

Streszczenie rozprawy doktorskiej

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

Celem niniejszej pracy było badanie nadprzewodnictwa za pomocą metod *ab initio* w wybranych związkach: w fazach Heuslera MgPd_2Sb , LiGa_2Ir , LiPd_2X ($\text{X}=\text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$), ScAu_2Al oraz w półprzewodnikach domieszkowanych rezonansowo $\text{Sn}_{1-x}\text{In}_x\text{Te}$ i $\text{Pb}_{1-x}\text{Tl}_x\text{Te}$. Dzięki współpracy z grupami eksperymentalistów pod kierownictwem prof. Tomasza Klimczuka (Politechnika Gdańska) oraz prof. Roberta Cava (Uniwersytet w Princeton, Stany Zjednoczone), powstały publikacje łączące wyniki obliczeń autora z eksperymentami.

Rozprawa składa się z trzech części: wprowadzenia teoretycznego, prezentacji wyników oraz dodatków. W pierwszej części przedstawiono główne narzędzia wykorzystane w pracy: teorię funkcjonu gęstości zastosowaną do obliczeń struktury elektronowej, perturbacyjną teorię funkcjonu gęstości (DFPT) pozwalającą badać strukturę fononową i elementy macierzowe oddziaływania elektron-fonon oraz teorię BCS i teorię funkcjonu gęstości dla nadprzewodników (SCDFT).

Pierwsza grupa wybranych układów należy do rodziny faz Heuslera. Są one bardzo chętnie badane ze względu na wielką różnorodność własności fizycznych. Krystalizują one w strukturze regularnej ściennej centrowanej, którą można rozważać jako podsić AB typu NaCl wraz z atomami C w lukach tetraedrycznych. Badanie MgPd_2Sb rozpoczęło się przypadkiem, gdy podczas syntezy $\text{Mg}_2\text{Pd}_3\text{Sb}_4$ wykryto ślady niezidentyfikowanej fazy nadprzewodzącej. Z kolei LiGa_2Ir zajęto się podążając za odkryciem nadprzewodnictwa w izoelektronowym LiGa_2Rh . W LiPd_2X znaleziono silnie zmiękczone mody w obliczonej strukturze fononowej, które sugerują 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 $T_c=5.12$ K i najsilniejszym sprzężeniem elektron-fonon spośród faz Heuslera. W nadprzewodzących fazach Heuslera dużą rolę odgrywa liczba elektronów walencyjnych na atom (VEC). Można zaobserwować dwa maksima temperatury przejścia w stan nadprzewodzący T_c 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.

W wybranych fazach Heuslera potwierdzono, że mechanizmem parowania jest oddziaływanie elektron-fonon. W przypadku MgPd_2Sb i LiGa_2Ir wyznaczono stałą sprzężenia elektron-fonon $\lambda=0.61$ w MgPd_2Sb i $\lambda=0.68$ w LiGa_2Ir oraz T_c w bardzo dobrej zgodności z eksperymentem, 2.16 K w MgPd_2Sb i 3.57 K w LiGa_2Ir . Zbadano wpływ ciśnienia hydrostatycznego na nadprzewodnictwo i dokładnie odtworzono eksperymentalną zależność $\frac{\Delta T_c}{p}=-0.27$ K/GPa w MgPd_2Sb i $\frac{\Delta T_c}{p}=-0.05$ K/GPa w LiGa_2Ir . Zbadano własności mechaniczne, w tym obliczono moduł sztywności równy $B=106$ GPa w

MgPd₂Sb i B=139 GPa w LiGa₂Ir. Sprężenie spin-orbita (SOC) okazało się istotnie zmieniać strukturę fononową LiGa₂Ir. W serii związków LiPd₂X z powodu urojonych częstości fononów dla (X=Ge,Sn) można było tylko oszacować λ i T_c , ale uzyskane wyniki jakościowo zgadzają się z eksperymentem. W szczególności zasugerowano istnienie nadprzewodnictwa w LiPd₂Si w ok. 1 K, które zostało później potwierdzone dzięki powtórzeniu badań w niższych temperaturach. Systematyczne badania przyczyn powstania miękkiego modu w LiPd₂Ge wykluczyły nesting powierzchni Fermiego, modulację struktury (fazę fali gęstości ładunku) i trwałą dystorsję związaną z ruchem atomów dla wektora $\mathbf{q}=(1/3,1/3,0)$ w pobliżu minimum zmiękzonego modu. Prawdopodobną przyczyną niestabilności fononowych są odstępstwa od potencjału harmonicznego, widoczne zwłaszcza podczas wychylania jednego atomu Ge i Li w superkomórce. W ScAu₂Al wyznaczono $\lambda=1.25$, która umieszcza ten związek w reżimie silnego sprężenia. Obliczona $T_c=5.43$ K jest w dobrej zgodności z eksperymentem. Decydujący wpływ na nadprzewodnictwo ScAu₂Al ma zmiękczony mod na odcinku Γ -X. Ustalono, że przyczyną tego zachowania jest nesting powierzchni Fermiego. W dodatku SOC zmienia strukturę elektronową i fononową, w tym charakter drgań atomów w pobliżu punktu X skąd wynika 30% wzrost λ względem wartości uzyskanej bez SOC (0.97). Według najlepszej wiedzy autora, dla ScAu₂Al po raz pierwszy pośród faz Heuslera, wykonano obliczenia anizotropii przerwy nadprzewodzącej. ScAu₂Al okazuje się być nadprzewodnikiem dwuprzerwowym z umiarkowaną anizotropią przerwy o symetrii typu s-wave, która objawia się nietypowym kształtem krzywej gęstości stanów kwazicząstek. Obliczona $T_c=5.16$ K jest w doskonałej zgodności z eksperymentem. Duża wartość stosunku $\frac{2\Delta}{k_B T_c}=4.14$, znacznie większa od charakterystycznej wartości 3.53 z teorii BCS, potwierdza charakter silnego sprężenia elektron-fonon. Sprawdzone wpływy fluktuacji spinowych, który okazały się mieć niewielki wpływ i obniżyły T_c o 0.37K.

Drugą grupę badanych związków stanowią rezonansowo domieszkowane półprzewodniki SnTe i PbTe, które krystalizują w strukturze typu NaCl. Pozostają one w centrum zainteresowania od ponad 50 lat z powodu dobrych własności termoelektrycznych. Domieszki rezonansowe, na przykład In w Sn_{1-x}In_xTe i Tl w Pb_{1-x}Tl_xTe, w szczególny sposób modyfikują strukturę elektronową i znacznie poprawiają termosiłę. Samoistny PbTe nie nadprzewodzi, natomiast SnTe dzięki wakansom na Sn wykazuje niewielką $T_c < 0.1$ K. Okazuje się, że te domieszki rezonansowe silnie sprzyjają nadprzewodnictwu, ponieważ pozwalają osiągnąć stosunkowo wysoką T_c już przy niewielkiej ilości domieszki oraz ponad 4 K w Sn_{1-x}In_xTe i około 1.5 K w Pb_{1-x}Tl_xTe przy optymalnym domieszkowaniu. Z powodu małej koncentracji nośników rzędu 10^{20} cm⁻³ często uznaje się, że w tych w związkach występuje niekonwencjonalne nadprzewodnictwo. Dla Pb_{1-x}Tl_xTe 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 tej pracy podjęto obliczenia oddziaływania elektron-fonon w Sn_{1-x}In_xTe i Pb_{1-x}Tl_xTe, ponieważ do tej pory nie wykluczono go jako mechanizmu oddziaływania i wniosłoby to istotny wkład w zrozumienie nadprzewodnictwa w tych układach.

W przypadku SnTe przedstawiono ogromny wpływ wyboru funkcjonatu wymiennie-korelacyjnego na strukturę elektronową, fononową i termosiłę. Zbadano wpływ relaksacji pozycji atomowych w Sn_{1-x}In_xTe i Pb_{1-x}Tl_xTe, która powoduje zauważalne obniżenie średnich częstości fononowych i zwiększenie siły oddziaływania elektron-fonon w pobliżu atomu domieszki. Korzystając z przybliżenia Rigid Muffin Tin obliczono stałą sprężenia elektron-fonon i uzyskano $\lambda=0.1-0.2$ w Sn_{1-x}In_xTe i $\lambda=0.04-0.07$ w Pb_{1-x}Tl_xTe, co pokazuje, że to przybliżenie nie nadaje się do opisu nadprzewodnictwa w tych związkach. Wykonane obliczenia DFPT w superkomórce Sn₃₁In₁Te₃₂ pozwoliły uzyskać $\lambda=0.22$ i skończoną T_c rzędu 0.1 K, która nadal jest niższa o ok. 0.2 od wartości eksperymentalnej. Zbadano wpływ dystorsji romboedrycznej, występującej w SnTe w niskich temperaturach, które okazało się w niewielkim stopniu sprzyjać nadprzewodnictwu, ponieważ zwiększyło λ o ok. 3%. Wykonane obliczenia nie pozwalają rozstrzygnąć czy mechanizmem parowania w tych związkach jest oddziaływanie elektron-fonon.

20.11.2023, Kuderman12