, vol. 26, pp. 3028–3034, 1984.
- [45] S. Baroni, P. Giannozzi, and A. Testa, "Green's-function approach to linear response in solids," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 58, pp. 1861–1864, May 1987.
- [46] X. Gonze, "Adiabatic density-functional perturbation theory," *Phys. Rev. A*, vol. 52, pp. 1096–1114, Aug 1995.
- [47] A. Messiah, *Quantum mechanics*. North-Holland, Amsterdam, 1962.
- [48] S. de Gironcoli, "Lattice dynamics of metals from density-functional perturbation theory," *Phys. Rev. B*, vol. 51, pp. 6773–6776, Mar 1995.
- [49] M. Kawamura, Y. Gohda, and S. Tsuneyuki, "Improved tetrahedron method for the Brillouin-zone integration applicable to response functions," *Phys. Rev. B*, vol. 89, p. 094515, Mar 2014.
- [50] N. Marzari, D. Vanderbilt, A. De Vita, and M. C. Payne, "Thermal Contraction and Disordering of the Al(110) Surface," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 82, pp. 3296–3299, Apr 1999.
- [51] H. K. Onnes *Commun. Phys. Lab. Univ. Leiden Suppl.*, vol. 29, 1911.
- [52] J. Bardeen, L. N. Cooper, and J. R. Schrieffer, "Microscopic Theory of Superconductivity," *Phys. Rev.*, vol. 106, pp. 162–164, Apr 1957.
- [53] E. Maxwell, "Isotope Effect in the Superconductivity of Mercury," *Phys. Rev.*, vol. 78, pp. 477–477, May 1950.
- [54] C. A. Reynolds, B. Serin, W. H. Wright, and L. B. Nesbitt, "Superconductivity of Isotopes of Mercury," *Phys. Rev.*, vol. 78, pp. 487–487, May 1950.

- [55] V. L. Ginzburg and L. D. Landau *Zh. Eksp. Teor. Fiz.*, vol. 20, 1950.
- [56] A. A. Abrikosov *Zh. Eksp. Teor. Fiz.*, vol. 32, 1957.
- [57] L. N. Cooper, "Bound Electron Pairs in a Degenerate Fermi Gas," *Phys. Rev.*, vol. 104, pp. 1189–1190, Nov 1956.
- [58] H. Bartolf, *Fluctuation Mechanisms in Superconductors*. Springer Fachmedien, Wiesbaden, Germany, 2016.
- [59] K. M. Bastiaans, D. Chatzopoulos, J.-F. Ge, D. Cho, W. O. Tromp, J. M. van Ruitenbeek, M. H. Fischer, P. J. de Visser, D. J. Thoen, E. F. C. Driessen, T. M. Klapwijk, and M. P. Allan, "Direct evidence for Cooper pairing without a spectral gap in a disordered superconductor above T_c ," *Science*, vol. 374, no. 6567, pp. 608–611, 2021.
- [60] N. Bogoljubov, "On a new method in the theory of superconductivity," *Nuovo Cim*, vol. 7, p. 794–805, 1958.
- [61] J. Valatin, "Comments on the theory of superconductivity," *Nuovo Cim*, vol. 7, p. 843–857, 1958.
- [62] G. Grimvall, *The electron-phonon interaction in metals*. Amsterdam: North-Holland Publishing Company, 1981.
- [63] G. Eliashberg, "Interactions between electrons and lattice vibrations in a superconductor," *Sov. Phys. JETP*, vol. 3, pp. 696–702, 1960.
- [64] A. Migdal, "Interaction between electrons and lattice vibrations in a normal metal," *Sov. Phys. JETP*, vol. 34, pp. 996–1001, 1958.
- [65] M. Wierzbowska, S. de Gironcoli, and P. Giannozzi, "Origins of low- and high-pressure discontinuities of T_c in niobium," 2006.
- [66] W. L. McMillan, "Transition Temperature of Strong-Coupled Superconductors," *Phys. Rev.*, vol. 167, pp. 331–344, Mar 1968.
- [67] J. J. Hopfield, "Angular Momentum and Transition-Metal Superconductivity," *Phys. Rev.*, vol. 186, pp. 443–451, Oct 1969.
- [68] B. Wiendlocha, *Teoretyczne badania własności nadprzewodzących i magnetycznych wybranych układów międzymetalicznych*. Rozprawa doktorska, Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie, 2009.
- [69] G. D. Gaspari and B. L. Gyorffy, "Electron-Phonon Interactions, d Resonances, and Superconductivity in Transition Metals," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 28, pp. 801–805, Mar 1972.
- [70] D. A. Papaconstantopoulos, L. L. Boyer, B. M. Klein, A. R. Williams, V. L. Moruzzi, and J. F. Janak, "Calculations of the superconducting properties of 32 metals with $Z \leq 49$," *Phys. Rev. B*, vol. 15, pp. 4221–4226, May 1977.

- [71] B. Wiendlocha, J. Tobola, and S. Kaprzyk, “Search for Sc_3XB ($X = \text{In, Tl, Ga, Al}$) perovskites superconductors and proximity of weak ferromagnetism,” *Phys. Rev. B*, vol. 73, p. 134522, 2006.
- [72] I. R. Gomersall and B. L. Gyorffy, “A simple theory of the electron-phonon mass enhancement in transition metal compounds,” *Journal of Physics F: Metal Physics*, vol. 4, p. 1204, aug 1974.
- [73] I. I. Mazin, S. N. Rashkeev, and S. Y. Savrasov, “Nonspherical rigid-muffin-tin calculations of electron-phonon coupling in high- T_c perovskites,” *Phys. Rev. B*, vol. 42, pp. 366–370, Jul 1990.
- [74] P. B. Allen and R. C. Dynes, “Transition temperature of strong-coupled superconductors reanalyzed,” *Phys. Rev. B*, vol. 12, pp. 905–922, Aug 1975.
- [75] P. Morel and P. W. Anderson, “Calculation of the Superconducting State Parameters with Retarded Electron-Phonon Interaction,” *Phys. Rev.*, vol. 125, pp. 1263–1271, Feb 1962.
- [76] M. Lüders, M. A. L. Marques, N. N. Lathiotakis, A. Floris, G. Profeta, L. Fast, A. Continenza, S. Massidda, and E. K. U. Gross, “Ab initio theory of superconductivity. I. Density functional formalism and approximate functionals,” *Phys. Rev. B*, vol. 72, p. 024545, Jul 2005.
- [77] K. Capelle and E. K. U. Gross, “Density functional theory for triplet superconductors,” *International Journal of Quantum Chemistry*, vol. 61, no. 2, pp. 325–332, 1997.
- [78] N. D. Mermin, “Thermal Properties of the Inhomogeneous Electron Gas,” *Phys. Rev.*, vol. 137, pp. A1441–A1443, Mar 1965.
- [79] E. K. U. Gross and S. Kurth, “Density-functional theory of the superconducting state,” *International Journal of Quantum Chemistry*, vol. 40, no. S25, pp. 289–297, 1991.
- [80] S. Kurth. PhD thesis, Bayerische Julius-Maximilians-Universität Würzburg, 1995.
- [81] M. Luders. PhD thesis, Bayerische Julius-Maximilians-Universität Würzburg, 1998.
- [82] M. Gell-Mann and K. A. Brueckner, “Correlation Energy of an Electron Gas at High Density,” *Phys. Rev.*, vol. 106, pp. 364–368, Apr 1957.
- [83] A. S. Gzyl, A. O. Oliynyk, and A. Mar, “Half-Heusler Structures with Full-Heusler Counterparts: Machine-Learning Predictions and Experimental Validation,” *Crystal Growth & Design*, vol. 20, no. 10, pp. 6469–6477, 2020.
- [84] F. Heusler, “Über magnetische Manganlegierungen,” *Verh. Dtsch. Phys. Ges.*, vol. 5, p. 219, 1903.
- [85] A. Kokalj, “XCrySDen—a new program for displaying crystalline structures and electron densities,” *Journal of Molecular Graphics and Modelling*, vol. 17, no. 3, pp. 176–179, 1999.
- [86] X.-Q. Chen, R. Podloucky, and P. Rogl, “Ab initio prediction of half-metallic properties for the ferromagnetic Heusler alloys Co_2MSi ($M=\text{Ti, V, Cr}$),” *Journal of Applied Physics*, vol. 100, no. 11, p. 113901, 2006.

- [87] N. I. Kourov, V. V. Marchenkov, A. V. Korolev, L. A. Stashkova, S. M. Emel'yanova, and H. W. Weber, "Specific features of the properties of half-metallic ferromagnetic Heusler alloys Fe_2MnAl , Fe_2MnSi , and Co_2MnAl ," *Physics of the Solid State*, vol. 57, 2015.
- [88] M. Mouatassime, Y. Selmani, S. Idrissi, L. Bahmad, F. Goumrhar, H. Labrim, and A. Benyoussef, "Magnetic properties and half metallic behavior of the Full-Heusler Co_2FeGe alloy: DFT and Monte Carlo studies," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 304, p. 122534, 2021.
- [89] R. Shan, H. Sukegawa, W. H. Wang, M. Kodzuka, T. Furubayashi, T. Ohkubo, S. Mitani, K. Inomata, and K. Hono, "Demonstration of Half-Metallicity in Fermi-Level-Tuned Heusler Alloy $\text{Co}_2\text{FeAl}_{0.5}\text{Si}_{0.5}$ at Room Temperature," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 102, p. 246601, Jun 2009.
- [90] C. Felser, L. Wollmann, S. Chadov, G. H. Fecher, and S. S. P. Parkin, "Basics and prospective of magnetic Heusler compounds," *APL Materials*, vol. 3, no. 4, p. 041518, 2015.
- [91] T. Graf, S. S. P. Parkin, and C. Felser, "Heusler Compounds—A Material Class With Exceptional Properties," *IEEE Transactions on Magnetics*, vol. 47, no. 2, pp. 367–373, 2011.
- [92] S. Idrissi, H. Labrim, S. Ziti, and L. Bahmad, "Investigation of the physical properties of the equiatomic quaternary Heusler alloy CoYCrZ ($Z = \text{Si}$ and Ge): a DFT study," *Applied Physics A*, vol. 126, 2020.
- [93] S. Idrissi, H. Labrim, S. Ziti, and L. Bahmad, "Characterization of the Equiatomic Quaternary Heusler Alloy ZnCdRhMn : Structural, Electronic, and Magnetic Properties," *J Supercond Nov Magn*, vol. 33, 2020.
- [94] S. Idrissi, H. Labrim, S. Ziti, and L. Bahmad, "Structural, electronic, magnetic properties and critical behavior of the equiatomic quaternary Heusler alloy CoFeTiSn ," *Physics Letters A*, vol. 384, no. 24, p. 126453, 2020.
- [95] S. Idrissi, S. Ziti, H. Labrim, and L. Bahmad, "Half-Metallicity and Magnetism in the Full Heusler Alloy Fe_2MnSn with L21 and XA Stability Ordering Phases," *Journal of Low Temperature Physics*, vol. 202, pp. 343–359, 2021.
- [96] Z. H. Liu, M. Zhang, Y. T. Cui, Y. Q. Zhou, W. H. Wang, G. H. Wu, X. X. Zhang, and G. Xiao, "Martensitic transformation and shape memory effect in ferromagnetic Heusler alloy Ni_2FeGa ," *Applied Physics Letters*, vol. 82, no. 3, pp. 424–426, 2003.
- [97] A. Mehmet and E. F. Wassermann, "Magnetic Interactions in Ni-Mn-Based Magnetic Shape-Memory Heusler Alloys," *Advanced Engineering Materials*, vol. 14, no. 8, pp. 523–529, 2012.
- [98] S. Takayanagi, S. Woods, N. Wada, T. Watanabe, Y. Onuki, A. Kobori, T. Komatsubara, M. Imai, and H. Asano, "Magnetic and transport properties in the cubic heavy fermion system CeInCu_2 ," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 76-77, pp. 281–282, 1988.

- [99] R. Lahiouel, J. Pierre, E. Siaud, R. M. Galera, M. J. Besnus, J. P. Kappler, and A. P. Murani, “Kondo lattice and heavy fermions in Heusler phases: $\text{CeInAg}_{2-x}\text{Cu}_x$,” *Zeitschrift für Physik B Condensed Matter*, vol. 67, pp. 185–191, 1987.
- [100] H. Nakamura, Y. Kitaoka, K. Asayama, Y. Onuki, and T. Komatsubara, “Observation of two phase transitions in the Heusler heavy fermion system CeInCu_2 ,” *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 76-77, pp. 467–468, 1988.
- [101] D. Kaczorowski, A. Leithe-Jasper, T. Cichorek, K. Tenya, J. Custers, P. Gegenwart, and Y. Grin, “Possible heavy-fermion behavior in a Heusler-type compound YbPd_2Sb ,” *Acta Phys. Pol. B*, vol. 34, pp. 1253–1256, 2003.
- [102] K. Gofryk, D. Kaczorowski, T. Plackowski, A. Leithe-Jasper, and Y. Grin, “Magnetic and transport properties of the rare-earth-based Heusler phases RPdZ and RPd_2Z ($Z=\text{Sb,Bi}$),” *Phys. Rev. B*, vol. 72, p. 094409, Sep 2005.
- [103] T. Gruner, D. Jang, Z. Huesges, R. Cardoso-Gil, G. H. Fecher, M. M. Koza, O. Stockert, A. P. Mackenzie, M. Brando, and C. Geibe, “Charge density wave quantum critical point with strong enhancement of superconductivity,” *Nature Physics*, vol. 13, pp. 967–972, October 2017.
- [104] W. Al-Sawai, H. Lin, R. S. Markiewicz, y. L. A. Wra, Y. Xia, S.-Y. Xu, M. Z. Hasan, and A. Bansil, “Topological electronic structure in half-Heusler topological insulators,” *Phys. Rev. B*, vol. 82, p. 125208, Sep 2010.
- [105] Z. K. Liu, L. X. Yang, S.-C. Wu, C. Shekhar, J. Jiang, H. F. Yang, Y. Zhang, S.-K. Mo, Z. Hussain, B. Yan, C. Felser, and Y. L. Chen, “Observation of unusual topological surface states in half-Heusler compounds LnPtBi ($\text{Ln}=\text{Lu, Y}$),” *Nature Communications*, vol. 7, p. 12924, Sep 2016.
- [106] Y. Sun and C. Felser, *Topological Matter Lectures from the Topological Matter School 2017*. Springer Cham, 2018.
- [107] O. Pavlosiuk, D. Kaczorowski, X. Fabreges, A. Gukasov, and P. Wisniewski, “Antiferromagnetism and superconductivity in the half-Heusler semimetal HoPdBi ,” *Scientific Reports*, vol. 6, p. 18797, January 2016.
- [108] G. Peng-Jie, Y. Huan-Cheng, L. Kai, and L. Zhong-Yi, “Type-II Dirac semimetals in the YPd_2Sn class,” *Phys. Rev. B*, vol. 95, p. 155112, Apr 2017.
- [109] J. Wernick, G. Hull, T. Geballe, J. Bernardini, and J. Waszczak, “Superconductivity in ternary Heusler intermetallic compounds,” *Materials Letters*, vol. 2, no. 2, pp. 90–92, 1983.
- [110] T. Klimczuk, C. H. Wang, K. Gofryk, F. Ronning, J. Winterlik, G. H. Fecher, J.-C. Griveau, E. Colineau, C. Felser, J. D. Thompson, D. J. Safarik, and R. J. Cava, “Superconductivity in the Heusler family of intermetallics,” *Phys. Rev. B*, vol. 85, p. 174505, May 2012.

- [111] O. Pavlosiuk, D. Kaczorowski, and P. Wisniewski, "Superconductivity and Shubnikov–de Haas oscillations in the noncentrosymmetric half-Heusler compound YPtBi," *Phys. Rev. B*, vol. 94, p. 035130, Jul 2016.
- [112] O. Pavlosiuk, D. Kaczorowski, and P. Wisniewski, "Shubnikov - de Haas oscillations, weak antilocalization effect and large linear magnetoresistance in the putative topological superconductor LuPdBi," *Scientific Reports*, vol. 5, p. 9158, Mar 2015.
- [113] J. Winterlik, G. H. Fecher, A. Thomas, and C. Felser, "Superconductivity in palladium-based Heusler compounds," *Phys. Rev. B*, vol. 79, p. 064508, Feb 2009.
- [114] M. J. Winiarski, G. Kuderowicz, K. Górnicka, L. S. Litzbarski, K. Stolecka, B. Wiendlocha, R. J. Cava, and T. Klimczuk, "MgPd₂Sb: A Mg-based Heusler-type superconductor," *Phys. Rev. B*, vol. 103, p. 214501, Jun 2021.
- [115] L. Wollmann, A. K. Nayak, S. S. Parkin, and C. Felser, "Heusler 4.0: Tunable Materials," *Annual Review of Materials Research*, vol. 47, no. 1, pp. 247–270, 2017.
- [116] V. Alijani, J. Winterlik, G. H. Fecher, and C. Felser, "Tuning the magnetism of the Heusler alloys Mn_{3-x}Co_xGa from soft and half-metallic to hard-magnetic for spin-transfer torque applications," *Applied Physics Letters*, vol. 99, no. 22, p. 222510, 2011.
- [117] T. Graf, C. Felser, and S. S. Parkin, "Simple rules for the understanding of Heusler compounds," *Progress in Solid State Chemistry*, vol. 39, no. 1, pp. 1–50, 2011.
- [118] N. Fukatani, K. Ueda, and H. Asano, "Epitaxial strain and antiferromagnetism in Heusler Fe₂VSi thin films," *Journal of Applied Physics*, vol. 109, no. 7, p. 073911, 2011.
- [119] X. Wang, Z. Cheng, J. Wang, H. Rozale, L. Wang, Z. Yu, J. Yang, and G. Liu, "Strain-induced diverse transitions in physical nature in the newly designed inverse Heusler alloy Zr₂MnAl," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 686, pp. 549–555, 2016.
- [120] B. T. Matthias, "Transition Temperatures of Superconductors," *Phys. Rev.*, vol. 92, pp. 874–876, Nov 1953.
- [121] B. T. Matthias, "Empirical Relation between Superconductivity and the Number of Valence Electrons per Atom," *Phys. Rev.*, vol. 97, pp. 74–76, Jan 1955.
- [122] J. Jorda, M. Ishikawa, and J. Muller, "Phase equilibria and superconductivity in the PdYSn system," *Journal of the Less Common Metals*, vol. 107, no. 2, pp. 321–330, 1985.
- [123] K. Górnicka, G. Kuderowicz, M. J. Winiarski, B. Wiendlocha, and T. Klimczuk, "Superconductivity in LiGa₂Ir Heusler type compound with VEC=16," *Scientific Reports*, vol. 11, 2021.
- [124] E. M. Carnicom, W. Xie, Z. Yang, K. Górnicka, T. Kong, T. Klimczuk, and R. J. Cava, "Importance of Specific Heat Characterization when Reporting New Superconductors: An Example of Superconductivity in LiGa₂Rh," *Chemistry of Materials*, vol. 31, no. 6, pp. 2164–2173, 2019.

- [125] B. Bag, R. Loke, B. Singh, A. Thamizhavel, B. Singh, and S. Ramakrishnan, "Superconductivity in Heusler compound ScAu_2Al ," *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 34, p. 195403, mar 2022.
- [126] A. Jain, S. P. Ong, G. Hautier, W. Chen, W. D. Richards, S. Dacek, S. Cholia, D. Gunter, D. Skinner, G. Ceder, and K. A. Persson, "Commentary: The Materials Project: A materials genome approach to accelerating materials innovation," *APL Materials*, vol. 1, p. 011002, 07 2013.
- [127] J. E. Saal, S. Kirklin, M. Aykol, B. Meredig, and C. Wolverton, "Materials Design and Discovery with High-Throughput Density Functional Theory: The Open Quantum Materials Database (OQMD)," *JOM*, vol. 65, pp. 1501–1509, Nov 2013.
- [128] S. Kirklin, J. E. Saal, B. Meredig, A. Thompson, J. W. Doak, M. Aykol, S. Rühl, and C. Wolverton, "The Open Quantum Materials Database (OQMD): assessing the accuracy of DFT formation energies," *npj Computational Materials*, vol. 1, p. 15010, Dec 2015.
- [129] M. Johnson and R. Shelton, "Pressure effects on the superconductivity of ternary rare earth palladium Heusler alloys," *Solid State Communications*, vol. 52, no. 10, pp. 839–842, 1984.
- [130] A. Dal Corso, "Pseudopotentials periodic table: From H to Pu," *Computational Materials Science*, vol. 95, pp. 337–350, 2014.
- [131] Nazwy pseudopotencjałów użytych w obliczeniach z MgPd_2Sb : Mg.pbe-spnl-rrkjus_psl.1.0.0.UPF, Pd.pbe-n-rrkjus_psl.1.0.0.UPF, Sb.pbe-n-rrkjus_psl.1.0.0.UPF.
- [132] J. P. Perdew, A. Ruzsinszky, G. I. Csonka, O. A. Vydrov, G. E. Scuseria, L. A. Constantin, X. Zhou, and K. Burke, "Restoring the Density-Gradient Expansion for Exchange in Solids and Surfaces," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 100, p. 136406, Apr 2008.
- [133] Nazwy pseudopotencjałów użytych w obliczeniach z LiGa_2Ir : Li.pbesol-sl-kjpaw_psl.1.0.0.UPF, Ga.rel-pbesol-dnl-kjpaw_psl.1.0.0.UPF, Ir.rel-pbesol-n-kjpaw_psl.0.2.3.UPF.
- [134] A. T. Zayak, P. Entel, K. M. Rabe, W. A. Adeagbo, and M. Acet, "Anomalous vibrational effects in nonmagnetic and magnetic Heusler alloys," *Phys. Rev. B*, vol. 72, p. 054113, Aug 2005.
- [135] H. Uzunok, E. Karaca, S. Bağcı, and H. Tütüncü, "Physical properties and superconductivity of Heusler compound LiGa_2Rh : A first-principles calculation," *Solid State Communications*, vol. 311, p. 113859, 2020.
- [136] B. Wiendlocha, M. J. Winiarski, M. Muras, C. Zvoriste-Walters, J.-C. Griveau, S. Heathman, M. Gazda, and T. Klimczuk, "Pressure effects on the superconductivity of the HfPd_2Al Heusler compound: Experimental and theoretical study," *Phys. Rev. B*, vol. 91, p. 024509, Jan 2015.
- [137] K. Górnicka, G. Kuderowicz, E. M. Carnicom, K. Kutorasiński, B. Wiendlocha, R. J. Cava, and T. Klimczuk, "Soft-mode enhanced type-I superconductivity in LiPd_2Ge ," *Phys. Rev. B*, vol. 102, p. 024507, Jul 2020.

- [138] S. Gutowska, *Badanie struktury elektronowej, oddziaływania elektron-fonon i nadprzewodnictwa materiałów zawierających ciężkie pierwiastki*. Rozprawa doktorska, Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie, 2023.
- [139] K. Górnicka *et al.*, Praca wysłana do czasopisma.
- [140] Nazwy pseudopotencjałów użytych w obliczeniach z LiPd_2X , $\text{X}=(\text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn})$: Li.pbe-s-kjpaw_psl.1.0.0.UPF, Pd.pbe-n-kjpaw_psl.1.0.0.UPF, Pd.rel-pbe-nkjpaw_psl.1.0.0.UPF, Si.pbe-n-kjpaw_psl.1.0.0.UPF; Si.rel-pbe-n-kjpaw_psl.1.0.0.UPF, Ge.pbe-dn-kjpaw_psl.1.0.0.UPF, Ge.rel-pbe-dn-kjpaw_psl.1.0.0.UPF, Sn.pbe-dn-kjpaw_psl.1.0.0.UPF, Sn.rel-pbe-dn-kjpaw_psl.1.0.0.UPF.
- [141] S. Sun, K. Liu, and H. Lei, "Type-I superconductivity in KBi_2 single crystals," *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 28, p. 085701, feb 2016.
- [142] L. L. Zhao, S. Lausberg, H. Kim, M. A. Tanatar, M. Brando, R. Prozorov, and E. Morosan, "Type-I superconductivity in YbSb_2 single crystals," *Phys. Rev. B*, vol. 85, p. 214526, Jun 2012.
- [143] E. Svanidze and E. Morosan, "Type-I superconductivity in ScGa_3 and LuGa_3 single crystals," *Phys. Rev. B*, vol. 85, p. 174514, May 2012.
- [144] S. Ayhan and G. K. Balci, "Ab-initio calculations: structural, electronic and elastic properties of LiX_2Ge (X: Rh, Cu, Ni, Pd) Heusler compounds," *Materials Research Express*, vol. 6, p. 0865e9, jun 2019.
- [145] J. P. Perdew and A. Zunger, "Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems," *Phys. Rev. B*, vol. 23, pp. 5048–5079, May 1981.
- [146] A. Zayak and P. Entel, "A critical discussion of calculated modulated structures, Fermi surface nesting and phonon softening in magnetic shape memory alloys $\text{Ni}_2\text{Mn}(\text{Ga}, \text{Ge}, \text{Al})$ and $\text{Co}_2\text{Mn}(\text{Ga}, \text{Ge})$," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 290-291, pp. 874–877, 2004. Proceedings of the Joint European Magnetic Symposia (JEMS' 04).
- [147] A. Zheludev, S. M. Shapiro, P. Wochner, and L. E. Tanner, "Precursor effects and premartensitic transformation in Ni_2MnGa ," *Phys. Rev. B*, vol. 54, pp. 15045–15050, Dec 1996.
- [148] L. Mañosa, A. Planes, J. Zarestky, T. Lograsso, D. L. Schlagel, and C. Stassis, "Phonon softening in Ni – Mn – Ga alloys," *Phys. Rev. B*, vol. 64, p. 024305, Jun 2001.
- [149] X. Moya, L. Mañosa, A. Planes, T. Krenke, M. Acet, V. O. Garlea, T. A. Lograsso, D. L. Schlagel, and J. L. Zarestky, "Lattice dynamics and phonon softening in Ni–Mn–Al Heusler alloys," *Phys. Rev. B*, vol. 73, p. 064303, Feb 2006.
- [150] R. Kainuma, K. Ishida, and H. Nakano, "Martensitic transformations in NiMnAl β phase alloys," *Metallurgical and Materials Transactions A*, vol. 27, p. 4153, 1996.
- [151] A. Morito, T. Kakeshita, and K. Otsuka *Acta Mater.*, vol. 46, p. 5377, 1998.

- [152] P. L. Taylor, "Theory of Kohn Anomalies in the Phonon Spectra of Metals," *Phys. Rev.*, vol. 131, pp. 1995–1999, Sep 1963.
- [153] A. Freeman, T. Watson-Yang, and J. Rath, "Generalized susceptibilities and phonon anomalies in Pd and Pt metals," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 12, no. 2, pp. 140–148, 1979.
- [154] Y. Lee, J. Y. Rhee, and B. N. Harmon, "Generalized susceptibility of the magnetic shape-memory alloy Ni₂MnGa," *Phys. Rev. B*, vol. 66, p. 054424, Aug 2002.
- [155] S. Ağduk and G. Gökoğlu, "Ab initio lattice dynamics of Ni₂MnX (X=Sn, Sb) magnetic shape memory alloys," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 511, no. 1, pp. 9–13, 2012.
- [156] A. Togo, L. Chaput, and I. Tanaka, "Distributions of phonon lifetimes in Brillouin zones," *Phys. Rev. B*, vol. 91, p. 094306, Mar 2015.
- [157] A. P. Miiller and B. N. Brockhouse, "Anomalous Behavior of the Lattice Vibrations and the Electronic Specific Heat of Palladium," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 20, pp. 798–801, Apr 1968.
- [158] D. Stewart, "Ab-initio investigation of phonon dispersion and anomalies in palladium," *New Journal of Physics*, vol. 10, 04 2008.
- [159] S. Piscanec, M. Lazzeri, F. Mauri, A. C. Ferrari, and J. Robertson, "Kohn Anomalies and Electron-Phonon Interactions in Graphite," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 93, p. 185503, Oct 2004.
- [160] C. P. J. Poole, H. A. Farach, and R. J. Creswick, *Handbook of Superconductivity*. Academic Press, New York, 2000.
- [161] S. Gutowska, K. Górnicka, P. Wójcik, T. Klimczuk, and B. Wiendlocha, "Strong-coupling superconductivity of SrIr₂ and SrRh₂: Phonon engineering of metallic Ir and Rh," *Phys. Rev. B*, vol. 104, p. 054505, Aug 2021.
- [162] N. Haldolaarachchige, Q. Gibson, L. M. Schoop, H. Luo, and R. Cava, "Characterization of the heavy metal pyrochlore lattice superconductor CaIr₂," *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 27, no. 18, p. 185701, 2015.
- [163] H. M. Tütüncü, H. Y. Uzunok, E. Karaca, E. Arslan, and G. Srivastava, "Effects of spin-orbit coupling on the electron-phonon superconductivity in the cubic Laves-phase compounds CaIr₂ and CaRh₂," *Physical Review B*, vol. 96, no. 13, p. 134514, 2017.
- [164] G. Kuderowicz and B. Wiendlocha, "Strong-coupling superconductivity of the Heusler-type compound ScAu₂Al: Ab-initio studies." <https://arxiv.org/abs/2311.06075>, 2023.
- [165] C. P. BEAN, "Magnetization of High-Field Superconductors," *Rev. Mod. Phys.*, vol. 36, pp. 31–39, Jan 1964.
- [166] P. S. Swartz and C. P. Bean, "A Model for Magnetic Instabilities in Hard Superconductors: The Adiabatic Critical State," *Journal of Applied Physics*, vol. 39, pp. 4991–4998, 11 1968.

- [167] S. Wipf, "Review of stability in high temperature superconductors with emphasis on flux jumping," *Cryogenics*, vol. 31, no. 11, pp. 936–948, 1991.
- [168] E. Altshuler and T. H. Johansen, "Colloquium: Experiments in vortex avalanches," *Rev. Mod. Phys.*, vol. 76, pp. 471–487, Apr 2004.
- [169] M. Wertheimer and J. le G. Gilchrist, "Flux jumps in type II superconductors," *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 28, no. 12, pp. 2509–2524, 1967.
- [170] K.-H. Müller and C. Andrikidis, "Flux jumps in melt-textured Y-Ba-Cu-O," *Phys. Rev. B*, vol. 49, pp. 1294–1307, Jan 1994.
- [171] M. McHenry, H. Lessure, M. Maley, J. Coulter, I. Tanaka, and H. Kojima, "Systematics of flux jumps and the stabilizing effect of flux creep in a $\text{La}_{1.86}\text{Sr}_{0.14}\text{CuO}_4$ single crystal," *Physica C: Superconductivity*, vol. 190, no. 4, pp. 403–414, 1992.
- [172] A. Nabiłek, M. Niewczas, H. Dabkowska, A. Dabkowski, J. P. Castellan, and B. D. Gaulin, "Magnetic flux jumps in textured $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$," *Phys. Rev. B*, vol. 67, p. 024518, Jan 2003.
- [173] V. Chabanenko, R. Puźniak, A. Nabiłek, S. Vasiliev, V. Rusakov, L. Huanqian, R. Szymczak, H. Szymczak, J. Jun, J. Karpiński, and V. Finkel, "Flux Jumps and H-T Diagram of Instability for MgB_2 ," *Journal of Low Temperature Physics*, vol. 130, pp. 175–191, 2003.
- [174] C. Romero-Salazar, F. Morales, R. Escudero, A. Durán, and O. A. Hernández-Flores, "Flux jumps in hot-isostatic-pressed bulk MgB_2 superconductors: Experiment and theory," *Phys. Rev. B*, vol. 76, p. 104521, Sep 2007.
- [175] A. K. Pramanik, S. Aswartham, A. U. B. Wolter, S. Wurmehl, V. Kataev, and B. Büchner, "Flux dynamics and avalanches in the 122 pnictide superconductor $\text{Ba}_{0.65}\text{Na}_{0.35}\text{Fe}_2\text{As}_2$," *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 25, p. 495701, nov 2013.
- [176] T. M. Mishonov, E. S. Penev, J. O. Indekeu, and V. L. Pokrovsky, "Specific-heat discontinuity in impure two-band superconductors," *Phys. Rev. B*, vol. 68, p. 104517, Sep 2003.
- [177] Nazwy pseudopotencjałów użytych w obliczeniach z ScAu_2Al : Al.pbe-n-kjpaw_psl.1.0.0.UPF, Au.pbe-spn-kjpaw_psl.1.0.0.UPF, Sc.pbe-spn-kjpaw_psl.1.0.0.UPF, Al.rel-pbe-n-kjpaw_psl.1.0.0.UPF, Au.rel-pbe-spn-kjpaw_psl.1.0.0.UPF, Sc.rel-pbe-spn-kjpaw_psl.1.0.0.UPF.
- [178] P. V. S. Reddy, G. Vaitheeswaran, and V. Kanchana, "Fermi surface study of $\text{ScAu}_2(\text{Al}, \text{In})$ and $\text{ScPd}_2(\text{Sn}, \text{Pb})$ compounds," *AIP Conference Proceedings*, vol. 1665, p. 090035, 06 2015.
- [179] M. Kawamura, R. Akashi, and S. Tsuneyuki, "Anisotropic superconducting gaps in $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$: A first-principles investigation," *Phys. Rev. B*, vol. 95, p. 054506, Feb 2017.
- [180] M. Kawamura, "FermiSurfer: Fermi-surface viewer providing multiple representation schemes," *Computer Physics Communications*, vol. 239, pp. 197–203, 2019.

- [181] H. M. Tütüncü and G. P. Srivastava, “Phonon anomalies and superconductivity in the Heusler compound YPd_2Sn ,” *Journal of Applied Physics*, vol. 116, p. 013907, 07 2014.
- [182] M. Ruby, B. W. Heinrich, J. I. Pascual, and K. J. Franke, “Experimental Demonstration of a Two-Band Superconducting State for Lead Using Scanning Tunneling Spectroscopy,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 114, p. 157001, Apr 2015.
- [183] K. Ishihara, T. Takenaka, Y. Miao, Y. Mizukami, K. Hashimoto, M. Yamashita, M. Konczykowski, R. Masuki, M. Hirayama, T. Nomoto, R. Arita, O. Pavlosiuk, P. Wiśniewski, D. Kaczorowski, and T. Shibauchi, “Tuning the Parity Mixing of Singlet-Septet Pairing in a Half-Heusler Superconductor,” *Phys. Rev. X*, vol. 11, p. 041048, Dec 2021.
- [184] C. Benndorf, O. Niehaus, H. Eckert, and O. Janka, “ ^{27}Al and ^{45}Sc NMR Spectroscopy on ScT_2Al and $\text{Sc}(\text{T}_{0.5}\text{T}'_{0.5})_2\text{Al}$ ($\text{T} = \text{T}' = \text{Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Au}$) Heusler Phases and Superconductivity in $\text{Sc}(\text{Pd}_{0.5}\text{Au}_{0.5})_2\text{Al}$,” *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, vol. 641, no. 2, pp. 168–175, 2015.
- [185] F. J. dos Santos and N. Marzari, “Fermi energy determination for advanced smearing techniques,” *Phys. Rev. B*, vol. 107, p. 195122, May 2023.
- [186] J. P. Carbotte, “Properties of boson-exchange superconductors,” *Rev. Mod. Phys.*, vol. 62, pp. 1027–1157, Oct 1990.
- [187] J. Bauer, J. E. Han, and O. Gunnarsson, “Retardation effects and the Coulomb pseudopotential in the theory of superconductivity,” *Phys. Rev. B*, vol. 87, p. 054507, Feb 2013.
- [188] G. Kuderowicz, P. Wójcik, and B. Wiendlocha, “Electronic structure, electron-phonon coupling, and superconductivity in noncentrosymmetric ThCoC_2 from ab initio calculations,” *Phys. Rev. B*, vol. 104, p. 094502, Sep 2021.
- [189] X.-L. Shi, J. Zou, and Z.-G. Chen, “Advanced Thermoelectric Design: From Materials and Structures to Devices,” *Chemical Reviews*, vol. 120, no. 15, pp. 7399–7515, 2020. PMID: 32614171.
- [190] S. Misra, B. Wiendlocha, J. Tobola, F. Fesquet, A. Dauscher, B. Lenoir, and C. Candolfi, “Band structure engineering in $\text{sn}_{1.03}\text{te}$ through an in-induced resonant level,” *J. Mater. Chem. C*, vol. 8, pp. 977–988, 2020.
- [191] H. J. Goldsmid, *Thermoelectric Refrigeration*. Springer, New York, 1964.
- [192] D. M. Rowe, *Thermoelectrics and Its Energy Harvesting*. CRC Press, Boca Raton, 2012.
- [193] S. A. Némov and R. Y. I., “Thallium dopant in lead chalcogenides: Investigation methods and peculiarities,” *Sov. Phys. Usp.*, vol. 41, 1998.
- [194] V. I. Kaidanov and Y. I. Ravich, “Deep and resonance states in AIV BVI semiconductors,” *Sov. Phys. Usp.*, vol. 28, 1985.

- [195] J. P. Heremans, V. Jovovic, E. S. Toberer, A. Saramat, K. Kurosaki, A. Charoenphakdee, S. Yamanaka, and G. J. Snyder, "Enhancement of Thermoelectric Efficiency in PbTe by Distortion of the Electronic Density of States," *Science*, vol. 321, no. 5888, pp. 554–557, 2008.
- [196] Y. Matsushita, P. A. Wiannecki, A. T. Sommer, T. H. Geballe, and I. R. Fisher, "Type II superconducting parameters of Tl-doped PbTe determined from heat capacity and electronic transport measurements," *Phys. Rev. B*, vol. 74, p. 134512, Oct 2006.
- [197] E. Bustarret, "Superconductivity in doped semiconductors," *Physica C: Superconductivity and its Applications*, vol. 514, pp. 36–45, 2015. *Superconducting Materials: Conventional, Unconventional and Undetermined*.
- [198] J. P. Heremans, B. Wiendlocha, and A. M. Chamoire, "Resonant levels in bulk thermoelectric semiconductors," *Energy Environ. Sci.*, vol. 5, pp. 5510–5530, 2012.
- [199] B. Wiendlocha, "Fermi surface and electron dispersion of PbTe doped with resonant Tl impurity from KKR-CPA calculations," *Phys. Rev. B*, vol. 88, p. 205205, Nov 2013.
- [200] M. Dzero and J. Schmalian, "Superconductivity in Charge Kondo Systems," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 94, p. 157003, Apr 2005.
- [201] H. Matsuura and K. Miyake, "Theory of Charge Kondo Effect on Pair Hopping Mechanism," *Journal of the Physical Society of Japan*, vol. 81, no. 11, p. 113705, 2012.
- [202] T. A. Costi and V. Zlatić, "Charge Kondo Anomalies in PbTe Doped with Tl Impurities," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 108, p. 036402, Jan 2012.
- [203] M. Matusiak, E. M. Tunncliffe, J. R. Cooper, Y. Matsushita, and I. R. Fisher, "Evidence for a charge Kondo effect in $\text{Pb}_{1-x}\text{Tl}_x\text{Te}$ from measurements of thermoelectric power," *Phys. Rev. B*, vol. 80, p. 220403, Dec 2009.
- [204] R. Micnas, J. Ranninger, and S. Robaszkiewicz, "Superconductivity in narrow-band systems with local nonretarded attractive interactions," *Rev. Mod. Phys.*, vol. 62, pp. 113–171, Jan 1990.
- [205] Y. Matsushita, H. Bluhm, T. H. Geballe, and I. R. Fisher, "Evidence for Charge Kondo Effect in Superconducting Tl-Doped PbTe," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 94, p. 157002, Apr 2005.
- [206] A. S. Erickson, *PAIRING MECHANISMS IN SUPERCONDUCTORS WITH VALENCE-SKIPPING DOPANTS*. Rozprawa doktorska, Stanford University, USA, 2009.
- [207] B. Wiendlocha, "Thermopower of thermoelectric materials with resonant levels: PbTe:Tl versus PbTe:Na and $\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x$," *Phys. Rev. B*, vol. 97, p. 205203, May 2018.
- [208] N. Haldolaarachchige, Q. Gibson, W. Xie, M. B. Nielsen, S. Kushwaha, and R. J. Cava, "Anomalous composition dependence of the superconductivity in In-doped SnTe," *Phys. Rev. B*, vol. 93, p. 024520, Jan 2016.

- [209] R. D. Zhong, J. A. Schneeloch, X. Y. Shi, Z. J. Xu, C. Zhang, J. M. Tranquada, Q. Li, and G. D. Gu, “Optimizing the superconducting transition temperature and upper critical field of $\text{Sn}_{1-x}\text{In}_x\text{Te}$,” *Phys. Rev. B*, vol. 88, p. 020505, Jul 2013.
- [210] G. Balakrishnan, L. Bawden, S. Cavendish, and M. R. Lees, “Superconducting properties of the In-substituted topological crystalline insulator SnTe,” *Phys. Rev. B*, vol. 87, p. 140507, Apr 2013.
- [211] J. A. J. Pardoe and A. J. Downs, “Development of the Chemistry of Indium in Formal Oxidation States Lower than +3,” *Chemical Reviews*, vol. 107, no. 1, pp. 2–45, 2007. PMID: 17212469.
- [212] A. S. Erickson, J.-H. Chu, M. F. Toney, T. H. Geballe, and I. R. Fisher, “Enhanced superconducting pairing interaction in indium-doped tin telluride,” *Phys. Rev. B*, vol. 79, p. 024520, Jan 2009.
- [213] P. B. Allen and M. L. Cohen, “Carrier-Concentration-Dependent Superconductivity in SnTe and GeTe,” *Phys. Rev.*, vol. 177, pp. 704–706, Jan 1969.
- [214] G. S. Bushmarina, D. V. Drabkin, K. V. V., P. R. V., S. D. V., and Shakhov, “Superconducting transition in indium-alloyed SnTe,” *Sov. Phys. Solid State*, vol. 28, p. 612, 1986.
- [215] T. H. Hsieh, H. Lin, J. Liu, W. Duan, A. Bansil, and L. Fu, “Topological crystalline insulators in the SnTe material class,” *Nature Communications*, vol. 3, p. 982, Jul 2012.
- [216] Y. Tanaka, Z. Ren, T. Sato, K. Nakayama, S. Souma, T. Takahashi, K. Segawa, and Y. Ando, “Experimental realization of a topological crystalline insulator in SnTe,” *Nature Physics*, vol. 8, pp. 800–803, Nov 2012.
- [217] S. Sasaki, Z. Ren, A. A. Taskin, K. Segawa, L. Fu, and Y. Ando, “Odd-Parity Pairing and Topological Superconductivity in a Strongly Spin-Orbit Coupled Semiconductor,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 109, p. 217004, Nov 2012.
- [218] S. Misra, B. Wiendlocha, J. Tobola, P. Levinský, J. c. v. Hejtmánek, S. Migot, J. Ghanbaja, A. Dauscher, B. Lenoir, and C. Candolfi, “Influence of In-induced resonant level on the normal-state and superconducting properties of $\text{Sn}_{1.03}\text{Te}$,” *Phys. Rev. B*, vol. 106, p. 075205, Aug 2022.
- [219] K. L. I. Kobayashi, Y. Kato, Y. Katayama, and K. F. Komatsubara, “Carrier-Concentration-Dependent Phase Transition in SnTe,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 37, pp. 772–774, Sep 1976.
- [220] P. B. Littlewood, “The crystal structure of IV-VI compounds. II. A microscopic model for cubic/rhombohedral materials,” *Journal of Physics C: Solid State Physics*, vol. 13, p. 4875, sep 1980.
- [221] P. B. Littlewood, “The crystal structure of IV-VI compounds. I. Classification and description,” *Journal of Physics C: Solid State Physics*, vol. 13, p. 4855, sep 1980.
- [222] O. D. Christopher, S. Dmitry A., H. Andreas, B. Alexei, S. Christopher, and H. Andrew D., “Inelastic x-ray investigation of the ferroelectric transition in SnTe,” *Phys. Rev. B*, vol. 95, p. 144101, Apr 2017.

- [223] T. Nomoto, M. Kawamura, T. Koretsune, R. Arita, T. Machida, T. Hanaguri, M. Kriener, Y. Taguchi, and Y. Tokura, “Microscopic characterization of the superconducting gap function in $\text{Sn}_{1-x}\text{In}_x\text{Te}$,” *Phys. Rev. B*, vol. 101, p. 014505, Jan 2020.
- [224] B. Wiendlocha, S. Misra, A. Dauscher, B. Lenoir, and C. Candolfi, “Residual resistivity as an independent indicator of resonant levels in semiconductors,” *Mater. Horiz.*, vol. 8, pp. 1735–1743, 2021.
- [225] E. Daniel and J. Friedel, *Low-Temperature Physics*. Plenum Press, New York, 1965.
- [226] M. H. Cohen, “Electrons in fluids: the role of disorder,” *Can. J. Chem.*, vol. 55, p. 1906, 1977.
- [227] E. P. Wigner, “Lower Limit for the Energy Derivative of the Scattering Phase Shift,” *Phys. Rev.*, vol. 98, pp. 145–147, Apr 1955.
- [228] H. Ebert, D. Ködderitzsch, and J. Minár, “Calculating condensed matter properties using the KKR-Green’s function method—recent developments and applications,” *Reports on Progress in Physics*, vol. 74, p. 096501, aug 2011.
- [229] H. Ebert, A. Vernes, and J. Banhart, “Relativistic bandstructure of disordered magnetic alloys,” *Solid State Communications*, vol. 104, no. 4, pp. 243–247, 1997.
- [230] J. S. Faulkner and G. M. Stocks, “Calculating properties with the coherent-potential approximation,” *Phys. Rev. B*, vol. 21, pp. 3222–3244, Apr 1980.
- [231] T. Keiber, F. Bridges, B. C. Sales, and H. Wang, “Complex role for thallium in PbTe:Tl from local probe studies,” *Phys. Rev. B*, vol. 87, p. 144104, Apr 2013.
- [232] C. M. Jaworski, B. Wiendlocha, V. Jovovic, and J. P. Heremans, “Combining alloy scattering of phonons and resonant electronic levels to reach a high thermoelectric figure of merit in pbtese and pbtes alloys,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 4, pp. 4155–4162, 2011.
- [233] S. V. Airapetyants, M. N. Vinograd, I. N. Dubrovsk, N. V. Kolomoet and I. M. Rudnik, “Structure of the valence band of heavily doped lead telluride,” *Soviet Physics Solid State*, vol. 8, pp. 1069–1072, 1966.
- [234] Y. Pei, A. LaLonde, S. Iwanaga, and G. J. Snyder, “High thermoelectric figure of merit in heavy hole dominated pbte ,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 4, pp. 2085–2089, 2011.
- [235] A. J. Crocker and L. M. Rogers, “Interpretation of the Hall coefficient, electrical resistivity and Seebeck coefficient of p-type lead telluride,” *British Journal of Applied Physics*, vol. 18, no. 5, p. 563, 1967.
- [236] I. A. Chernik, S. N. Lykov *Soviet Physics Solid State*, vol. 23, p. 1724, 1981.
- [237] Q. Zhang, B. Liao, Y. Lan, K. Lukas, W. Liu, K. Esfarjani, C. Opeil, D. Broido, G. Chen, and Z. Ren, “High thermoelectric performance by resonant dopant indium in nanostructured SnTe ,” *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 110, no. 33, pp. 13261–13266, 2013.

- [238] R. F. Brebrick and A. J. Strauss, "Partial Pressures in Equilibrium with Group IV Tellurides. II. Tin Telluride," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 41, no. 1, pp. 197–205, 1964.
- [239] L. M. Rogers, "Valence band structure of SnTe," *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 1, p. 845, jul 1968.
- [240] M. Zhou, Z. M. Gibbs, H. Wang, Y. Han, C. Xin, L. Li, and G. J. Snyder, "Optimization of thermoelectric efficiency in snTe: the case for the light band," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 16, pp. 20741–20748, 2014.
- [241] Y. Matsushita, *SUPERCONDUCTIVITY AND MIXED VALENCY IN THALLIUM-DOPED LEAD TELLURIDE*. Rozprawa doktorska, Stanford University, USA, 2007.
- [242] J. P. Perdew, "Density functional theory and the band gap problem," *International Journal of Quantum Chemistry*, vol. 28, no. S19, pp. 497–523, 1985.
- [243] F. Tran and P. Blaha, "Importance of the Kinetic Energy Density for Band Gap Calculations in Solids with Density Functional Theory," *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 121, no. 17, pp. 3318–3325, 2017. PMID: 28402113.
- [244] B. Patra, S. Jana, L. A. Constantin, and P. Samal, "Efficient band gap prediction of semiconductors and insulators from a semilocal exchange-correlation functional," *Phys. Rev. B*, vol. 100, p. 045147, Jul 2019.
- [245] G. A. S. Ribeiro, L. Paulatto, R. Bianco, I. Errea, F. Mauri, and M. Calandra, "Strong anharmonicity in the phonon spectra of pbte and snTe from first principles," *Phys. Rev. B*, vol. 97, p. 014306, Jan 2018.
- [246] J. Cao, J. D. Querales-Flores, A. R. Murphy, S. Fahy, and I. Savić, "Dominant electron-phonon scattering mechanisms in *n*-type PbTe from first principles," *Phys. Rev. B*, vol. 98, p. 205202, Nov 2018.
- [247] J. Cao, D. Dangić, J. D. Querales-Flores, S. Fahy, and I. Savić, "Electron-phonon coupling and electronic thermoelectric properties of *n*-type PbTe driven near the soft-mode phase transition via lattice expansion," *Phys. Rev. B*, vol. 104, p. 045202, Jul 2021.
- [248] A. R. Murphy, F. Murphy-Armando, S. Fahy, and I. Savić, "Acoustic deformation potentials of *n*-type PbTe from first principles," *Phys. Rev. B*, vol. 98, p. 085201, Aug 2018.
- [249] Y. Zhang and W. Yang, "Comment on "Generalized Gradient Approximation Made Simple"," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 80, pp. 890–890, Jan 1998.
- [250] Pseudopotenały do obliczeń struktury pasmowej SnTe: Sn.rel-pbe-dn-kjpaw_psl.1.0.0.UPF, Te.rel-pbe-n-kjpaw_psl.1.0.0.UPF, Sn.pbe-dn-kjpaw_psl.1.0.0.UPF, Te.pbe-n-kjpaw_psl.1.0.0.UPF, Sn.rel-pz-dn-kjpaw_psl.1.0.0.UPF, Te.rel-pz-n-kjpaw_psl.1.0.0.UPF, Sn.pz-dn-kjpaw_psl.1.0.0.UPF, Te.pz-n-kjpaw_psl.1.0.0.UPF, Sn.rel-pbesol-dn-kjpaw_psl.1.0.0.UPF, Te.rel-pbesol-n-kjpaw_psl.1.0.0.UPF, Sn.pbesol-dn-kjpaw_psl.1.0.0.UPF, Te.pbesol-n-kjpaw_psl.1.0.0.UPF,

Sn.rel-revpbe-dn-kjpaw_psl.1.0.0.UPF, Te.rel-revpbe-n-kjpaw_psl.1.0.0.UPF, Sn.revpbe-dn-kjpaw_psl.1.0.0.UPF, Te.revpbe-n-kjpaw_psl.1.0.0.UPF, In.rel-pz-dn-kjpaw_psl.1.0.0.UPF, In.pz-dn-kjpaw_psl.1.0.0.UPF.

- [251] S. Rabii, “Energy-Band Structure and Electronic Properties of SnTe,” *Phys. Rev.*, vol. 182, pp. 821–828, Jun 1969.
- [252] Y. W. Tung and M. L. Cohen, “Relativistic Band Structure and Electronic Properties of SnTe, GeTe, and PbTe,” *Phys. Rev.*, vol. 180, pp. 823–826, Apr 1969.
- [253] C. M. I. Okoye, “Electronic and optical properties of SnTe and GeTe,” *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 14, p. 8625, aug 2002.
- [254] P. B. Littlewood, B. Mihaila, R. K. Schulze, D. J. Safarik, J. E. Gubernatis, A. Bostwick, E. Rotenberg, C. P. Opeil, T. Durakiewicz, J. L. Smith, and J. C. Lashley, “Band Structure of SnTe Studied by Photoemission Spectroscopy,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 105, p. 086404, Aug 2010.
- [255] K. Berland and C. Persson, “Thermoelectric transport of GaAs, InP, and PbTe: Hybrid functional with kp interpolation versus scissor-corrected generalized gradient approximation,” *Journal of Applied Physics*, vol. 123, p. 205703, 05 2018.
- [256] B. Gelmont, T. Globus, and A. Matveenko, “Optical absorption and band structure of PbTe,” *Solid State Communications*, vol. 38, no. 10, pp. 931–934, 1981.
- [257] G. Nimtz and B. Schlicht, *Narrow-Gap Semiconductors, volume 98 of Springer Tracts in Modern Physics*. Springer-Verlag, New York, 193.
- [258] R. O. Jones and O. Gunnarsson, “The density functional formalism, its applications and prospects,” *Rev. Mod. Phys.*, vol. 61, pp. 689–746, Jul 1989.
- [259] L. G. Ferreira, M. Marques, and L. K. Teles, “Approximation to density functional theory for the calculation of band gaps of semiconductors,” *Phys. Rev. B*, vol. 78, p. 125116, Sep 2008.
- [260] C. H. Henry and J. J. Hopfield, “Raman Scattering by Polaritons,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 15, pp. 964–966, Dec 1965.
- [261] A. Mooradian and G. B. Wright, “Observation of the Interaction of Plasmons with Longitudinal Optical Phonons in GaAs,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 16, pp. 999–1001, May 1966.
- [262] R. D’Souza, J. Cao, J. D. Querales-Flores, S. Fahy, and I. Savić, “Electron-phonon scattering and thermoelectric transport in *p*-type PbTe from first principles,” *Phys. Rev. B*, vol. 102, p. 115204, Sep 2020.
- [263] W. Cochran, R. A. Cowley, G. Dolling, and M. M. Elcombe, “The crystal dynamics of lead telluride,” *Proc. R. Soc. London A*, vol. 293, p. 433, 1966.

- [264] U. von Barth and L. Hedin, "A local exchange-correlation potential for the spin polarized case. i," *Journal of Physics C: Solid State Physics*, vol. 5, p. 1629, jul 1972.
- [265] M. Iizumi, Y. Hamaguchi, K. F. Komatsubara, and Y. Kato, "Phase Transition in SnTe with Low Carrier Concentration," *Journal of the Physical Society of Japan*, vol. 38, no. 2, pp. 443–449, 1975.
- [266] C. W. Li, J. Ma, H. B. Cao, A. F. May, D. L. Abernathy, G. Ehlers, C. Hoffmann, X. Wang, T. Hong, A. Huq, O. Gourdon, and O. Delaire, "Anharmonicity and atomic distribution of SnTe and PbTe thermoelectrics," *Phys. Rev. B*, vol. 90, p. 214303, Dec 2014.
- [267] M. J. Winiarski, B. Wiendlocha, M. Sternik, P. Wiśniewski, J. R. O'Brien, D. Kaczorowski, and T. Klimczuk, "Rattling-enhanced superconductivity in MV_2Al_{20} ($M = \text{Sc, Lu, Y}$) intermetallic cage compounds," *Phys. Rev. B*, vol. 93, p. 134507, Apr 2016.
- [268] P. B. Allen, "Boltzmann Theory and Resistivity of Metals," 1996.
- [269] J. Ziman, *Electrons and Phonons: The Theory of Transport Phenomena in Solids*. Oxford University Press, 02 2001.
- [270] H. C. M., *The Hall Effect in Metals and Alloys*. 1972.
- [271] P. B. Allen, W. E. Pickett, and H. Krakauer, "Anisotropic normal-state transport properties predicted and analyzed for high- T_c oxide superconductors," *Phys. Rev. B*, vol. 37, pp. 7482–7490, May 1988.
- [272] J. Korringa, "On the calculation of the energy of a Bloch wave in a metal," *Physica*, vol. 13, no. 6, pp. 392–400, 1947.
- [273] W. Kohn and N. Rostoker, "Solution of the Schrödinger Equation in Periodic Lattices with an Application to Metallic Lithium," *Phys. Rev.*, vol. 94, pp. 1111–1120, Jun 1954.