

Uniwersytet  
Humanistyczno-Przyrodniczy  
im. Jana Długosza  
w Częstochowie

## PRACA DOKTORSKA

mgr inż. Kamil Mirosław Skoczylas

**Analiza struktury elektronowo-fononowej oraz  
własności termodynamicznych wybranych  
nadprzewodników dwuwymiarowych**

Promotor:  
Dr hab. inż. Artur Durajski, prof. PCz

Częstochowa, 2023

Podziękowania:

Chciałbym złożyć wyrazy wdzięczności mojemu promotorowi dr. hab. inż. Arturowi Durajskiemu, profesorowi Politechniki Częstochowskiej za nieocenione wsparcie na każdym etapie przygotowania mojej rozprawy doktorskiej. Serdecznie dziękuję za wiarę i obdarzone zaufanie podczas wieloletniej współpracy.

Słowa podziękowania kieruję także do prof. dr. hab. Radosława Szczęśniaka, który ustanowił podwaliny metody badawczej stanu nadprzewodzącego wykorzystanej w niniejszej pracy doktorskiej. Jestem mu niezmiernie wdzięczny za umożliwienie pracy we wspólnym zespole naukowym.

*Niniejszą rozprawę doktorską  
dedykuję mojej żonie Kamili,  
która każdego dnia wnosi  
w moje życie nowe tchnienie.*

# Dorobek naukowy autora

## I. Publikacje naukowe w czasopismach z listy filadelfijskiej

### Artykuły, na których opiera się rozprawa doktorska:

1. A. Durajski, Kamil M. Skoczylas, R. Szczyński, *Stability and superconductivity of Ca-intercalated bilayer blue phosphorene*, Physical Chemistry Chemical Physics 23, 2846–2852 (2021)
2. Kamil M. Skoczylas, A. Auguścik, R. Szczyński, *Intercalated graphene bilayers: London penetration depth study*, Acta Physica Polonica A 138, 178–180 (2020)
3. Kamil M. Skoczylas, A. Durajski, R. Szczyński, *Thermodynamic properties of superconducting state in intercalated bilayer graphene*, Acta Physica Polonica A 137, 776–778 (2020)
4. A. Durajski, Kamil M. Skoczylas, R. Szczyński, *Atom-dependent superconducting transition temperature in monolayer graphene*, Superconductor Science and Technology 32, 125005 (2019)
5. A. Durajski, Kamil M. Skoczylas, R. Szczyński, *Superconductivity in bilayer graphene intercalated by alkali and alkaline earth metals*, Physical Chemistry Chemical Physics 21, 5925–5931 (2019)

### Pozostałe artykuły:

1. Kamil M. Skoczylas, A. Durajski, R. Szczyński, *Pressure effects on the superconductivity in  $FeH_5$  compound*, Physica B Condensed Matter 584, 412063 (2020)
2. Kamil M. Skoczylas, R. Szczyński, A. Durajski, *Thermodynamic properties of superconducting  $GeH_3$  under high pressure*, Journal of Physics and Chemistry of Solids 132, 110–115 (2019)
3. A. Durajski, Kamil M. Skoczylas, A. Auguścik, *Non-adiabatic effects in superconducting intermetallic borocarbides*, Acta Physica Polonica A 135, 276–279 (2019)
4. Kamil M. Skoczylas, A. Auguścik, A. Durajski, *London penetration depth study of  $Nb_2InC$  nanolaminate*, Acta Physica Polonica A 135, 196–199 (2019)
5. Kamil M. Skoczylas, R. Szczyński, A. Durajski, *Strain effect on thermodynamic properties of superconducting  $Nb_2InC$* , Physica C 555, 39–44 (2018)

6. R. Szcześniak, A. Durajski, Kamil M. Skoczylas, Ł. Herok, *Low-temperature thermodynamic properties of superconducting antiperovskite CdCNi<sub>3</sub>*, Journal of Low Temperature Physics 183, 387–398 (2016)
7. R. Szcześniak, A. Durajski, Kamil M. Skoczylas, *Comparison study of superconductivity in zirconium and hafnium based electron-doped layered chloronitrides*, Physica B Condensed Matter 475, 66–72 (2015)

## II. Najważniejsze nagrody:

1. Stypendium Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego za wybitne osiągnięcia na rok akademicki 2016/2017
2. Stypendium Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego za wybitne osiągnięcia na rok akademicki 2015/2016
3. Medal Za Naukę, Za Pracę, otrzymany z rąk prof. dr hab. inż. Norberta Szczygiola, rektora Politechniki Częstochowskiej w roku 2016

# Spis treści

<b>Abstract of the doctoral thesis</b>	<b>6</b>
<b>Streszczenie rozprawy doktorskiej</b>	<b>8</b>
<b>I Wprowadzenie</b>	<b>10</b>
I.1 Motywacja i cel pracy . . . . .	13
I.2 Układ pracy . . . . .	14
<b>II Metody obliczeniowe fizyki ciała stałego</b>	<b>15</b>
II.1 Metody z pierwszych zasad ( <i>ab initio</i> ) . . . . .	16
II.2 Metody półempiryczne . . . . .	21
II.3 Teoria funkcjonału gęstości elektronowej . . . . .	22
<b>III Stan nadprzewodzący</b>	<b>29</b>
III.1 Teoria Ginzburga-Landaua . . . . .	31
III.2 Teoria Bardeena-Coopera-Schrieffera . . . . .	32
III.3 Teoria Migdala-Eliashberga . . . . .	36
<b>IV Schemat obranej metody badawczej</b>	<b>41</b>
IV.1 Struktury dwuwymiarowe . . . . .	41
IV.2 Teoria funkcjonału gęstości elektronowej . . . . .	46
IV.3 Formalizm równań Eliashberga . . . . .	49
<b>V Właściwości stanu nadprzewodzącego indukującego się w układach na bazie grafenu</b>	<b>58</b>
V.1 Interkalowane podwójne warstwy grafenu $C_6XC_6$ . . . . .	58
V.2 Domieszkowane pojedyncze warstwy grafenu $XC_6$ oraz $XC_8$ . . . . .	71
<b>VI Właściwości stanu nadprzewodzącego indukującego się w układach warstw fosforenu</b>	<b>78</b>
VI.1 Podwójna warstwa fosforenu domieszkowana wapniem $P_8CaP_8$ . . . . .	78
<b>VII Podsumowanie wyników badań</b>	<b>87</b>
VII.1 Wnioski . . . . .	89
<b>Spis rysunków</b>	<b>90</b>
<b>Bibliografia</b>	<b>93</b>

# Abstract of the doctoral thesis

For the first time observed in 1911, the phenomenon of superconductivity consists in the disappearance of electrical resistance and the acquisition of the properties of a perfect diamagnet in a material cooled below a certain characteristic temperature, called the critical temperature ( $T_c$ ). This discovery is now considered to be one of the most important in the history of physics and despite over a century of history, it still arouses great interest in the scientific community. The scope of this doctoral dissertation includes theoretical studies of the properties of the electronic structure and phonon structure, electron-phonon mass enhancement parameter ( $\lambda$ ) and thermodynamics of the superconducting state in selected two-dimensional systems. I have focused on the possibility of inducing a superconducting state in systems based on graphene or blue phosphorene (a two-dimensional allotrope of phosphorus) which in their pure form do not exhibit a phase transition to a superconducting state. However, there are several commonly accepted methods for modifying the crystal structure of such systems, which may result in the appearance of a Cooper pair condensate indicating a phase transition.

In my research I have decided to analyse the following systems: graphene monolayers  $\text{XC}_6$  and  $\text{XC}_8$  and double graphene layers  $\text{C}_6\text{XC}_6$  with an admixture of an atom of element which belong to first or second group of the periodic table ( $\text{X} = \text{K}, \text{Ca}, \text{Rb}$  or  $\text{Sr}$ ), as well as blue phosphorene double layer systems  $\text{P}_8\text{CaP}_8$  with introduced calcium atoms between the surfaces. In the first step I have performed calculations using the methods of the electron density functional theory (DFT) which allowed to obtain information on: electronic properties of the studied systems, dynamic stability of their crystal structures and spectral functions of the electron-phonon interaction  $\alpha^2F(\omega)$ . Then I have determined the basic physical parameters characterizing the superconducting state of strongly correlated systems including: transition temperature, superconducting band gap, specific heat jump and thermodynamic critical field, with the use of the formalism of Eliashberg's equations. The obtained results allowed me for comparison with the general predictions of the BCS theory.

All the stable structures I have studied exhibit conductive properties due to the presence of many available electronic states at the Fermi energy  $\epsilon_F$  level. This is a very promising result in terms of usefulness in electronics, especially when comparing this result to the electronic properties of the primary systems of the graphene monolayer (semimetal) and the blue phosphorene monolayer (semiconductor with a 2 meV indirect energy gap). Also, basing on the conclusions of the BCS theory, the critical temperature depends on the density of electron states on the Fermi surface  $N(\epsilon_F)$ . A different behaviour can be seen in the phonon structure diagram where each impurity element causes an increase in the phonon density function (PhDOS) in the region of the smallest frequencies, which in turn translates into rise of the electron-phonon coupling constant  $\lambda$ . This, in addition to the results of the electronic structure, suggests the possible greatest increment in the electron-pairing interactions potential in systems intercalated with calcium atoms, notably in the graphene bilayers  $\text{C}_6\text{XC}_6$ . Obtained values of the pairing kernel  $\lambda$  equal to: 0.86, 1.18, 0.93 and 0.85 confirm that, respectively for the systems:  $\text{C}_6\text{KC}_6$ ,

$C_6CaC_6$ ,  $C_6RbC_6$  and  $C_6SrC_6$ . For single-layered structures the results show values of 0.23, 0.35, 0.26, 0.27 for  $KC_6$ ,  $CaC_6$ ,  $RbC_6$ ,  $SrC_6$  and 0.34, 0.42, 0.29, 0.17 for  $KC_8$ ,  $CaC_8$ ,  $RbC_8$ ,  $SrC_8$ . The strength of electron coupling interactions in the blue phosphorene bilayers is at the level of 0.759 and 0.798 in the configurations AA and AA'. All  $C_6XC_6$  layers can be considered as strongly correlated structures due to the value  $\lambda \approx 1$ . Such a level of the coupling constant had made me determine the thermodynamic properties of the superconducting state in  $C_6XC_6$  and  $P_8CaP_8$  layers using the formalism of the Eliashberg's equations. I have obtained only the critical temperature in  $XC_6$  and  $XC_8$  systems using the Allen-Dynes formula because of low  $\lambda$  values. This is an approach that gives only the value of  $T_c$  while neglecting the influence of strong-coupling interactions. For this reason the critical temperatures may be underestimated in comparison to the results of the Eliashberg's theory approach, as is the case in the  $C_6XC_6$  systems. The structures of the graphene bilayers allow for the induction of the superconducting state at the following temperatures: 8.67 K, 14.56 K, 5.47 K and 8.74 K, respectively for the dopant: K, Ca, Rb and Sr. However, the originally derived formalism of the Eliashberg's equations assumes that the parameter  $\lambda\omega_D/\epsilon_F$  of the material should be 0 or very close to it, while its values in the  $C_6XC_6$  compounds are: 0.079, 0.081, 0.093 and 0.062. In order to compare the values and determine the necessity of first-order Migdal's theory corrections application I have calculated the transition temperatures with *vertex corrections* introduced to the formalism. This modification lead to a slight decrease of all graphene bilayers  $T_c$  except for  $C_6RbC_6$ . The transition temperatures of a single graphene layers indicate the possibility of superconducting state occurrence only in the systems with a calcium atom in the cell, regardless of its concentration; their critical temperatures are: 0.81 K and 1.86 K for  $CaC_6$  and  $CaC_8$ , respectively. Double layered systems of blue phosphorene  $P_8CaP_8$  can boast a two-digit critical temperature result: 11.63 K and 11.74 K for AA and AA' configurations.

The results proves the significant impact of the dopant on the electronic structure of examined systems and show that each scheme of dopant atom placement affects the shape of the phonon density of states function in the low frequency region. This area directly translates into the highest electron-phonon interaction potential values and has a decisive impact on increasing the possibility of superconducting state induction in the analysed materials.



# Streszczenie rozprawy doktorskiej

Zjawisko nadprzewodnictwa, zaobserwowane po raz pierwszy w 1911 roku, polega na zaniku rezystancji elektrycznej oraz przybraniu własności perfekcyjnego diamagnetyka w materiale schłodzonym poniżej pewnej charakterystycznej temperatury, zwanej temperaturą krytyczną ( $T_c$ ). Odkrycie to uznawane jest obecnie za jedno z najważniejszych w historii fizyki i pomimo ponad stuletniej historii, w dalszym ciągu wzbudza ogromne zainteresowanie środowiska naukowego. Niniejsza rozprawa doktorska swoim zakresem obejmuje teoretyczne badania właściwości struktury: elektronowej i fononowej, oddziaływania elektron-fonon ( $\lambda$ ) oraz termodynamiki stanu nadprzewodzącego w wybranych układach dwuwymiarowych. W przedstawianej rozprawie w szczególności skupiono się na możliwości indukcji stanu nadprzewodzącego w układach zbudowanych na bazie płaszczyzn grafenu lub niebieskiego fosforenu (dwuwymiarowej odmiany alotropowej fosforu), które w swojej czystej postaci nie wykazują przejścia fazowego do stanu o zerowej rezystancji. Jednakże istnieje kilka powszechnie akceptowalnych metod modyfikujących strukturę krystaliczną takich układów, które mogą wpłynąć na pojawienie się kondensatu par Coopera świadczącego o wystąpieniu przejścia fazowego.

W badaniach skupiono się na układach: pojedynczych warstw grafenu  $XC_6$  i  $XC_8$ , podwójnej warstwy grafenowej  $C_6XC_6$  z wprowadzoną domieszką atomu pierwiastka pierwszej lub drugiej grupy układu okresowego ( $X = K, Ca, Rb$  lub  $Sr$ ) oraz na układach podwójnej warstwy niebieskiego fosforenu  $P_8CaP_8$  z wprowadzonymi atomami wapnia między płaszczyznami. W pierwszym kroku przeprowadzono obliczenia przy wykorzystaniu metod teorii funkcjonału gęstości elektronowej (DFT), umożliwiające uzyskanie informacji na temat: własności elektronowych badanych układów, dynamicznej stabilności ich struktur krystalicznych oraz funkcji spektralnych oddziaływania elektron-fonon  $\alpha^2F(\omega)$ . Następnie, wykorzystując formalizm równań Eliashberga dla układów silnosprężeniowych, określono podstawowe parametry fizyczne charakteryzujące stan nadprzewodzący, w tym: temperaturę przejścia, nadprzewodzącą przerwę energetyczną, skok ciepła właściwego oraz termodynamiczne pole krytyczne. Uzyskane wyniki umożliwiły porównanie stanu nadprzewodzącego badanych układów z ogólnymi przewidywaniami teorii BCS.

Wszystkie badane, stabilne po domieszkowaniu, struktury przejawiają własności przewodnika elektrycznego, dzięki występowaniu wielu dostępnych stanów elektronowych na poziomie energii Fermiego ( $\epsilon_F$ ). Jest to bardzo obiecujący rezultat pod kątem możliwości wykorzystania tych materiałów w elektronice, zwłaszcza porównując ten wynik do własności elektronowych pierwotnych układów warstwy grafenu (semimetal) oraz warstwy niebieskiego fosforenu (półprzewodnik o skośnej przewie energetycznej szerokości 2 meV). Ponadto, temperatura krytyczna, bazując na wnioskach teorii BCS, zależy od gęstości stanów elektronowych na powierzchni Fermiego  $N(\epsilon_F)$ . Odmienne zachowanie można zauważyć na diagramie struktury fononowej, gdzie każdy pierwiastek domieszki powoduje wzrost funkcji gęstości stanów fononowych (PhDOS) w obszarze najmniejszych częstości, których z kolei wzrost przekłada się zwiększenie stałej sprzężenia elektron-fonon. Powyższy rezultat, obok wyników struktury elek-

tronowej, świadczy o największym możliwym wzroście potencjału oddziaływań parujących elektrony w układach z wtrąconymi atomami wapnia, szczególnie w związkach podwójnych warstw  $C_6XC_6$ . Potwierdzają to otrzymane wartości stałych sprężenia  $\lambda$  równych: 0,86, 1,18, 0,93 i 0,85, odpowiednio dla układów:  $C_6KC_6$ ,  $C_6CaC_6$ ,  $C_6RbC_6$  i  $C_6SrC_6$ . W przypadku struktur jednowarstwowych rezultaty pokazują wartości 0,23, 0,35, 0,26, 0,27 dla  $KC_6$ ,  $CaC_6$ ,  $RbC_6$ ,  $SrC_6$  oraz 0,34, 0,42, 0,29 i 0,17 dla układów  $KC_8$ ,  $CaC_8$ ,  $RbC_8$  i  $SrC_8$ . Siła oddziaływań sprzęgających elektrony w warstwach niebieskiego fosforenu klaruje się na poziomie 0,759 i 0,798 w konfiguracjach struktury AA i AA'. Wszystkie warstwy  $C_6XC_6$  można uznać za struktury silno-sprężeniowe dzięki wartości  $\lambda$  bliskich 1. Tak wysoki poziom stałej sprężenia sprawił, że właściwości termodynamiczne stanu nadprzewodzącego wyznaczono w ich przypadku przy pomocy formalizmu równań Eliashberga. Podobny proces przeprowadzono w przypadku obu konfiguracji układów  $P_8CaP_8$ . We wszystkich pojedynczych warstwach  $XC_6$  i  $XC_8$  z własności termodynamicznych stanu nadprzewodzącego określono tylko temperaturę krytyczną, wykorzystując formułę Allena-Dynesa. Podejście to daje jedynie informacje o wartości  $T_c$  przy zaniebaniu wpływu efektów silno-sprężeniowych. Z tego powodu, temperatury krytyczne związków  $XC_6$  i  $XC_8$  mogą być zaniżone w stosunku do wyników podejścia teorii Eliashberga, jak ma to miejsce w układach  $C_6XC_6$ . Struktury dwóch warstw grafenu umożliwiają indukcję stanu nadprzewodzącego w temperaturach: 8,67 K, 14,56 K, 5,47 K i 8,74 K, odpowiednio dla domieszki: K, Ca, Rb i Sr. Jednakże pierwotnie wyprowadzony formalizm równań Eliashberga zakłada, że parametr  $\lambda\omega_D/\epsilon_F$  układu krystalicznego powinien wynosić 0 lub być do niego bardzo zbliżony, tymczasem jego wartość w związkach  $C_6XC_6$  wynosi odpowiednio: 0,079, 0,081, 0,093 i 0,062. W celu porównania wartości i określenia potrzeby aplikacji korekcji pierwszego rzędu w teorii Migdala, obliczono temperatury przejścia przy wprowadzonych do formalizmu poprawkach wierzchołkowych (ang. *vertex corrections*). Zmiana ta doprowadziła w nieznacznym stopniu do zaniżenia  $T_c$  wszystkich podwójnych warstw grafenu, oprócz  $C_6RbC_6$ . Temperatury przejścia pojedynczej warstwy grafenu wskazują na możliwość występowania stanu nadprzewodzącego tylko w układach z umieszczonym atomem pierwiastka wapnia w komórce, niezależnie od jego koncentracji; ich temperatury krytyczne wynoszą: 0,81 K oraz 1,86 K, dla odpowiednio  $CaC_6$  oraz  $CaC_8$ . Dwucyfrowym wynikiem temperatury krytycznej mogą się pochwalić układy podwójnej warstwy niebieskiego fosforenu  $P_8CaP_8$ : 11,63 K i 11,74 K dla konfiguracji AA i AA'.

Analiza wyników dowodzi znaczącego wpływu domieszki na badane struktury elektronowe oraz pokazuje, że każdy ze sposobów umieszczenia atomu wtrącenia ma wpływ na kształt funkcji fononowej gęstości stanów w zakresie niskich częstości. Bezpośrednio przekłada się to na potencjał oddziaływania elektron-fonon w tym obszarze częstości i ma decydujący wpływ na zwiększenie możliwości indukcji stanu nadprzewodzącego w badanych materiałach.

# Rozdział I

## Wprowadzenie

Wszystkie obserwowalne własności dowolnego materiału są wynikiem oddziaływań, które występują w tworzącej go strukturze. Fakt ten implikuje możliwość pozyskania całkowitej informacji o otaczającej nas materii, w momencie gdy będzie można opisać wszystkie interakcje występujące pomiędzy każdym jej składnikiem. Aczkolwiek, aby było to wykonalne, należy najpierw wykazać, że atomy posiadają limit swojej podzielności. Jednym z najprostszych przykładów obrazu oddziaływań pomiędzy elektronami danego materiału jest jego kolor. Zrozumienie tego zagadnienia niejednokrotnie sprawia wiele trudności. Oczywiście, można by stwierdzić podczas opisu ściany, iż „jest ona biała, ponieważ barwnik znajdujący się w farbie użytej do jej pomalowania jest biały”, lecz takie podejście już od początku skazane jest na niepowodzenie. Rzeczywistość jest zdecydowanie bardziej skomplikowana i w telegraficznym skrócie można ją nakreślić następująco: fotony docierające do atomu tworzącego molekułę barwnika wchodzą w interakcje tylko z elektronami, dla których energia przeskoku na wyższy poziom energetyczny jest równa energii padającego fotonu. Sam foton jest falą elektromagnetyczną, której energia zależy wprost od jej częstotliwości i odwrotnie proporcjonalnie do długości fali. Z tego względu powyższe parametry definiują kolory przez nas postrzegane. Warto w tym miejscu nadmienić, iż w rzeczywistości nie istnieje coś takiego jak „kolor biały”, percepcja tej barwy jest jedynie wynikiem niedoskonałości ludzkiego oka.

Kolejnym przykładem, bardziej istotnej cechy materiału jest stopień i sposób przepływu prądu elektrycznego. W przewodniku jest on wynikiem ułożenia atomów w strukturze krystalicznej i zachowania elektronów wewnątrz „chmury elektronowej”, gwarantującego występowanie pasma przewodzenia. Elektrony, będąc w ciągłym ruchu powodowanym różnicą potencjałów na końcach przewodnika, wyhamowują i przyspieszają w wyniku oddziaływań kulombowskich. Siły te występują pomiędzy elektronami i w pobliżu jonów znajdujących się na węzłach sieci krystalicznej, efektywnie uniemożliwiając swobodny przepływ nośników ładunku po linii prostej. Wynikiem tych oddziaływań jest zjawisko oporu elektrycznego, będącego obrazem nieustannych strat energii kinetycznej elektronów, która przekształca się w energię ciepłą podczas przepływu prądu elektrycznego przez przewodnik. Jest to wskazówka, która może posłużyć do wyjaśnienia czym jest temperatura. Energia ciepła jest wynikiem drgań, w tym przykładzie: ruchu jonów sieci powstałego przez siły elektrostatyczne. Na ogół wykonują je wszystkie składniki układu (cząstki, molekuly, i inne), a prędkość przenoszenia tej energii (przewodnictwo ciepłe) zależy w głównej mierze od ilości i częstotliwości zderzeń składników tworzących strukturę. Idąc dalej tym tokiem rozumowania można dojść do wniosku, iż próba pełnego opisu danej własności ciała w skali makro może wymagać analizy oddziaływań pomiędzy miliardami miliardów składników jego struktury; dla porównania, człowiek składa się

z około  $10^{28}$  atomów. Zatem opis nawet najmniejszych układów w skali makro w tak skrupulatnym podejściu, jest problemem wysoce złożonym i bez odpowiednich uproszczeń wręcz niemożliwym.

Powyższe przykłady dobrze obrazują wysoki stopień trudności związany z opisem cech makroskopowych materiału na gruncie fizyki molekularnej. Bezsprzecznie jednak, takie podejście jest jedynym poprawnym, ponieważ wyjaśnia pochodzenie i relacje pomiędzy własnościami materii, umożliwiając pełne jej poznanie. Jest to kluczowe w obecnym, bardzo szybko rozwijającym się świecie potrzebującym optymalizacji, który poddany jest ciągle pogłębiającej się miniaturyzacji technologicznej. Rozwój współczesnej techniki stoi przed nowym problemem, ponieważ wchodzi on w skalę, w której efekty kwantowe odgrywają coraz bardziej istotną rolę. Ma to ogromne znaczenie ze względu na fakt, iż zjawiska kwantowe nie podlegają paradygmatowi deterministycznemu, tak jak ma to miejsce w przypadku zjawisk obserwowanych w skali makro. Zjawiska kwantowe są procesami stochastycznymi, których opisu dokonuje się przy pomocy statystyki i prawdopodobieństwa co powoduje, że posiadanie całkowitej kontroli nad układami tej skali staje się niemożliwe.

Badając materiał w poszukiwaniu konkretnych właściwości, pierwszą rzeczą, którą należy określić jest budowa jego struktury. W zależności od tego, czy jest to kryształ, struktura amorficzna lub skomplikowany układ molekularny, zastosowana będzie inna metoda analizy. Przedmiotem badań w ramach fizyki ciała stałego najczęściej są struktury krystaliczne, których opis ilościowy i jakościowy jest najprostszy. Spowodowane jest to periodycznością (powtarzalnością) ich elementów budowy – komórek elementarnych. Dzięki temu, przy poznaniu kilku konkretnych cech, można określić i wymodelować całą strukturę kryształu. Jednakże zupełnie idealne układy krystaliczne nie istnieją i w rzeczywistości zawsze mamy do czynienia z różnego rodzaju defektami sieci, które wpływają na ich obserwowalne właściwości. Przechodząc do temperatury, jedną z jej charakterystycznych wartości jest temperatura topnienia. W przypadku ciała krystalicznego temperatura topnienia odpowiada takiej energii drgań atomów, przy której poruszają się one tak szybko, że nie powracają do położenia równowagi w węzle sieci, efektywnie niszcząc uporządkowaną strukturę.

Analiza zachowań i sposobu interakcji cząstek tworzących materiał daje dostęp do wiedzy o szeregu jego właściwości, w szczególności są to: przewodnictwo elektryczne, przewodnictwo termiczne, własności optyczne oraz własności mechaniczne. Wiedza ta oparta jest na informacjach uzyskanych z obrazu struktury elektronowej oraz struktury fononowej badanego układu. Jednakże ze względu na stopień trudności w ich wyznaczeniu należy obrać podejście wielu uproszczeń nawet dla bardzo małych molekuł, zwłaszcza jeśli badaniu mają zostać poddane właściwości układów bardziej skomplikowanych w określonym czasie obliczeniowym. Tego rodzaju analiza struktur musiała poczekać na rozwój fizyki statystycznej, która wprowadza wymagane narzędzia pozwalające pokonywać problemy napotymane w układach wielu elementów.

Zagadnienia fizyczne podzielone są według czterech kategorii problemów, których pomimo wielu starań nadal nie udaje się scalić razem w ramach jednej teorii. Obrana metoda badawcza w pełni zależy od problemu i dziedziny, do której należy. Głównego podziału dokonuje się ze względu na wielkość układu oraz ze względu na prędkość, z jaką się on porusza. W pierwszym przypadku zagadnienia zalicza się do działu mechaniki klasycznej, który zawiera narzędzia w postaci teorii i zasad określonych do opisu ciał w skali makroskopowej. Mechanika klasyczna (w podejściu fizyki nierelatywistycznej) jest najlepiej opisanym działem fizyki, a pierwsze zależności z tej dziedziny zostały sformułowane przez Isaaca Newtona w XVII wieku w pracy pod tytułem *Philosophiae naturalis principia mathematica*. Ten traktat naukowy określa się mianem pierwszego kamienia milowego dającego podwaliny pod całą fizykę do drugiej połowy XIX

wieku. Rozwinięciem mechaniki Newtona i zarazem przełomem w analizie zagadnień klasycznych były równania ruchu mechaniki Lagrange'a, które opierają się na funkcji  $L(x(t), \dot{x}(t), t)$ , tak zwanym Lagranżjanem (operatorem Lagrange'a) stanowiącym różnicę pomiędzy energią kinetyczną ( $T$ ), a energią potencjalną ciała ( $U$ ),  $L = T - U$ . Z kolei rozwinięciem podejścia Lagrange'a jest mechanika Hamiltona, która wykorzystuje pojęcie pędu uogólnionego  $\vec{p}_i$  we współrzędnych uogólnionych  $\vec{q}_i$ , a operator Hamiltona  $H$  opisuje sumę energii kinetycznej i potencjalnej. Mechanika Hamiltona pozwala na prostszą analizę problemów, w których geometria odgrywa znaczącą rolę, wówczas w obliczeniach można często dokonywać wielu uproszczeń (choćby ze względu na potencjalnie występującą symetrię), które nierzadko są jedyną drogą do rozwiązania.

Pod koniec XIX wieku już jasnym było, że fizyka klasyczna nie jest w stanie opisać wszystkich problemów nawet przy wykorzystaniu wyżej wymienionych narzędzi. W szczególności powstał problem podczas próby opisu eteru – domniemanego ośrodka, w którym miało poruszać się światło analogicznie do sposobu rozchodzenia się fal dźwiękowych. Podobnie nierozwiązywalnym zagadnieniem był wówczas koncept ciała doskonale czarnego i rozkład jego promieniowania oraz związana z nim „katastrofa w nadfiolecie”. Wynikiem coraz liczniejszych doświadczeń fizycznych i myślowych, powstałych pod koniec dziewiętnastego wieku, ukazujących występowanie zjawisk nieklasycznych było stwierdzenie, że obserwowane własności ciał w skali makroskopowej pochodzą od elementów je budujących w skali mikroskopowej i oddziaływań występujących pomiędzy nimi oraz to, że duża część wielkości fizycznych podlega kwantyzacji. Z tego względu zbiór zasad nam znanych, które opisują efekty w skali mikroskopowej nazywany jest mechaniką kwantową. Druga grupa zagadnień fizycznych dzieli się ze względu na prędkość, z jaką porusza się układ na: relatywistyczne i nierelatywistyczne. Należy jednak pamiętać, że standardowa postać mechaniki klasycznej jest nierelatywistyczna z powodu opisu ruchu ciał w niskich prędkościach ( $v \ll c$ ). Do analizy problemów z układami posiadającymi prędkości bliskie prędkości światła ( $c \approx 3 \times 10^8$  m/s) należy zastosować poprawki relatywistyczne, które wykorzystywane są w dużym stopniu na przykład w fizyce jądrowej. Można zadać pytanie, dlaczego w takim razie nie rozwiązuje się problemów mechaniki klasycznej, przy użyciu bardziej ogólnej teorii. Otóż, takie podejście, stosowane w przypadku zagadnień zachowania ciał wielkości większych niż mikrometr lub o prędkości mniejszej niż 5% prędkości światła (wtedy poprawki relatywistyczne zmieniają wartości w stopniu mniejszym niż jeden promil), oferuje jedynie marginalną i czasowo nieopłacalną poprawę wyników. Mając na uwadze powyższe obserwacje, w dalszej części tej pracy wykorzystywany będzie aparat matematyczny oparty na nierelatywistycznej mechanice kwantowej.

Jedną z najbardziej osobliwych własności, które mogą posiadać wybrane materiały jest możliwość przepływu prądów elektrycznych przy braku oporu elektrycznego. Efekt ten, odkryty na początku XX wieku, występuje w momencie indukcji stanu nadprzewodzącego w nadprzewodniku. Obok niego, podczas przejścia fazowego, obserwować można także zjawisko wypychania przyłożonego, zewnętrznego pola magnetycznego. Nie trudno sobie wyobrazić możliwości wykorzystania stanu nadprzewodzącego w technice i przemyśle. Jednakże, pomimo upływu stu lat od odkrycia, do tej pory nie udało się uzyskać nadprzewodnika, którego można wykorzystywać w temperaturach przyjaznych człowiekowi. Temperatury, w których indukcja stanu o zerowej rezystancji może występować, są różne w zależności od materiału. Uznaje się, że wartość 77 K (-196,15 °C) określa górną granicę, powyżej której mamy do czynienia z nadprzewodnictwem wysokotemperaturowym.

## I.1 Motywacja i cel pracy

Chcąc nadać nowy impet badaniom nad stanem nadprzewodzącym w układach dwuwymiarowych, w niniejszej rozprawie przeanalizowano możliwość jego indukcji poprzez domieszkowanie w wybranych układach warstwowych. Istnieje wiele przesłanek eksperymentalnych i teoretycznych o korzystnym wpływie wtrąceń atomów w tego typu układy na strukturę elektronową i fononową, przez co także na oddziaływania sprzęgające elektrony. Obok domieszkowania, istnieje kilka innych sposobów na zwiększenie potencjału parowania (tworzenia par Coopera), należą do nich w szczególności: przyłożenie zewnętrznego pola elektrycznego lub magnetycznego oraz stosowanie naprężeń strukturalnych. Jednakże to różnego rodzaju wtrącenia są sposobem mogącym zagwarantować indukcję stanu nadprzewodzącego w długim okresie.

Aby móc poprawnie ocenić wkład domieszki w oddziaływania elektron-fonon, przeprowadzono analizę numeryczną struktury elektronowej i struktury fononowej wybranych, domieszkowanych układów dwuwymiarowych. Jest to procedura gwarantująca, przy wykorzystaniu odpowiedniego formalizmu, uzyskanie dokładnych informacji o materiale oraz umożliwia analizę od podstaw.

Układem otwierającym cykl prac badawczych niniejszej rozprawy doktorskiej jest grafen. Prostota jego budowy oraz własności elektronowe, wymagające zmiany celem przemysłowego wykorzystania w elektronice sprawiły, iż jest to wiodący kandydat do analizy wpływu domieszkowania na możliwość indukcji stanu nadprzewodzącego. Jest on podatny na wiele rodzajów zmian strukturalnych, które doprowadzają do występowania efektu parowania elektronów w doświadczeniach laboratoryjnych. Ponadto, istnieje cały wachlarz modyfikacji, które do tej pory nie zostały eksperymentalnie dokonane, teoretycznie umożliwiającymi przejście fazowe układu grafenowego. Niemniej jednak w większości przypadków teoretycznej analizy, obrana przez naukowców metoda badawcza polegała na obliczeniach zakładających wykorzystanie uproszczonej formuły do określania temperatury przejścia [1, 2, 3]. Takie podejście ogranicza możliwość opisu własności termodynamicznych stanu nadprzewodzącego, a także najprawdopodobniej odbiega od stanu faktycznego. Dzieje się tak ze względu na najczęściej powielany schemat obliczeń, których formalizm nie bierze pod uwagę efektów silno-sprężeniowych i retardacyjnych, z których układy grafenowe są znane. Najbardziej obiecującymi, pod względem wzmocnienia oddziaływań elektron-fonon podczas domieszkowania, są pierwiastki pierwszej i drugiej grupy układu okresowego [4, 5]. Z tego względu w niniejszej rozprawie przebadano układy dwóch warstw grafenu z wtrąceniem domieszki atomu potasu, wapnia, rubidu lub strontu pomiędzy nimi. W dalszej części dokonano analizy pojedynczej płaszczyzny grafenu z naniesionymi atomami domieszki wapnia, którego wpływ na strukturę elektronowo-fononową jest największy, w różnych koncentracjach.

Drugim, najbardziej obiecującym pierwiastkiem krystalizującym w układzie dwuwymiarowym jest fosfor. Jego płaszczyzna (fosforen) cechuje się właściwościami półprzewodnikowymi, o szerokiej możliwości zmiany struktury elektronowej poprzez domieszkowanie, podobnie jak grafen. Aczkolwiek, schemat ułożenia atomów jego płaszczyzny znacząco odbiega od prostoty poznanej w jego węglowym odpowiedniku. Układ warstwy fosforenu sprawia, że jego własności cechują się silną anizotropią, dzięki czemu stanowiłyby on dopełnienie grafenu jako przyszłościowych materiałów. W jego przypadku doniesienia ze środowiska naukowego ukazują możliwość tworzenia się par Coopera przy domieszkowaniu atomami pierwszej i drugiej grupy. W związku z powyższym w dalszych badaniach skupiono się na analizie wpływu wtrąceń atomów wapnia pomiędzy dwie warstwy fosforenu w różnych konfiguracjach.

## I.2 Układ pracy

Rozprawa doktorska została podzielona na siedem rozdziałów. Drugi rozdział przybliży najważniejsze rodzaje metod numerycznych pozwalających określać strukturę elektronową układu kwantowego. Ostatnia jego część została poświęcona teorii funkcjonału gęstości, która jest potężnym narzędziem do analizy nie tylko struktury elektronowej, ale także struktury fononowej układów krystalicznych. Informacje zawarte w tej części są niezwykle istotne z punktu widzenia przeprowadzanych w niniejszej rozprawie badań, gdyż wiedza o strukturze elektronowo-fononowej jest wymogiem możliwości określenia funkcji termodynamicznych stanu nadprzewodzącego.

Rozdział trzeci rozprawy zawiera pełniejszy opis zjawisk, które zachodzą w momencie przejścia układu w stan nadprzewodzący. Ponadto, w rozdziale trzecim zamieszczono podstawy teoretyczne modelu Ginzburga-Landaua stanu nadprzewodzącego oraz pierwszej teorii fenomenologicznej tego zjawiska – teorii BCS. W treści pracy doktorskiej niejednokrotnie odwoływano się do teorii BCS jako najczęściej wykorzystywanego formalizmu opisującego stan nadprzewodzący. Jednakże oba modele są prekursorami teorii Eliashberga, której wstępny opis zawarty jest w ostatniej części rozdziału trzeciego. Pełny formalizm równań Eliashberga wykorzystywany w badaniach można znaleźć w rozdziale czwartym.

Rozdział czwarty poświęcony został informacjom o zastosowanej metodzie badawczej. Przybliżono w nim własności i krótki rys historyczny układów dwuwymiarowych, na bazie których utworzono analizowane struktury. Metody obliczeniowe wykorzystujące teorię funkcjonału gęstości wymagają określenia kilku parametrów jeszcze przed samą kalkulacją. W rozdziale czwartym zostały opisane najważniejsze cechy pseudopotencjałów wykorzystywanych w fizyce fazy skondensowanej, których dobór jest jedną z najistotniejszych kwestii obranego schematu pozwalającego uzyskać obraz oddziaływań elektron-fonon układów. Obok standardowych równań teorii Eliashberga zaprezentowano także odpowiednie równania przy wprowadzonych poprawkach wierzchołkowych teorii Migdala oraz formuły opisujące funkcje termodynamiczne stanu nadprzewodzącego.

Rezultaty uzyskane podczas badań podzielono według atomu pierwiastka, z którego zbudowane są płaszczyzny układów. Rozdział piąty zawiera analizę dwóch grup związków warstw grafenu: podwójnej warstwy z interkalowanymi atomami pierwiastków grupy I i II układu okresowego oraz pojedynczej warstwy dekorowanej tymi samymi pierwiastkami w dwóch wariantach koncentracji domieszki. W szóstym rozdziale została zawarta analiza wyników uzyskanych dla podwójnej warstwy niebieskiego fosforenu interkalowanej atomami wapnia.

Zwieńczeniem rozprawy doktorskiej jest podsumowanie wyników oraz wniosków uzyskanych w trakcie przeprowadzonych badań, które umieszczono w ostatnim, siódmym rozdziale.

## Rozdział II

# Metody obliczeniowe fizyki ciała stałego

Mechanika kwantowa jest jedynym, obecnie znanym, narzędziem umożliwiającym poprawny opis interakcji pomiędzy cząsteczkami, co jest podstawą fizyki molekularnej i chemii fizycznej. Obok trudności związanych z probabilistyczną naturą zagadnień wynikających z tego zbioru zasad fizycznych, problemem jest niedogodność opisu układów złożonych z ogromnej ilości składników. Aktualnie wyróżnia się trzy metody obliczeniowe minimalizujące ten problem:

- Metody „z pierwszych zasad” (*ab initio*), z założenia wprowadzają do formalizmu tylko najpotrzebniejsze uproszczenia analityczne, przez co obliczenia nie wymagają wcześniejszego określenia dodatkowych parametrów. Jednakże takie podejście nacechowane jest bardzo szybko rosnącym czasem obliczeniowym wraz z wielkością układu.
- Metody wykorzystujące teorię funkcjonału gęstości elektronowej (ang. *Density Functional Theory*, DFT), których niewątpliwą zaletą jest zastosowanie gęstości elektronowej  $\rho(\vec{r})$ , umożliwiającej znaczące zmniejszenie ilości zmiennych do opisu każdego elementu układu. Metody *ab initio* wykorzystują pojęcie funkcji falowej ( $\Psi(\vec{r}, t)$ ) zależnej od trzech zmiennych przestrzennych ( $\vec{r} = (x, y, z)$ ) wszystkich składników systemu oraz od czasu, podczas gdy gęstość elektronowa  $\rho(\vec{r}, t)$  jest funkcją zależną od położenia w jego wnętrzu i czasu. Niemniej, wiąże się z tym potrzeba przybliżania wartości potencjału elektrycznego tworzonego przez nośniki ładunku. Ze względu na różne konfiguracje elektronowe atomów wspomniane przybliżenie numeryczne określane jest dla każdego pierwiastka w postaci parametryzowanego „pseudopotencjału”<sup>\*</sup>.
- Do ostatniego typu należą metody półempiryczne łączące zalety wykorzystania funkcji falowej oraz odpowiednich przybliżeń, które drastycznie przyspieszają obliczenia kosztem dokładności. Ponadto, takie podejście zwiększa ilość parametrów, które należy ustalić przed lub podczas obliczeń.

---

<sup>\*</sup>Często określenie odpowiedniego pseudopotencjału jest bardzo trudne w metodach DFT, a przy niepoprawnym ich obraniu wyniki znacząco odbiegają od rzeczywistych wartości.



## II.1 Metody z pierwszych zasad (*ab initio*)

Jednym ze zjawisk, które należy wziąć pod uwagę podczas przejścia z analizy struktur makroskopowych do mikro- i nanoskopowych jest dualizm korpuskularno-falowy, według którego każda cząstka budująca materię może oddziaływać z otoczeniem jako fala. Oznacza to, że w opisie dowolnego układu kwantowego należy przyjąć, że każdy jego składnik może istnieć jako fala materii, czyli fala de Broglie'a [6]. Zatem równanie, którym będzie można prześledzić ewolucję czasową energii układu, musi być równaniem falowym. Wcześniej wspomniana funkcja Hamiltona może być określona, tak aby stanowiła narzędzie mechaniki kwantowej jako operator dający wgląd w energię całkowitą układu mikroskopowego. W praktyce, fizyka kwantowa wykorzystuje funkcje falowe  $\Psi(\vec{r}, t)$ , opisujące zachowanie się paczki falowej każdej cząstki elementarnej. Ta wielkość fizyczna w swojej zwykłej postaci nie realizuje się fizycznie. Dopiero kwadrat wartości jej modułu ( $|\Psi(\vec{r}, t)|^2$ ) opisuje gęstość prawdopodobieństwa znalezienia cząstki w pewnym obszarze. W związku z tym, dla nieskończenie dużego obszaru, prawdopodobieństwo znalezienia cząstki będzie równe 1, co można zapisać relacją:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} |\Psi(\vec{r}, t)|^2 d\vec{r} = 1. \quad (\text{II.1})$$

Ten warunek można zadać dla dowolnej funkcji falowej w procesie nazywanym normalizacją. Jak widać, już na samym początku drogi do opisu struktur małych układów, należy posłużyć się analizą statystyczną.

Pierwsze równanie, które wiąże operator Hamiltona z funkcją falową, zostało podane przez Erwina Schrödingera [7] w 1926 roku:

$$\hat{H} |\Psi(\vec{r}, t)\rangle = i\hbar \frac{\delta}{\delta t} |\Psi(\vec{r}, t)\rangle. \quad (\text{II.2})$$

Jest to liniowe równanie różniczkowe cząstkowe, w którym człon  $|\Psi(\vec{r}, t)\rangle$  określa wektor stanu o funkcji falowej  $\Psi(\vec{r}, t)$ , wyraz  $\hat{H}$  jest operatorem Hamiltona,  $i$  jest jednostką urojoną, a  $\hbar = \frac{h}{2\pi}$  jest stałą Diraca, dla której  $h$  jest stałą Plancka. Zapis  $|v\rangle$  jest częścią notacji bra-ket wprowadzonej przez Diraca i oznacza wektor  $v$  w zespolonej przestrzeni wektorowej  $V$  [8], z kolei  $\langle f|$  oznacza formę liniową  $f$  w  $V$ . Notacja  $\langle f|v\rangle$  oznacza działanie formy  $f$  na wektor  $v$ . Rozwiązaniem równania (II.2) jest funkcja falowa, której poznanie w sposób analityczny jest możliwe tylko w niektórych przypadkach przy wykorzystaniu odpowiednich przybliżeń. Jednym z nich jest założenie, że badany układ jest izolowany, co doprowadza do tego, że jego energia nie zmienia się w czasie. Wówczas równanie II.2 można znacząco uprościć do postaci równania energii własnej (ang. *eigenvalue equation*):

$$\hat{H}\Psi(\vec{r}) = E\Psi(\vec{r}). \quad (\text{II.3})$$

Rozważając struktury wieloatomowe, funkcja falowa, która zależy od położenia wszystkich składników układu, staje się rzędu wielkości bardziej skomplikowanym tworem w porównaniu do próby opisu pojedynczych cząstek. Hamiltonian opisujący oddziaływania pomiędzy ciałami takiej struktury można zapisać przy pomocy konwencji jednostek atomowych Hartree, tak aby każdy człon operatora był odpowiedzialny za inny typ interakcji:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \frac{1}{2} \sum_{A=1}^M \frac{1}{M_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^M \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^N \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}. \quad (\text{II.4})$$

Upraszczając zapis, otrzymuje się operator Hamiltona postaci:

$$\hat{H} = \hat{T}_e(\vec{r}) + \hat{T}_N(\vec{R}) + \hat{V}_{Ne}(\vec{r}, \vec{R}) + \hat{V}_{ee}(\vec{r}) + \hat{V}_{NN}(\vec{R}), \quad (\text{II.5})$$

w którym pierwszy człon ( $\hat{T}_e(\vec{r})$ ) i człon drugi ( $\hat{T}_N(\vec{R})$ ) opisują energie kinetyczne odpowiednio:  $N$  elektronów o położeniu  $\vec{r}$  oraz  $M$  jąder atomowych o położeniu  $\vec{R}$  względem układu odniesienia. Pozostałe trzy wyrazy opisują energię potencjalną oddziaływań: przyciągających pomiędzy jądrami atomowymi i elektronami ( $\hat{V}_{Ne}(\vec{r}, \vec{R})$ ), kulombowskich elektronów ( $\hat{V}_{ee}(\vec{r})$ ) i także odpychających samych jąder atomowych ( $\hat{V}_{NN}(\vec{R})$ ). Nadal jednak, znalezienie postaci funkcji falowej przy pomocy równania Schrödingera dla nawet kilkuatomowej struktury będzie bardzo trudne, zważywszy na szybko rosnący stopień skomplikowania sum w funkcji Hamiltona (II.4).

## Metoda Hartree’ego-Focka

Trudność rozwiązania równania Schrödingera sprawia, że funkcję falową określono w sposób analityczny jedynie dla układu pojedynczego atomu wodoru. Kolejnym sposobem na pokonanie bariery ilości elementów analizowanej struktury jest podejście Hartree’ego-Focka (HF), które należy do zbioru metod *ab initio*. Przedstawiony w dalszej części formalizm odnosi się do pierwotnej wersji podejścia HF, aczkolwiek istnieje szereg sposobów analizy układów mających w nim korzenie, które zbiorowo nazywane są metodami „post-HF”. Metoda Hartree’ego-Focka polega na obliczeniach pola samo-uzgodnionego (ang. *self-consistent field*, SCF) wprowadzonego wraz z przybliżeniem średniego pola (ang. *mean-field approximation*). Dokonywane są one w sposób iteracyjny, wykorzystując wariację potencjału oddziaływań średniej wartości pola elektrostatycznego wytwarzanego przez elektrony systemu, z każdym krokiem zbliżając wynik do oczekiwanej (rzeczywistej) wartości energii układu.

Nierozłącznym założeniem w metodach *ab initio* i innych jest przybliżenie wprowadzone w 1927 roku przez Maksa Borna i Roberta Oppenheimera. Uwzględnia ono fakt znacznej różnicy w masach jądra atomowego i elektronu\* sprawiając, że funkcja falowa układu elektronów i jonów sieci krystalicznej może zostać rozdzielona na funkcję falową części elektronowej ( $\chi(\vec{r}, \vec{R})$ ) oraz funkcję falową części jądrowej ( $\phi(\vec{R})$ ) [9]. W ten sposób zakłada się, że jądra atomowe są w spoczynku w stosunku do bardziej ruchliwych elektronów, nie zaniedbując drgań sieci krystalicznej. Taka aproksymacja należy do rodzaju przybliżeń adiabatycznych i pozwala na rozdzielenie operatora Hamiltona (II.4) na część elektronową  $\hat{H}_e$  oraz część jądrową  $\hat{H}_N$ :

$$\hat{H}_e = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^M \frac{1}{r_{ij}}, \quad (\text{II.6})$$

$$\hat{H}_N = -\frac{1}{2} \sum_{A=1}^M \frac{1}{M_A} \nabla_A^2 + \sum_{A=1}^N \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}. \quad (\text{II.7})$$

Największy wpływ na obserwowalne własności ciała mają elektrony znajdujące się w jego strukturze. Z uwagi na fakt, iż wyraz  $\hat{H}_N$  można pominąć podczas analizy struktury elektronowej,

---

\*Masa spoczynkowa pojedynczego protonu jest około 1800 razy cięższa od masy spoczynkowej elektronu.

w dalszym opisie układu kwantowego zrezygnowano z członów Hamiltonianu  $\hat{H}$  odpowiedzialnych: za energię kinetyczną jąder atomowych  $\hat{T}_N(\vec{R})$  oraz za potencjał oddziaływania kulombowskiego pomiędzy nimi  $\hat{V}_{NN}(\vec{R})$ . W takiej konfiguracji rozwiązaniem równania Schrödingera pojedynczego elektronu będzie funkcja falowa opisująca jego orbital.

W celu opisanego orbitalu molekularnego układu, w którym występuje więcej niż jeden elektron, należy wziąć pod uwagę jego spin. Zasada Pauliego mówi o tym, że w danym układzie molekularnym nie mogą istnieć dwa fermiony o takich samych liczbach kwantowych. Zatem aby zakaz Pauliego został spełniony, dwie możliwości spinu elektronu muszą zostać rozgraniczone na: spin „do góry”  $\uparrow$  ( $m_s = +\frac{1}{2}$ ) oraz spin „do dołu”  $\downarrow$  ( $m_s = -\frac{1}{2}$ ). Spinorbitem zatem będzie funkcja falowa określona dla pojedynczego elektronu z rozróżnieniem jego spinu, z tego względu należy wprowadzić do rozważań funkcje spinu  $\alpha$  i  $\beta$ . Spinorbital  $\chi(\vec{x})$  będzie wtedy iloczynem orbitalu przestrzennego  $\psi(\vec{r})$  i funkcji spinu:  $\chi(\vec{x}) = \psi(\vec{r})\alpha$  lub  $\chi(\vec{x}) = \psi(\vec{r})\beta$ , gdzie  $\vec{x}$  jest zbiorem współrzędnych położenia elektronu i jego spinu. Obie funkcje spinowe mogą być określone w tym samym orbitalu przestrzennym. Aby uniknąć konfliktu z zasadą Pauliego, należy założyć ich ortonormalność, którą wprowadza się w rozważania poprzez iloczyn stanu  $|\chi_j\rangle$  ze stanem  $\langle\chi_i|$ :

$$\langle\chi_i(\vec{x})|\chi_j(\vec{x})\rangle = \int \chi_i^\dagger(\vec{x})\chi_j(\vec{x})d\vec{x} = \delta_{ij}. \quad (\text{II.8})$$

W powyższym wyrażeniu symbol  $\dagger$  oznacza hermitowskie sprzężenie operatora  $\chi_i$ , podczas gdy  $\delta_{ij}$  wprowadza deltę Kroneckera\*. Zatem iloczyn dla takich samych spinorbitali będzie różny od zera, a iloczyn dla różnych spinorbitali będzie wynosił zero, zapewniając spełnienie reguły Pauliego.

Pierwszej próbie złożenia wielu funkcji falowych układu wielu elektronów w jedną zaproponował w 1928 roku Douglas Hartree, wykorzystał do tego iloczyn pojedynczych funkcji falowych dla każdego elektronu z osobna [10, 11]. Aczkolwiek, zastosowanie liniowej kombinacji pojedynczych funkcji falowych powoduje, że obliczona funkcja falowa opisuje układ, w którym elektrony ze sobą nie oddziałują. Co gorsza, nie jest ona antysymetryczna, tak jak powinna ona być w przypadku fermionów. Takie podejście jest więc niepoprawne. Aby spełnić warunek antysymetryczności dla układu dwuelektronowego, można zapisać jego funkcję falową w postaci różnicy:

$$\Phi(\vec{x}_1, \vec{x}_2) = \chi_1(\vec{x}_1) \cdot \chi_2(\vec{x}_2) - \chi_1(\vec{x}_2) \cdot \chi_2(\vec{x}_1). \quad (\text{II.9})$$

Jest to wyznacznik macierzy kwadratowej o wymiarze 2. Aby opisać funkcję falową układu  $N$  elektronów należy utworzyć podobną macierz, lecz o wymiarze  $N$ . Taka postać macierzy została zaproponowana przez Johna Slatera w 1929 roku [12]. Znormalizowana funkcja falowa, zapisana przy pomocy wyznacznika Slatera otrzyma postać:

$$\Phi_S(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_n) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_1(\vec{x}_1) & \chi_2(\vec{x}_1) & \cdots & \chi_n(\vec{x}_1) \\ \chi_1(\vec{x}_2) & \chi_2(\vec{x}_2) & \cdots & \chi_n(\vec{x}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_1(\vec{x}_n) & \chi_2(\vec{x}_n) & \cdots & \chi_n(\vec{x}_n) \end{vmatrix}, \quad (\text{II.10})$$

lub też w równoważnej formie:

---

\*Delta Kroneckera jest funkcją, której wartość wynosi 0, gdy oba jej argumenty są różne lub 1, gdy jej argumenty są takie same.

$$\Phi_S(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_n) \equiv |\chi_1(\vec{x}_1) \chi_2(\vec{x}_2) \cdot \dots \cdot \chi_n(\vec{x}_n)\rangle \quad (\text{II.11})$$

Wartość własna dowolnego operatora  $\hat{A}$  może zostać określona przy pomocy wyrażenia  $\langle \hat{A} \rangle = \langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle$ , dla znormalizowanego wektora  $\psi$ . Zatem jeśli funkcja falowa  $\Psi$  będzie zawierała bazę funkcyjną całego układu, to możliwym będzie uzyskanie wartości energii własnej  $E_e$  Hamiltonianu elektronowego  $\hat{H}_e$  z relacji:

$$E_e = \langle \Psi | \hat{H}_e | \Psi \rangle. \quad (\text{II.12})$$

Wyrażenie to można zapisać także z definicji notacji bra-ket w sposób następujący:

$$\int \Psi^\dagger \hat{H}_e \Psi d\tau = E_e \int \Psi^\dagger \Psi d\tau, \quad (\text{II.13})$$

gdzie  $d\tau$  jest różniczką po spinach i położeniach wszystkich elektronów.

Wyznacznik Slatera opisuje energię układu dokładnie tylko wtedy, gdy można Hamiltonian z nim związany rozdzielić na sumę  $i$ -tych przyczynków  $\hat{h}(i)$ . Aby to założenie zostało spełnione, podejście Hartree'ego-Focka przybliży funkcję falową elektronu tak, jakby ten poruszał się w efektywnym polu elektrycznym o średniej wartości przestrzennej. Przy takim założeniu, problem oddziaływania wszystkich elektronów pomiędzy sobą sprowadzony jest do problemu oddziaływania pojedynczych elektronów znajdujących się w polu potencjalnym tworzonym przez pozostałe ładunki. Hamiltonian opisujący energię układu, oparty o takie przyczynki jednoelektronowe przybierze postać sumy:

$$\hat{H}_e = \sum_{i=1} \langle \chi_i(\vec{x}_i) | \hat{h}(i) | \chi_i(\vec{x}_i) \rangle. \quad (\text{II.14})$$

Przy czym operator ten nie będzie zawierał w sobie członu odpowiedzialnego za opis oddziaływań występujących pomiędzy elektronami, lecz jedynie operatory: energii kinetycznej  $\hat{T}_e(\vec{r})$  i potencjału  $\hat{V}_{Ne}(\vec{r}, \vec{R})$ . Aby wprowadzić te oddziaływania do modelu, definiuje się operator dwuelektronowy:

$$\hat{H}_{ee} = \sum_{i < j} \frac{1}{r_{ij}}, \quad (\text{II.15})$$

który zależy od wzajemnej odległości elektronu  $j$ -tego od  $i$ -tego. Podsumowując, hamiltonian układu kwantowego w podejściu Hartree'ego-Focka będzie sumą operatorów: jednoelektronowego  $\hat{H}_e$  i dwuelektronowego  $\hat{H}_{ee}$ , a jego energia własna będzie opisana równaniem:

$$E_{HF} = \langle \Psi | \hat{H}_{HF} | \Psi \rangle = \langle \Psi | \hat{H}_e + \hat{H}_{ee} | \Psi \rangle. \quad (\text{II.16})$$

Przejdźcie z bazy funkcyjnej  $\Psi$  do zapisu w ramach notacji Diraca, po wszystkich spinorbitalach  $\chi(\vec{x})$ , doprowadzi do formuły opisującej energię własną z podejścia metody HF:

$$\begin{aligned}
E_{HF} = & \sum_i \int \chi_i^\dagger(\vec{x}_i) \hat{h}_i \chi_i(\vec{x}_i) d\vec{x}_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1} \int \int \chi_i^\dagger(\vec{x}_1) \chi_j^\dagger(\vec{x}_2) \frac{1}{r_{12}} \chi_i(\vec{x}_1) \chi_j(\vec{x}_2) d\vec{x}_1 d\vec{x}_2 \\
& - \frac{1}{2} \sum_{i,j=1} \int \int \chi_i^\dagger(\vec{x}_1) \chi_j^\dagger(\vec{x}_2) \frac{1}{r_{12}} \chi_i(\vec{x}_2) \chi_j(\vec{x}_1) d\vec{x}_1 d\vec{x}_2.
\end{aligned} \tag{II.17}$$

W powyższym wyrażeniu dwie ostatnie całki określa się odpowiednio mianem: operatora kulombowskiego  $\hat{J}_{ij} \equiv \langle ij|ij \rangle$ , który opisuje oddziaływania odpychające elektrony oraz operatora wymiany  $\hat{K}_{ij} \equiv \langle ij|ji \rangle$ , który wprowadza oddziaływania wymienne elektronów o tych samych spinach. Przy czym spełnione są zależności:  $\hat{J}_{ij} \geq \hat{K}_{ij} \geq 0$  oraz  $\hat{J}_{ii} = \hat{K}_{ii}$ . Energię własną operatora Hamiltona w podejściu Hartree'ego-Focka można zapisać także wykorzystując skrótową notację Diraca:

$$E_{HF} = \sum_i \langle i|\hat{h}_i|i \rangle + \frac{1}{2} \sum_{ij} \langle ij|ij \rangle - \langle ij|ji \rangle. \tag{II.18}$$

Metoda Hartree'ego-Focka zakłada obliczenie energii własnej w sposób wariacyjny. Takie podejście opiera się na wprowadzeniu niewielkiego zaburzenia w funkcję falową układu ( $\chi_i \rightarrow \chi_i + \delta\chi_i$ ) i analizie jego wpływu na energię własną. Stan stacjonarny (niewzburzony), zapisany przy pomocy metody nieokreślonych mnożników Lagrange'a ( $\epsilon_{ij}$ ) utworzy funkcjonał  $\Omega$ :

$$\Omega[\chi_i] = E_{HF}[\chi_i] - \sum_{ij} \epsilon_{ij} (\langle \chi_i(\vec{x}_1) | \chi_j(\vec{x}_2) \rangle - \delta_{ij}). \tag{II.19}$$

Wzburzenie funkcji falowej orbitalu  $\chi_i$  sprawi zmianę funkcjonału  $\Omega$ , co przy aplikacji założenia  $\delta\Omega = 0$ , doprowadzi do równania własnego:

$$\left( \hat{h}(\vec{x}_1) + \sum_{j \neq i} \hat{J}_j(\vec{x}_1) - \sum_{j \neq i} \hat{K}_j(\vec{x}_1) \right) \chi_i(\vec{x}_1) = \epsilon_i \chi_i(\vec{x}_1). \tag{II.20}$$

Korzystając z relacji  $(\hat{J}_i(\vec{x}_1) - \hat{K}_i(\vec{x}_1)) \chi_i(\vec{x}_1) = 0$ , można zrezygnować z ograniczenia  $j \neq i$  i wyprowadzić wzór opisujący operator Focka:

$$\hat{F}(\vec{x}_1) = \hat{h}(\vec{x}_1) + \sum_j \hat{J}_j(\vec{x}_1) - \hat{K}_j(\vec{x}_1). \tag{II.21}$$

Jest to jednoelektronowy operator o wyjątkowo użytecznej cesze – nie zależy on od spinorbitalu, na który działa; ponadto, wszystkie jego wartości własne są rzeczywiste. Przy jego wykorzystaniu, równania Hartree'ego-Focka przyjmą następującą postać:

$$\hat{F}(\vec{x}_1) \chi_i(\vec{x}_1) = \epsilon_i \chi_i(\vec{x}_1). \tag{II.22}$$

Należy pamiętać o tym, że jeden orbital może być obsadzony dwoma elektronami, ze względu na możliwą różnicę spinów. Z tego powodu obliczenia całek  $J$  oraz  $K$  będą się różnić dla układów otwarto-powłokowych (ang. *open shell*), w których występuje nieparzysta liczba spinorbitali na

powłoce walencyjnej. W przypadku układów o sparowanych spinorbitalach dokonuje się obliczeń przy wykorzystaniu powyższych równań, tworząc odpowiednią macierz i uwzględniając skończoną bazę funkcyjną funkcji falowych. Takie podejście określane jest mianem ograniczonego HF (ang. *Restricted Hartree-Fock*, RHF). Gdy układ nie posiada parzystej liczby elektronów na ostatnim orbitalu, to dokonuje się obliczeń wymagających rozdzielenia operatora Focka na dwa osobne operatory dla poszczególnego spinu. Metoda ta nosi nazwę nieograniczonego HF (ang. *Unrestricted Hartree-Fock*, UHF).

## Metody post-HF

Ogół metod, które wywodzą się z podejścia Hartree’ego-Focka i wykorzystują obliczenia numeryczne równania Schrödingera oraz całek oddziaływań elektronowych z wprowadzonym członem oddziaływań korelacyjnych nazywa się metodami post-Hartree’ego-Focka [13]. Tych metod jest wiele i w zależności od analizowanego układu dane podejście może okazać się bardziej dokładne lub skrócić czas obliczeniowy. Poniżej pokrótce opisane zostały dwie główne metody obliczeniowe z tej dziedziny.

- Metoda Oddziaływania Konfiguracji (ang. *Configuration Interaction*, CI) polega na wprowadzeniu oddziaływań korelacyjnych pomiędzy elektronami do metody HF [14]. Dokonywane jest to przy wykorzystaniu kombinacji liniowej wielu wyznaczników Slatera z odpowiednio dobranymi współczynnikami  $C_k$ :

$$\Psi(x_1, x_2, \dots, x_N) = \sum_k \Psi_k(x_1, x_2, \dots, x_N) C_k. \quad (\text{II.23})$$

Zaletą takich kalkulacji jest możliwość wprowadzenia dowolnej konfiguracji elektronowej w obliczenia, potencjalnie dając pełną informację o energii układu. Niemniej jednak wiąże się to z ogromnym wydatkiem pamięci obliczeniowej oraz prowadzi do częstych problemów natury numerycznej, ze względu na ilość kombinacji, które w granicy precyzji obliczeń większych układów mogą okazać się współliniowe.

- Teoria perturbacji Møllera-Plesseta (MPPT lub MP) wprowadza oddziaływania korelacyjne, pomijając wzburzenia funkcji falowej [15]. Zamiast tego, wprowadza ona operator perturbacyjny  $\hat{P}$ , o parametrze  $\lambda$  opisującym stopień zaburzenia hamiltonianu układu zbudowanego z sumy operatorów Focka  $\hat{H}^{(0)} = \sum \hat{F}$ :

$$\hat{H}_\lambda = \hat{H}^{(0)} + \lambda \hat{P} \quad (\text{II.24})$$

Takie podejście pozwala określić energię własną Hamiltonianu wzburzonego, w zależności od stopnia perturbacji. Pierwszy stopień obliczeń określane jest mianem MP1 i energia własna jest wtedy równa energii własnej otrzymywanej metodą HF. Każdy kolejny poziom obliczeń (MP2, MP3, itd.) wprowadza kolejną perturbacyjną poprawkę energii.

## II.2 Metody półempiryczne

Na potrzeby obliczeń dotyczących układów złożonych z bardzo dużej ilości atomów lub atomów ciężkich pierwiastków, które wymagają dużej mocy obliczeniowej, czasu i pamięci, stworzono metody półempiryczne. Opierają się one na formalizmie metod *ab initio* z założonymi wieloma (niekiedy bardzo istotnie upraszczającymi) przybliżeniami. Zysk czasowy jest przez

to ogromny, jednak obarczony ryzykiem uzyskania niskiej dokładności wyników, które uniemożliwiają fizyczną interpretację. Aby skompensować powstały problem, wprowadza się określone parametry w miejscach upraszczanych równań, bazując na wynikach eksperymentalnych lub analitycznych [16].

### Metoda Hückla

Jedną z najprostszych metod stosowanych do określania energii orbitali molekularnych jest metoda Hückla zaproponowana w 1930 roku [17]. Podejście to polega na obliczeniach kwantowo-mechanicznych tylko dla orbitali molekularnych typu  $\pi$ , ze względu na dużą ilość własności chemicznych, które pochodzą od tego wiązania. Sprawia to, że stosowalność tej metody jest ograniczona tylko do struktur chemicznych prawie lub całkowicie dwuwymiarowych. Prostota tego algorytmu objawia się w braku potrzeby rozwiązywania równania Schrödingera i polega na wykorzystaniu metody wariacyjnej przy określaniu orbitali molekularnych, których opis dokonywany jest przy pomocy liniowej kombinacji orbitali atomowych.

### Metoda Parisera-Parra-Pople'a

Metoda Parisera-Parra-Pople'a także dokonuje analizy tylko wiązań  $\pi$ , jednak formalizm, który za tym stoi jest zdecydowanie bardziej rozwinięty w kierunku podejścia z pierwszych zasad [18, 19, 20]. Jej najważniejszymi czynnikami są: wykorzystanie operatora przybliżającego oddziaływanie efektywne wiązań typu  $\pi$  oraz wykorzystanie parametrów uzyskanych empirycznie, wprowadzających oddziaływanie korelacji elektronów. Metoda ta pozwala określać własności orbitali molekularnych układów wzbudzonych.

### Metody półempiryczne opisujące wszystkie elektrony walencyjne

Istnieje kilka typów formalizmów, które wprowadzają opis wszystkich elektronów walencyjnych, w przeciwieństwie do poprzednich metod półempirycznych. W ogólnej mierze, bazują one na parametryzacji całek dwuelektronowych metody Hartree'ego-Focka. Typowym przykładem jest metoda MNDO (ang. *Modified Neglect of Diatomic Overlap*), która polega na rozdzieleniu tych całek na części przy wykorzystaniu założenia potencjału elektrostatycznego, który umożliwia pominięcie elektronów znajdujących się blisko jądra atomowego. Rozwinięciem metody MNDO są modele ortogonalizujące (ang. *Orthogonalization Models*, OM), które wprowadzają potencjał oddziałujący na elektrony, który pozwala zaniedbać obecność jądra atomowego [21, 22].

## II.3 Teoria funkcjonału gęstości elektronowej

Funkcja falowa niesie informacje o dostępnych stanach, w jakich cząstka może się znajdować, co sprawia, że jest główną wielkością używaną w kwantowym podejściu do badania struktur. Zgodnie z zasadą superpozycji, funkcja falowa całego układu jest sumą funkcji falowych jego składników. Oznacza to, że w przypadku trójwymiarowego systemu, złożonego z  $N$  elementów, funkcja falowa  $\Psi$  zależna jest od  $3N + 1$  zmiennych rzeczywistych. Funkcja falowa jest zatem niezwykle skomplikowanym tworem w podejściu analitycznym, a także wymagającym pod względem mocy obliczeniowej nawet dla małych struktur. Stosunkowo szybko rozpoczęto próby zastąpienia jej bardziej poręczną wielkością fizyczną.

Teoria funkcjonału gęstości (DFT) opiera się na pojęciu gęstości elektronowej  $\rho(\vec{r}, s)$ , zależnej od współrzędnej przestrzennej  $\vec{r}$  i spinowej  $s$ . Wielkość ta, definiowana jest w oparciu o funkcję falową  $\Psi$  układu w taki sposób, że określa ona prawdopodobieństwo znalezienia jednego elektronu w elemencie przestrzeni  $d\vec{r}$ , uwzględniając stany zajmowane przez pozostałe elektrony:

$$\rho(\vec{r}, s) = N \sum_{s_2, \dots, s_N} \int d^3\vec{r}_2 \dots d^3\vec{r}_N |\Psi(\vec{r}_1, s_1 \dots \vec{r}_N, s_N)|^2. \quad (\text{II.25})$$

Wartość tej funkcji jest zawsze nieujemna i jedynie w nieskończoności dąży do zera, a całkując ją po przestrzeni  $d\vec{r}$  można określić liczbę elektronów ( $N$ ) w niej zawartych. Podczas wyznaczania gradientu tej funkcji, w pobliżu jądra atomowego obserwuje się osobliwość energii potencjalnej  $\nabla\rho(\vec{r} \rightarrow 0) = -\infty$ . Gęstość elektronowa w odróżnieniu od funkcji falowej jest obserwabłą, co oznacza, iż można ją bezpośrednio badać. Używa się do tego między innymi metod obrazowania, które wykorzystują szeroką gamę promieniowania elektromagnetycznego.

Pojęcie potencjału gęstości elektronowej zostało wykorzystane po raz pierwszy w modelu Thomasa-Fermiego z 1927 roku [23, 24]. Bazuje ono na idei jednolitego gazu elektronowego, dla którego został zaproponowany następujący funkcjonal energii całkowitej, opisany wyłącznie przy pomocy pojęcia gęstości elektronowej:

$$E_{TF}[\rho(\vec{r})] = \frac{3}{10}(3\pi^2)^{2/3} \int \rho^{5/3}(\vec{r})d\vec{r} - Z \int \frac{\rho(\vec{r})}{\vec{r}}d\vec{r} + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}}d\vec{r}_1d\vec{r}_2. \quad (\text{II.26})$$

Aby rozstrzygnąć słuszność wartości współczynników przy funkcji gęstości elektronowej użytej w tym wzorze wykorzystano metodę wariacyjną. Autorzy modelu przyjęli, iż stan podstawowy układu jest powiązany z wartością gęstości elektronowej, dla której energia się minimalizuje, przy ograniczeniu  $\int \rho(\vec{r})d\vec{r} = N$ , dla  $N$  elektronów. Model ten sprawdza się w przypadku gazu elektronów swobodnych, jednakże w przypadku związanych struktur, pierwsza teoria funkcjonału gęstości skazana jest na niepowodzenie ze względu na zbyt trywialny opis energii kinetycznej (pierwszy człon równania II.26).

## Twierdzenia Hohenberga-Kohna

Twierdzenia Hohenberga-Kohna można zastosować do dowolnego układu, w którym ładunki elektryczne poruszają się pod wpływem przyłożonego zewnętrznego potencjału elektrycznego  $\hat{V}_{ext}(\vec{r})$ . Pierwsze twierdzenie Hohenberga-Kohna mówi o tym, że taki potencjał jest unikalnym (co do pewnej stałej) funkcjonałem gęstości elektronowej układu niewzbudzonego i określa operator Hamiltona z nim związany [25]. Zobrazować to można następująco: jeżeli dla dwóch odizolowanych elektronów znajdujących się w zewnętrznych potencjałach  $\hat{v}_1(\vec{r})$  i  $\hat{v}_2(\vec{r})$  gęstość elektronowa stanu podstawowego jest taka sama, to różnica  $\hat{v}_1(\vec{r}) - \hat{v}_2(\vec{r})$  jest wielkością stałą. Funkcjonał gęstości elektronowej określa zatem ilość elektronów w układzie oraz przyłożony zewnętrzny potencjał  $\hat{V}_{ext}(\vec{r})$ , co oznacza, że opisuje on też wszystkie właściwości stanu podstawowego, w tym energię kinetyczną i energię potencjalną jego składników. Funkcjonał energii całkowitej układu elektronów wyraża się równaniem:

$$E_e[\rho] = E_{Ne}[\rho] + T[\rho] + E_{ee}[\rho], \quad (\text{II.27})$$

gdzie wyraz  $T[\rho]$  opisuje funkcjonal energii kinetycznej elektronów, a  $E_{Ne}$  i  $E_{ee}$  wprowadzają do formalizmu odpowiednio: energię oddziaływania pomiędzy jądrami atomów a elektronami oraz



energię oddziaływania elektron-elektron. Określenie funkcjonału  $E_{Ne}$  nie sprawia nadmierne-  
go problemu, jednakże wyprowadzenie postaci pozostałych elementów tego równania wymaga  
podejścia nieklasycznego i silnie nietrywialnego. Z tego powodu, równanie (II.27) rozpisuje się  
wprowadzając funkcjonal Hohenberga-Kohna,  $F_{HK}[\rho] = T[\rho] + E_{ee}[\rho]$ :

$$E_e[\rho] = \int \rho(\vec{r}) \hat{V}_{ext}(\vec{r}) d\vec{r} + F_{HK}[\rho]. \quad (\text{II.28})$$

Pierwsze twierdzenie Hohenberga-Kohna udowadnia, że możliwe jest rozwiązanie równania  
Schrödingera ściśle, przy warunku znajomości funkcjonału  $F_{HK}$ . Niestety jego dokładna postać  
nie jest znana. Aczkolwiek po rozdzieleniu funkcjonału oddziaływania elektron-elektron według  
schematu:  $E_{ee}[\rho] = J[\rho] + E_{noncl}[\rho]$ , można określić jego klasyczną część ( $J$ ):

$$J[\rho] = \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2. \quad (\text{II.29})$$

Niewiadomą nadal pozostaje funkcjonal  $E_{noncl}$ , który określa nieklasyczny wkład w oddzia-  
ływanie elektron-elektron, do którego należą: poprawki oddziaływań wzajemnych, korelacje  
kulombowskie oraz efekty wymiany.

Drugi postulat Hohenberga-Kohna stwierdza, iż funkcjonal  $F_{HK}$ , który dostarcza brakującą  
wiedzę o energetycznym stanie podstawowym  $E_0$  układu, ukazuje ją tylko wtedy, gdy wejściowa  
wartość gęstości elektronowej  $\rho_0$  jest rzeczywistą gęstością stanu podstawowego. W oparciu o tę  
zasadę wprowadza się do formalizmu metodę wariacyjną. Dla każdego wejściowego funkcjonału  
gęstości elektronowej spełniającego warunki graniczne, związane z potencjałem zewnętrznym  
 $\hat{V}_{ext}$ , energia obliczona przy pomocy funkcjonału (II.27) reprezentuje co najwyżej górną granicę  
wartości energii stanu podstawowego układu:

$$E_0 \leq T[\rho_0] + E_{Ne}[\rho_0] + J[\rho_0] + E_{noncl}[\rho_0] \quad (\text{II.30})$$

Prawdziwa energia  $E_0$  ujawnia się tylko wtedy, gdy wykorzystana jest rzeczywista wartość gęsto-  
ści stanu podstawowego. Twierdzenia Hohenberga-Kohna pokazują więc, że wszystkie własności  
układu mogą być określone przy pomocy zewnętrznego potencjału  $\hat{V}_{ext}$ , który jest ściśle powią-  
zany z gęstością elektronową stanu podstawowego. Implikuje to ograniczenie w stosowalności  
tej metody tylko dla stanu podstawowego, gdyż analiza stanów wzbudzonych jest niemożliwa  
w jej pierwotnej postaci.

## Równania Kohna-Shama

W dużym stopniu trudności związane z brakiem wiedzy o funkcjonale  $F_{HK}$  niwelowane  
są przez model Kohna-Shama z roku 1965, znosząc także nieścisłości pozostawione w pierw-  
szej teorii funkcjonału gęstości Thomasa-Fermiego [26, 27]. Korzystając z drugiego twierdzenia  
Hohenberga-Kohna, autorzy równań postulują: jeśli gęstość elektronowa stanu podstawowe-  
go zastępczego układu (zawierającego elementy odpowiadające elementom badanej struktury,  
które nie oddziałują ze sobą) jest taka sama jak układu rzeczywistego, to układy te można z po-  
wodzeniem zastąpić. Operacja ta polega na utworzeniu potencjału  $\hat{V}_S$  dla układu zastępczego  
wiedząc, że istnieje tylko jeden taki potencjał opisujący energię stanu podstawowego. Problem  
równania Schrödingera dla pierwotnego układu może stać się zatem znacznie łatwiejszym za-  
gadnieniem o równaniach opisujących układ zastępczy.

Metodą mnożników Lagrange'a można określić jednoelektronowy operator Kohna-Shama  $\hat{f}^{KS}$ , spełniający równanie własne  $\hat{f}^{KS}\psi_i = \epsilon_i\psi_i$ :

$$\hat{f}^{KS} = -\frac{1}{2}\nabla^2 + \hat{V}_S(\vec{r}). \quad (\text{II.31})$$

Funkcjonał energii kinetycznej nieoddziałujących elektronów  $T_{KS}$  jest opisany równaniem:

$$T_{KS}[\rho] = -\frac{1}{2} \sum_i^N \langle \psi_i | \nabla^2 | \psi_i \rangle. \quad (\text{II.32})$$

Wówczas operator potencjału zastępczego  $\hat{V}_S$  jest sumą potencjałów wszystkich oddziaływań mających wpływ na układ:

$$\hat{V}_S(\vec{r}) = \hat{V}_{ext}(\vec{r}) + \frac{\delta J[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})}, \quad (\text{II.33})$$

a gęstość elektronowa  $\rho(\vec{r})$  zdefiniowana jest w sposób:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_i^N \sum_s |\psi_i(\vec{r}, s)|^2 = 2 \sum_i |\psi_i(\vec{r})|^2. \quad (\text{II.34})$$

Potencjał  $V_S$  może być obliczony przy wykorzystaniu metody samouzgodnionego pola minimalizującego energię układu. Procedura ta polega na przybliżeniu wartości funkcjonału gęstości elektronowej  $\rho_0(\vec{r})$ , wykorzystując niewzburzoną funkcję falową  $\psi_0$  oraz wartość potencjału  $V_{xc}$  określonego przez zmianę energii  $E_{xc}$ . Iteracyjnie rozwiązuje się także następujące równanie własne:

$$\left( -\frac{1}{2}\nabla^2 + \hat{V}_{ext}(\vec{r}) + \frac{\delta J[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} \right) \psi_i = \epsilon_i \psi_i, \quad (\text{II.35})$$

pozwalające określić funkcję falową  $\psi_i$ , która jest daną wejściową do kolejnej iteracji obliczeń. Proces ten jest powtarzany z ustaloną w poprzednim obliczeniu wartością funkcji falowej, do momentu otrzymania wartości energii całkowitej o zadanej precyzji.

## Funkcjonały korelacyjno-wymienne ( $E_{xc}$ )

Chcąc określić energię układu według podejścia teorii funkcjonału gęstości elektronowej należy ustalić postać funkcjonału energii oddziaływań korelacyjno-wymiennych  $E_{xc}$ . Dokładna jego postać nie jest znana, lecz można stwierdzić, że powinien się on cechować poniższymi, nietrywialnymi własnościami:

- energia z nim związana, powinna być funkcją ilości elektronów układu, której przebieg przybiera osobliwy kształt dla parzystej ilości elektronów,
- funkcjonal korelacyjno-wymienny (XC) powinien doprowadzać do znoszenia się członów będących obrazem interakcji elektronu z samym sobą (doprowadzając do opisu podobnego jak w formalizmie teorii Hartree'ego-Focka).

Niewątpliwą zaletą metody DFT jest to, że potencjał XC jest lokalny ( $V_{xc} \equiv V_{xc}(\vec{r})$ ), co oznacza zdecydowanie prostszy jego opis w porównaniu do podejścia HF. Jednakże żadna funkcja elementarna nie jest w stanie, nawet lokalnie, zapewnić obu z powyższych własności. Jest to jeden z najpoważniejszych problemów, z jakimi wiąże się wykorzystanie metod funkcjonału gęstości elektronowej. Obecnie znanych jest wiele metod przybliżających funkcjonał  $E_{xc}$ , z których podstawowe to: przybliżenie lokalnej gęstości (ang. *Local Density Approximation*, LDA), przybliżenie uogólnionego gradientu (ang. *Generalized Gradient Approximation*, GGA) oraz przybliżenie lokalnej gęstości spinów (ang. *Local Spin Density Approximation*), która rozdziela gęstość elektronową na część o spinie „do góry” oraz część o spinie „do dołu”.

### Przybliżenie lokalnej gęstości

Oryginalną metodą, która została wykorzystana przez autorów pierwotnej metody DFT było przybliżenie lokalnej gęstości elektronowej (ang. *Local Density Approximation*, LDA). W takim podejściu zakłada się, że funkcjonał  $E_{xc}$  można zdefiniować przy pomocy członu  $\epsilon_{xc}$  odpowiedzialnego za wartość energii korelacyjno-wymiennej, określonej dla jednorodnego gazu elektronowego w sposób następujący:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{xc}(\rho(\vec{r})) d\vec{r}. \quad (\text{II.36})$$

Ze względu na wykorzystany układ jednorodnego gazu elektronowego, energię  $\epsilon_{xc}$  można rozdzielić na sumę:  $\epsilon_{xc} = \epsilon_x + \epsilon_c$ , w której znana jest analityczna postać energii wymiany:

$$\epsilon_x[\rho] = -\frac{3}{4} \left( \frac{3\rho(\vec{r})}{\pi} \right)^{1/3}, \quad (\text{II.37})$$

wyraz ten przybliżany jest także innymi metodami. Energię korelacji  $\epsilon_c$  można jedynie dopasować numerycznie i w przypadku przybliżenia lokalnej gęstości dokonuje się tego z wyników symulacji jednorodnego układu gazu elektronowego\*. Powyższe podejście było zdecydowanie lepsze od ówczesnie stosowanego założenia  $E_{xc} = 0$  (uproszczony model Hartree) i pozwalało uzyskać realistyczne wartości: stałych sieciowych, długości wiązań, częstości fononowych i innych wielkości fizycznych charakteryzujących system.

### Przybliżenie uogólnionego gradientu (GGA)

Rozwinięciem przybliżenia lokalnej gęstości jest metoda, w której energia  $\epsilon_{xc}$ , tworząca funkcjonał energii korelacji i wymiany elektronów  $E_{xc}$ , zależna jest od zmiany gęstości elektronowej (jej gradientu) w pobliżu miejsca, dla którego wartość funkcjonału jest liczona [28, 29, 30]. W tym przybliżeniu  $\epsilon_{xc}$  można opisać relacją:

$$\epsilon_{xc}^{GGA}[\rho] = \epsilon_{xc}^{LDA} + \Delta\epsilon_{xc} \left[ \frac{|\nabla\rho(\vec{r})|}{\rho^{4/3}(\vec{r})} \right]. \quad (\text{II.38})$$

Obie te metody przybliżające funkcjonał  $E_{xc}$ , obok wcześniej wspomnianego przybliżenia lokalnej gęstości spinów, są podstawowymi metodami stosowanymi do obliczeń przy użyciu teorii funkcjonału gęstości. Domyślnie są one zakodowane w większości pakietów obliczeniowych wykorzystujących pojęcie gęstości elektronowej. Ogromną zaletą ich wykorzystania jest

---

\*Określeniem LDA często oznacza się całą klasę metod różniących się podejściem w określaniu energii korelacji  $\epsilon_c$ .

bardzo dobry stosunek dokładności do czasu obliczeń w przypadku struktur fazy skondensowanej. Ponadto przy ich użyciu, uzyskuje się wyjątkowo dobre wyniki dla układów o przewodze wiązań typu *sp*. Do wad tych metod można zaliczyć zaniżanie rzeczywistej wartości przerwy energetycznej oraz duże problemy w dokładności podczas analizy struktur magnetycznych.

### Funkcjonały hybrydowe

O ile określone warunki są spełnione, funkcjonał  $E_{xc}$  można definiować jako sumę funkcyjałów energii otrzymanych za pomocą znanych przybliżeń w różnych proporcjach. Na takiej zasadzie stworzono funkcyjały hybrydowe, które łączą wiele funkcyjałów w jeden. Typowym przykładem jest funkcyjonał B3LYP\*, którego konstrukcja wygląda następująco [30, 31]:

$$E_{xc}^{B3LYP} = E_x^{LDA} + \alpha (E_x^{HF} - E_x^{LDA}) + \beta (E_x^{GGA} - E_x^{LDA}) + E_c^{LDA} + \gamma (E_c^{GGA} - E_c^{LDA}), \quad (\text{II.39})$$

gdzie  $\alpha$ ,  $\beta$  oraz  $\gamma$  są odpowiednio dobranymi parametrami, uzyskanymi na podstawie analizy wyników eksperymentalnych. Funkcjonały te znalazły swoje zastosowanie w chemii kwantowej, gdzie wyparły klasyczne. Jednakże w fizyce ciała stałego do obliczeń numerycznych bardzo często stosuje się bazę funkcyjną fal płaskich, w przypadku których funkcyjały hybrydowe wymagają wielokrotnie większej mocy obliczeniowej lub czasu w porównaniu do innych metod.

### Metody pseudopotencjałów

Podczas obliczeń numerycznych struktur periodycznych bardzo efektywnym sposobem na zmniejszenie czasu obliczeniowego jest wykorzystanie metody pseudopotencjałów. Jest to przybliżenie oparte na dwóch obserwacjach. Po pierwsze, w niemal każdym układzie można określić zbiór elektronów rdzeniowych, których energie niewiele się różnią pomiędzy sobą. Po drugie, pozostała część elektronów, znajdująca się na orbitalach walencyjnych, charakteryzuje się ruchem oscylacyjnym będącym w największej mierze wynikiem reguły Pauliego lub wynikiem istnienia warunku ortogonalności orbitali walencyjnych względem orbitali rdzeniowych.

Metoda pseudopotencjałów polega na zastąpieniu, we wszystkich atomach obecnych w układzie, energii orbitali rdzeniowych przez *pseudo*-potencjały oddziaływania kulombowskiego. Pseudoatomy, dla których elektrony rdzeniowe są usunięte, opisane są z dodatkowym członem potencjału  $\hat{V}_R$ , który jest nielokalny. Takie podejście sprawia, że funkcje falowe systemu elektronów są znacząco wygładzone, pozwalając na lepsze zastosowanie baz funkcyjnych fal płaskich. Dzięki metodzie pseudopotencjałów: prędkość obliczeń jest zdecydowanie zwiększona, zmniejsza się energia odcięcia (ang. *cutoff energy*), a mniejszy stopień skomplikowania szeregów Fouriera sprawia większą dostępność baz funkcyjnych do wykorzystania.

Podziału elektronów na rdzeniowe i walencyjne zazwyczaj dokonuje się przy określeniu chemicznej aktywności pierwiastka. Orbitale, które biorą udział przy tworzeniu wiązań należą do grupy walencyjnych, podczas gdy pozostałe są związane i unieruchomione wraz z jądrem atomowym. Aczkolwiek jest wiele innych sposobów na określenie pseudopotencjału  $\hat{V}_R$ , jedynym warunkiem jest to, aby powstały Hamiltonian  $\hat{H} + \hat{V}_R$  posiadał takie same wartości własne orbitali jak pierwotny Hamiltonian układu. Do najważniejszych rodzajów zaliczymy pseudopotencjały zachowujące normę (ang. *norm conserving*), ultra-miękkie (ang. *ultrasoft*) oraz pseudopotencjały fal płaskich o wzmocnionych projektorach (ang. *Projector Augmented Wave*, PAW).

---

\*Bierze on swoją nazwę od pierwszych liter nazwisk jego autorów, w którą wkomponowana jest liczba parametrów w nim występujących: **B**ecke, **3** parametry, **L**ee-**Y**ang-**P**arr.

Warto podkreślić, iż pomimo solidnej podstawy teoretycznej, dobór odpowiednich pseudopotencjałów do obliczeń metodami DFT jest skomplikowany i niekiedy ograniczony, także przez wykorzystywane oprogramowanie.

# Rozdział III

## Stan nadprzewodzący

Stan nadprzewodzący jest bardzo nietypowym zjawiskiem ze względu na dwie unikalne cechy. Pierwszą własnością, od której bierze on swoją nazwę, jest zanik oporu elektrycznego w materiale znajdującym się w stanie nadprzewodzącym. Odpowiednie wykorzystanie tego efektu umożliwia przesył energii elektrycznej bez strat (bez rezystancji). Oznacza to, że ładunek przemieszczający się w takim przewodzie, mógłby przez niego przepływać nieskończenie długo. Nietrudno zauważyć, że tylko ta jedna własność jest w stanie całkowicie zmienić otoczenie człowieka. Niemniej, druga cecha, która objawia się w materiale w stanie nadprzewodzącym zmienia także jego charakterystykę magnetyczną, sprawiając, że staje się on idealnym diamagnetykiem. Realizacja tego efektu polega na wypychaniu pola indukcji magnetycznej  $\vec{B}$  z wnętrza materiału; zjawisko to nosi nazwę efektu Meissnera-Ochsenfelda (lub tylko Meissnera) [32]. Ze względu na prostotę pomiaru i jednoznaczność tego fenomenu, występowanie tego zjawiska jest najważniejszym czynnikiem warunkującym potwierdzenie przejścia materiału w stan nadprzewodzący. Efekt jest bardzo spektakularny i pozwala na unoszenie się ciał (a nawet skomplikowanych urządzeń), a także ich ruch względem „szyn” magnetycznych, przy braku bezpośredniego kontaktu. Odpowiednie wykorzystanie pozwala zredukować tarcie w układach do minimum, pozostawiając jedynie opór ośrodka, w którym ruch występuje. Niestety stan nadprzewodzący jest zjawiskiem, którego zdecydowanie trudno jest uzyskać. Aby mogło ono wystąpić, odpowiedni materiał musi znajdować się poniżej określonej (dla tego materiału) temperatury, zwanej temperaturą krytyczną ( $T_c$ ).

Pierwszym w historii materiałem, w którym zaobserwowano stan nadprzewodzący jest rtęć, dla której temperatura przejścia fazowego wynosi 4,2 K (-268,95 °C) [33]. Tego odkrycia dokonał Heike Kamerlingh Onnes w 1911 roku, za co – obok dokonania pierwszej kondensacji helu – otrzymał nagrodę Nobla dwa lata później. Do lat osiemdziesiątych XX wieku jedynym sposobem na sprowadzenie ciała do tak niskiej temperatury było jego zanurzenie w ciekłym helu, dlatego postęp w poszukiwaniach kolejnych materiałów był bardzo ograniczony. W 1987 roku pokonana została bariera temperatury krytycznej równej 77 K, w temperaturze tej skrapla się azot. Wytworzono wówczas spiek ceramiczny  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  (YBCO), którego temperatura krytyczna wyniosła 93 K [34]. Odkrycie to było kontynuacją badań prowadzonych przez J. Bednorz’a i K. Müller’a, którzy wykonali spiek o skrótowej nazwie LaBaCuO, którego  $T_c$  wynosi 35 K [35]. Od tamtego momentu dokonuje się podziału na nadprzewodniki niskotemperaturowe oraz wysokotemperaturowe, aczkolwiek stanowisko środowiska naukowego jest podzielone, dla jakiej temperatury określona jest granica – temperatura krytyczna układu LaBaCuO (35 K), czy temperatura skraplania azotu (77 K).

Podziału materiałów nadprzewodzących dokonuje się także ze względu na oddziaływanie

nadprzewodnika z przyłożonym zewnętrznym polem magnetycznym. Efekt Meissnera został odkryty w 1933 roku w próbce cyny oraz w ołowiu. Oznacza to, że wcześniej jedynym kryterium, aby zaliczyć materiał do grona nadprzewodników było zmierzenie szybkiego spadku oporu elektrycznego, do granicy dokładności aparatury pomiarowej. Cyna i ołów należą do grupy nadprzewodników pierwszego rodzaju, dla których wraz ze wzrostem temperatury zdolność do opierania się zewnętrznemu polu magnetycznemu maleje, a linie indukcji pola magnetycznego wnikają do wnętrza struktury tylko w momencie zerwania stanu nadprzewodzącego. Można zatem określić dla nich funkcję  $H_c$  nazywaną magnetycznym polem krytycznym, której wartość maleje wraz ze wzrostem temperatury. Układy należące do tej grupy cechują się najczęściej nieskomplikowaną strukturą chemiczną – zazwyczaj są to układy zbudowane w oparciu o tylko jeden pierwiastek. Natomiast nadprzewodniki drugiego typu przejawiają istnienie dwóch rodzajów powyższego zjawiska i posiadają dwa pola krytyczne  $H_{c1}$  (dolne) i  $H_{c2}$  (górne), powyżej którego stan nadprzewodzący zostaje zniszczony. Zachodzi dla nich odpowiednio: pełne zjawisko Meissnera (poniżej  $H_{c1}$ ) oraz faza, w której stan nadprzewodzący jest zachowany (poniżej  $H_{c2}$ ), lecz do wnętrza materiału wnikają pojedyncze linie indukcji pola magnetycznego. Są to tak zwane fluksony (lub inaczej wiry Abrikosova [36]), które są przyczynkiem wirów prądowych wewnątrz nadprzewodnika. Wnikają one do materiału w relatywnie równomiernym ułożeniu, tworząc sieć przypominającą (w poprzecznym przekroju) dwuwymiarowy, trygonalny układ krystalograficzny. Wraz ze wzrostem natężenia zewnętrznego pola magnetycznego obserwuje się powiększenie średnicy wirów prądowych do momentu zerwania stanu nadprzewodzącego – odpowiada to chwili, w której prądy zaczną na siebie nachodzić. W przeciwieństwie do większości nadprzewodników pierwszego rodzaju, na drugi typ składa się ogromna część materiałów bardziej skomplikowanych pod względem struktury chemicznej. Wcześniej wspomniane nadprzewodniki wysokotemperaturowe należą do właśnie tej grupy i obok wyższej temperatury krytycznej objawiają one zdecydowanie lepsze, inne własności termodynamiczne stanu nadprzewodzącego.

Obok efektywnie zwiększonej odporności na pole magnetyczne o większym natężeniu, nadprzewodniki drugiego typu nie tylko pozwalają na wnikanie linii pola magnetycznego do wnętrza materiału, ale także umożliwiają ich wiązanie lub blokowanie (ang. *flux pinning*). Jeżeli w momencie przejścia w stan nadprzewodzący materiał będzie znajdował się w obecności dostatecznie silnego, zewnętrznego pola magnetycznego, to wniknięte fluksony wewnątrz niego go unieruchomią. Istotnie, w odróżnieniu od efektu Meissnera, ciało to będzie stawiało opór przy każdej próbie jego poruszenia i będzie do niego powracać w razie wychylenia. Jednocześnie zjawisko Meissnera powoduje, że nadprzewodnik może się poruszać wzdłuż linii pola magnetycznego, równoległe do linii pola indukcji magnetycznej.

## Równanie Londonów

Postulatem teorii braci Fritza i Heinza Londonów jest proporcjonalność gęstości prądu  $\vec{j}(\vec{r})$  względem potencjału pola wektorowego pola magnetycznego  $\vec{A}(\vec{r})$ , zgodnie z zależnością:

$$\vec{j}(\vec{r}) = \frac{-n_s e^2}{m_e} \vec{A}(\vec{r}) = -\frac{1}{\mu_0 \lambda_L^2} \vec{A}(\vec{r}), \quad (\text{III.1})$$

gdzie  $n_s$  opisuje ilość elektronów, które biorą udział w indukcji stanu nadprzewodzącego,  $\mu_0$  określa przenikalność magnetyczną materiału, a  $\lambda_L$  jest Londonowską głębokością wnikania. Korzystając z równań Maxwella, przy założeniu, że nadprzewodnik jest ośrodkiem niemagnetycznym, powyższą formułę można przepisać jako:

$$\nabla^2 \vec{B}(\vec{r}) = \frac{1}{\lambda_L^2} \vec{B}(\vec{r}). \quad (\text{III.2})$$

Jest to równanie Londonów, które pokazuje, że zewnętrzne pole magnetyczne jest ekranowane przez prądy płynące w pobliżu powierzchni materiału nadprzewodnika. Niemniej jednak taki opis nie jest poprawny w stosunku do odkrytych jeszcze w tym samym roku nadprzewodników drugiego rodzaju, dla których obok pełnego zjawiska Meissnera (faza Meissnera) obserwuje się istnienie stanu mieszanego o wyższym polu krytycznym. Dodatkowo, takie podejście nie przewiduje wpływu samej sieci krystalicznej na stan nadprzewodzący.

### III.1 Teoria Ginzburga-Landaua

Empirycznie wpływ jąder atomowych układu na możliwość indukcji stanu nadprzewodzącego odkrył Emanuel Maxwell w 1950 roku poprzez obserwację różnych temperatur krytycznych w próbkach składających się z różnych izotopów rtęci [37]. Efekt ten, który określono mianem izotopowego, całkowicie zmienił podejście do zagadnienia opisu stanu nadprzewodzącego, który do tej pory dokonywany był w oparciu tylko o interakcje pomiędzy elektronami. Teoria wypracowana w 1950 roku przez Witalija Ginzburga i Lwa Landaua była rozszerzeniem podejścia Londonów o kilka ważnych aspektów. Najważniejszym z nich, było wprowadzenie pojęcia funkcji parametru porządku  $\psi(\vec{r})$ , która jest funkcją zespoloną i opisuje jak bardzo stabilny jest stan nadprzewodzący w materiale. Jej moduł  $|\psi^\dagger(\vec{r})\psi(\vec{r})|$  może być traktowany jako gęstość elektronów w punkcie  $\vec{r}$ . Autorzy tej teorii stwierdzili, że przejście ze stanu nadprzewodzącego do normalnego (przy braku istnienia zewnętrznego pola magnetycznego) jest przejściem fazowym drugiego rodzaju. Oznacza to, że jest to przejście ciągłe, dla którego funkcja parametru porządku jest malejąca i wartość której się zeruje w temperaturze krytycznej. Dodatkowo, ze względu na możliwość penetracji nadprzewodnika w fazie Meissnera – ekstrapolując podejście Londonów – funkcja ta powinna maleć także przy powierzchni materiału znajdującego się pod wpływem przyłożonego pola magnetycznego. Zmiana ta nie jest skokowa, a jej przyrost wraz z oddaleniem się od powierzchni charakteryzuje wielkość zwana długością koherencji  $\xi$ .

Interesujący efekt może wystąpić w momencie, gdy dla danego materiału, głębokość wnikańia będzie zdecydowanie mniejsza niż długość koherencji. Wtedy zauważyć będzie można zjawisko blokowania się fluksonów w nadprzewodniku, czyli występowanie oddziaływania powodującego blokadę pozycji układu w określonym położeniu względem penetrujących linii indukcji pola magnetycznego. Efekt blokowania fluksonów można określić z przebiegu funkcji energii swobodnej stanu nadprzewodzącego, posługując się równaniem z podejścia Ginzburga-Landaua:

$$F_s(\vec{r}, T) = F_n(\vec{r}, T) + \alpha(T)|\psi(\vec{r})|^2 + \frac{\beta}{2}|\psi(\vec{r})|^4 + \frac{1}{2m_e^*} \left| \left( -i\hbar\nabla - 2e\vec{A}(\vec{r}) \right) \psi \right|^2 + \frac{\mu_0 \hbar^2(\vec{r})}{2}. \quad (\text{III.3})$$

Wyraz  $F_n(\vec{r}, T)$  opisuje energię swobodną stanu normalnego przy braku zewnętrznego pola magnetycznego,  $m_e^*$  jest masą elektronu w stanie nadprzewodzącym. Ponadto  $\alpha$  jest funkcją temperatury, a  $\beta$  jest wielkością stałą większą od zera, definiowane są one następująco:

$$\alpha(T) = 1, 83 \frac{1}{\xi} \frac{T - T_c}{T_c}, \quad (\text{III.4})$$

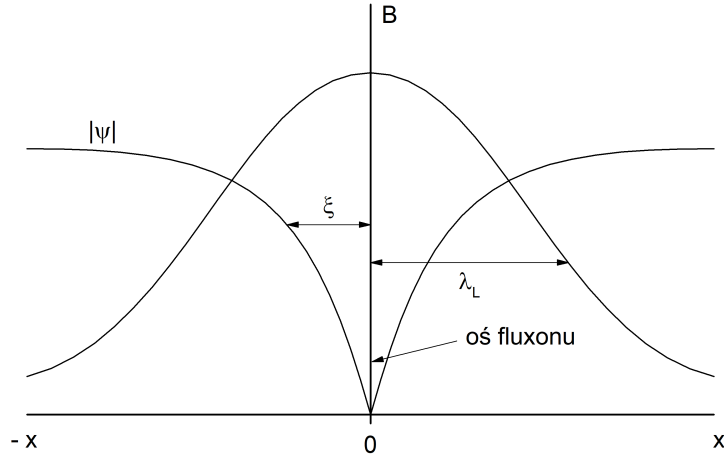


$$\beta = 0,35 N(\epsilon_F) \left( \frac{\hbar^2}{2m_e^* \xi_0^2} \right)^2 \frac{1}{(k_B T_c)^2}. \quad (\text{III.5})$$

Człon  $N(\epsilon_F)$  w funkcji  $\beta$  opisuje gęstość dostępnych stanów elektronowych na powierzchni Fermiego. Równanie (III.3) dla wysokich wartości indukcji pola magnetycznego  $\vec{B}_c(\vec{r})$  można przekształcić w zależność:

$$F_s(\vec{r}) = \frac{B_c^2(\vec{r})}{\mu_0} \left( -|\psi(\vec{r})|^2 + \frac{1}{2} \xi^2 \frac{(\nabla |\psi(\vec{r})|^2)^2}{|\psi(\vec{r})|^2} \right). \quad (\text{III.6})$$

Długość koherencji  $\xi$  daje informację o szerokości obszaru będącego granicą pomiędzy stanem normalnym i stanem nadprzewodzącym, w której parametr porządku zmienia się od zera do wartości maksymalnej. Wnętrze fluksonu posiada minimalną wartość funkcji parametru porządku  $\psi(\vec{r})$ , w odróżnieniu od reszty materiału nadprzewodzącego, która szybko rośnie (co opisuje część:  $\nabla |\psi(\vec{r})|^2$ ) wraz z odległością  $\vec{r}$  od jego centrum. Z drugiej strony, pole magnetyczne wprowadzane w postaci fluksonów penetruje materiał znacznie głębiej – prostopadle do wnikanie samego fluksonu, obrazuje to rysunek III.1. Londonowska głębokość wnikania  $\lambda_L$  opisuje odległość, dla której pole magnetyczne maleje  $e$ -krotnie po wnikięciu do materiału. Zaprezentowana sytuacja oznacza minimalizację energii w momencie gdy centrum fluksonu znajduje się dokładnie w miejscu, w którym znajdowało się w czasie przejścia materiału w stan nadprzewodzący.



Rysunek III.1: Diagram rozkładu parametru porządku  $|\psi(x)|$  w kierunku prostopadłym do przyłożonego pola magnetycznego i spowodowanego tym wnikięciem fluksonu wewnątrz materiału. Należy zwrócić uwagę na zdecydowanie mniejszą wartość długości koherencji od głębokości wnikanie, dzięki czemu przyrost wartości  $|\psi(x)|$  powoduje minimalizację energii układu dokładnie w miejscu fluksonu.

## III.2 Teoria Bardeena-Coopera-Schrieffera

Pierwszym modelem fenomenologicznym stanu nadprzewodzącego na poziomie mikroskopowym jest teoria BCS, której nazwa została nadana od pierwszych liter nazwisk jej twórców:

Johna Bardeena, Leona Coopera i Johna Schrieffera [38]. Jest ona znaczącym rozwinięciem idei pary elektronowej zaproponowanej przez Herberta Fröhlicha w 1950 roku podczas próby stworzenia teorii ciała stałego bazującej na teorii pola [39]. Wcześniejsza próba opisu tych efektów przy wykorzystaniu teorii perturbacji drugiego rzędu, w 1937 roku doprowadziła H. Fröhlicha do wniosku, że zjawiska łączące elektrony w pary zachodzą za pośrednictwem drgań sieci krystalicznej [40]. W późniejszym czasie znaczący wpływ na fizykę ciała stałego miały rozważania nad polaronami, czyli kwazicząstkami odpowiedzialnymi za oddziaływania pomiędzy elektronami i jądrami atomów w kryształach, których propozycję istnienia w 1933 roku wysunął L. Landau [41]. Polarony są wynikiem przemieszczenia pobliskich jąder atomowych i przez to, ze względu na zmianę rozkładu lokalnego ładunku elektrycznego, mogą powodować ruch elektronów nawet w przypadku materiałów dielektrycznych. W roku 1953 Tsung-Dao Lee i David Pines, wraz z Francisem Lowem znaleźli rozwiązanie problemu pośredniego sprzężenia polaronów [42]. David Pines jako autor pracy o oddziaływaniach elektron-elektron za pośrednictwem polaronów, w 1955 roku wraz z J. Bardeenem wyznaczył postać Hamiltonianu potencjału oddziaływania efektywnego  $\hat{V}_{k,k'}^{eff}$  występującego pomiędzy dwoma elektronami poprzez drgania sieci krystalicznej [43]:

$$\hat{V}_{k,k'}^{eff} = \frac{4\pi e^2}{(\vec{k} - \vec{k}')^2 + k_0^2} \left( 1 + \frac{\hbar^2 \omega^2 (\vec{k} - \vec{k}')}{(\epsilon_k - \epsilon_{k'})^2 - \hbar^2 \omega^2 (\vec{k} - \vec{k}')} \right). \quad (\text{III.7})$$

W tym równaniu wyraz  $\omega$  opisuje częstotliwość drgań sieci, zależnej od liczby falowej wektora falowego. Owe drgania, będące *de facto* kolejnymi kwazicząstkami nazywane są fononami. Przy takim zapisie potencjał określony jest pomiędzy elektronami o wektorach falowych  $\vec{k}$  i  $\vec{k}'$ , o energiach odpowiednio:  $\epsilon_k$  i  $\epsilon_{k'}$ . Wyraz  $\vec{k}_0$  opisuje wektor falowy z podejścia Thomasa-Fermiego w próbę opisu wpływu elektronów na ekranowanie zewnętrznego pola elektrycznego. Pomimo tego, iż formalnie jest to niekompletny operator Hamiltona (stąd określenie „efektywny”), to wnioski z niego płynące tworzą podwaliny pod kolejne próby określenia postaci potencjału oddziaływania elektron-elektron. Dla różnic energii pomiędzy elektronami  $(\epsilon_k - \epsilon_{k'})^2$  mniejszych od energii drgań sieci  $\hbar^2 \omega^2 (\vec{k} - \vec{k}')$ , wkład fononu w efekt ekranowania ma przeciwny znak w porównaniu do oddziaływań ekranujących pochodzących wyłącznie od elektronów i co do wartości, przekracza go pod względem rzędu wielkości. Jakościowo oddziaływanie to można opisać następująco: gdy jeden elektron dokonuje przeskoku wzbudzając fonon zmienia się lokalny rozkład gęstości ładunku, a ta fluktuacja powoduje przeskok innego elektronu. Gdy różnica energii tych elektronów jest dostatecznie mała (w porównaniu do energii fononu), wystąpi oddziaływanie parujące pomiędzy nimi.

Równanie (III.7) stało się punktem startowym do opisu oddziaływań pomiędzy elektronami i fononami w metalach, jest więc ono jednym z kamieni milowych do stworzenia teorii BCS. Należy jednak podkreślić, iż o ile bardzo istotnym jest efekt łączenia się fermionów w pary Coopera, który został ekstensywnie wykorzystany w jej rozważaniach, o tyle sama teoria BCS niewiele wnosi do analizy mechanizmu przyciągającego elektrony [44]. Pomimo tego, wiele doświadczeń, których wcześniej nie dało się w pełni wytłumaczyć, posiadało odpowiednie zaplecze teoretyczne, przez co model BCS uznawany jest do tej pory za najbardziej udaną teorię nadprzewodnictwa. Do momentu odkrycia nadprzewodnictwa wysokotemperaturowego istniało niewiele nadprzewodników, których nie była ona w stanie opisać. Z praktycznego punktu widzenia, zaletą wykorzystania teorii BCS jest szereg uniwersalnych stałych dających wgląd we własności termodynamiczne stanu nadprzewodzącego.

Wraz z upływem czasu od stworzenia teorii Bardeena-Coopera-Schrieffera odkrywano coraz

więcej bardziej skomplikowanych strukturalnie materiałów, których termodynamika stanu nadprzewodzącego znacząco odbiegała od jej przewidywań. Dzisiaj można dokonać podziału nadprzewodników na klasyczne, do opisu których teoria BCS jest wystarczająca oraz nieklasyczne (niekonwencjonalne), które wymagają podejścia znacznie bardziej skomplikowanego, wprowadzającego pełniejszy opis mechanizmu parującego elektrony. Ze względu na to naturalnym wydaje się analiza porównawcza względem teorii BCS uzyskanych wielkości termodynamicznych, w tym temperatury krytycznej i stosunku przerwy energetycznej do  $T_c$  (stałej  $R_\Delta$ ).

Następstwem ukazania się pracy wyprowadzającej teorię BCS było kilka modeli sugerujących mechanizm indukcji stanu nadprzewodzącego, lecz żaden z nich nie cieszy się takim powodzeniem w środowisku naukowym. Niestety do tej pory nie powstał żaden ogólnie akceptowany formalizm wyjaśniający nadprzewodnictwo niekonwencjonalne. Jedną z tych teorii jest podejście Philipa Andersona, który przy użyciu przybliżenia przypadkowych faz (ang. *Random Phase Approximation*, RPA), określił wiele oddziaływań mogących się realizować w różnych modelach matematycznych, w tym także uproszczonego operatora pseudospinów teorii BCS [45]. Sama metoda RPA została kilka lat wcześniej wyprowadzona przez Davida Bohma i Davida Pinesa. Metoda RPA przybliżyła potencjał oddziaływania pomiędzy elektronami jako sumę: potencjału zewnętrznego (podobnego do potencjału określonego w metodach DFT) i potencjału oddziaływań ekranujących [46, 47, 48]. Szerokim zainteresowaniem cieszył się artykuł autorstwa Nikolaya Bogoljubowa i innych [49], których rozważania zostały później rozwinięte przez Pierre-Gilles De Gennesa w teorię niejednorodnego stanu nadprzewodzącego [50, 51]. W tamtym okresie jednak, najbardziej obiecującym okazał się model Lwa Gorkova [52, 53] wykorzystujący termodynamiczne funkcje Greena, przy użyciu którego można wyprowadzić formalizm teorii Ginzburga-Landaua, a także uzyskać wyniki zgodne z teorią BCS w pobliżu temperatury krytycznej, *de facto* ją generalizując [54].

Teoria BCS została stworzona w oparciu o zjawisko oddziaływania pomiędzy elektronami poprzez drgania sieci krystalicznej, którego efektywny potencjał  $\hat{V}_{k,k'}$  wyrażony jest równaniem (III.7). Wpływ tego oddziaływania na energię układu opisuje „zredukowany” operator Hamiltona:

$$H_{red} = \sum_{k\sigma} \epsilon_k c_{k\sigma}^\dagger c_{k\sigma} + \sum_{kk'} \hat{V}_{k,k'} c_{k\uparrow}^\dagger c_{-k\downarrow}^\dagger c_{-k'\downarrow} c_{k'\uparrow}, \quad (\text{III.8})$$

w którym  $\epsilon_k$  opisuje dostępne stany energetyczne pojedynczego elektronu. Symbole:  $c_\sigma^\dagger$  i  $c_\sigma$  są operatorami odpowiednio: anihilacji i kreacji elektronu o spinie  $\sigma$ . Następstwem analizy tego Hamiltonianu jest funkcja nadprzewodzącej przerwy energetycznej:

$$\Delta_k = -\frac{1}{N} \sum_{k'} \hat{V}_{k,k'} \frac{\Delta_{k'}}{2E_{k'}} \tanh \frac{\beta E_{k'}}{2}, \quad (\text{III.9})$$

która jest parametrem wariacyjnym względem  $\Delta_{k'}$ , gdzie  $\beta = (k_B T)^{-1}$ , a  $k_B$  jest stałą Boltzmann. Wyraz  $E_k$  opisuje energię powiązaną z odpowiednim wektorem falowym kwazicząstki w stanie nadprzewodzącym w następujący sposób:

$$E_k = \sqrt{(\epsilon_k - \mu)^2 + \Delta_k^2}. \quad (\text{III.10})$$

Nadprzewodząca przerwa energetyczna  $\Delta$  jest wyrażeniem opisującym energię wiązania par elektron-elektron. Przerwa ta oddziela kondensat kwazibozonowy od stanu normalnego w przestrzeni pędów. Pary Coopera mogą być tworzone przez elektrony, których energia leży w wąskim

przedziale w pobliżu energii Fermiego ( $\varepsilon_F - \hbar\omega_D, \varepsilon_F + \hbar\omega_D$ ), w którym  $\omega_D$  określa częstość Debye'a. Jednym z założeń teorii BCS jest symetryczność powierzchni Fermiego (tworzy ona wtedy sferę w przestrzeni pędów), co oznacza, że najmniejsza energia wymagana do utworzenia pary Coopera jest równa  $E_k = 2|\Delta_k|$ . Taka sytuacja ma miejsce, gdy wartość energii Fermiego  $\varepsilon_F$  jest równa wartości potencjału chemicznego  $\mu$ . W przypadku nadprzewodników klasycznych, wartość potencjału  $\mu$  niewiele się zmienia podczas przejścia fazowego.

Formalizm teorii BCS upraszcza potencjał oddziaływania  $\hat{V}_{k,k'}$  pomiędzy elektronami w sposób następujący:

$$\hat{V}_{k,k'} \approx -V\theta(\omega_D - |\varepsilon_k - \mu|)\theta(\omega_D - |\varepsilon_{k'} - \mu|). \quad (\text{III.11})$$

Teoria BCS wykorzystuje do tego celu częstość Debye'a i funkcję Heaviside'a  $\theta$ , której zadaniem jest „odcięcie” wpływu elektronów o zbyt dużej energii, wprowadzając w rozważania namiastkę efektów deparujących. Innymi słowy, stosuje się ograniczenie energii fononów mających wpływ na parowanie elektronów. Wprowadzając tak uproszczony potencjał ( $\hat{V}_{k,k'}$ ) do równania opisującego przerwę energetyczną (III.9), przy założeniu stałej gęstości elektronowej w przedziale całkowania, otrzymuje się równanie opisujące stałą sprzężenia elektron-fonon:

$$\frac{1}{\lambda} = \int_0^{\omega_D} \frac{d\varepsilon}{E} \tanh \frac{\beta E}{2}. \quad (\text{III.12})$$

Tę całkę można obliczyć analitycznie dla temperatury  $T$  równej 0 K, uzyskuje się wtedy zależność opisującą przerwę energetyczną:

$$\Delta = 2\omega_D \frac{\exp(-1/\lambda)}{1 - \exp(-1/\lambda)}. \quad (\text{III.13})$$

Gdy wartość  $\lambda$  jest znacząco mniejsza od 1 (mamy wtedy do czynienia z układem słabo-sprężeniowym), to równanie przyjmie uproszczoną postać:

$$\Delta = 2\omega_D \exp(-1/\lambda), \quad (\text{III.14})$$

lub, gdy  $\lambda \approx 1$  (układ silnie wspiera parowanie elektronów) to przerwa energetyczna będzie opisana równaniem:

$$\Delta = 2\omega_D \lambda. \quad (\text{III.15})$$

Aczkolwiek, całkę (III.12) dla drugiego granicznego przypadku, można analitycznie doprowadzić do postaci:

$$\frac{1}{\lambda} = \int_0^{\beta\omega_D/2} dx \frac{\tanh x}{x}. \quad (\text{III.16})$$

Zależność ta z kolei może doprowadzić do wzoru na temperaturę krytyczną, dla układu słabo-sprężeniowego:

$$T_c = 1,13 \omega_D e^{-1/\lambda}, \quad (\text{III.17})$$

oraz dla układu silno-sprężeniowego:

$$T_c = \omega_D \frac{\lambda}{2}. \quad (\text{III.18})$$

Temperatura krytyczna oraz przerwa energetyczna musi zależeć od właściwości materiału, takich jak: spektrum częstotliwości fononowych, struktura elektronowa oraz potencjał oddziaływania elektron-elektron przy udziale sieci krystalicznej. Tym niemniej, nawet przy takich uproszczeniach, jakie wprowadza teoria BCS, możliwe jest określenie pewnych stałych termodynamicznych, wspólnych dla dużej ilości nadprzewodników klasycznych. Należy tutaj wyróżnić trzy bezwymiarowe współczynniki:  $R_\Delta$ ,  $R_C$  oraz  $R_H$ , które wyznaczone są w podejściu układów słabo-sprężeniowych:

$$R_\Delta = \frac{2\Delta(0)}{k_B T_c} = 3,53, \quad (\text{III.19})$$

$$R_C = \frac{\Delta C(T_c)}{C^N(T_c)} = 1,43, \quad (\text{III.20})$$

$$R_H = \frac{T_c C^N(T_c)}{H_C^2(0)} = 0,168. \quad (\text{III.21})$$

Teoria BCS jest w stanie określić własności termodynamiczne stanu nadprzewodzącego wielu nadprzewodników. Aczkolwiek istnieje szereg materiałów klasycznych, które wymykają się z tej dziedziny. Teoria ta największe sukcesy odnosi podczas analizy prostych struktur, do których należą układy jednopierwiastkowe. Co ciekawe, czysty ołów należy do tej grupy nadprzewodników, których opis wymaga innego formalizmu, ponieważ doświadczalna wartość  $R_\Delta$  wynosi w jego przypadku około 4,5. Taki wynik, nawet przy wykorzystaniu równań teorii BCS dla układów silno-sprężeniowych, znacząco przekracza wartość przewidywaną (równą w przybliżeniu 4).

### III.3 Teoria Migdala-Eliashberga

Chcąc określić własności termodynamiczne stanu nadprzewodzącego materiałów, w których występują silne ( $\lambda \gtrsim 1$ ) oddziaływania parujące i retardacyjne, należy posłużyć się formalizmem równań biorących pod uwagę pełne spektrum energetyczne fononów. Takie podejście gwarantuje teoria Eliashberga, lecz aby lepiej zrozumieć jej aparat matematyczny należy cofnąć się do jej korzeni, czyli do równań Arkadego Migdala [55].

Aby uzyskać formalizm równań Migdala, można posłużyć się podejściem stanów własnych operatora pędu (ang. *momentum eigenstates*), zaczynając od jedno-elektronowej funkcji Greena o postaci:

$$G(\vec{k}, \tau - \tau') \equiv -\langle T_\tau c_{k\sigma}(\tau) c_{k\sigma}^\dagger(\tau') \rangle, \quad (\text{III.22})$$

zdefiniowanej w przestrzeni pędów  $\vec{k}$  dla spinu  $\sigma$ , której argumentem jest czas urojony  $\tau$ . Symbol  $T$  określa iloczyn chronologiczny, a notacja  $\langle \dots \rangle$  oznacza uśrednienie względem stanu podstawowego układu [56]. Tak zdefiniowaną funkcję można rozwinąć w następujący szereg Fouriera w domenie urojonej częstości:

$$G(\vec{k}, \tau) = \frac{1}{\beta} \sum_{-\infty}^{\infty} e^{-i\omega_m \tau} G(\vec{k}, i\omega_m), \quad (\text{III.23})$$

gdzie

$$G(\vec{k}, i\omega_m) = \int_0^{\beta} d\tau G(\vec{k}, \tau) e^{i\omega_m \tau}, \quad (\text{III.24})$$

dla którego człon  $i\omega_m$  określany jest częstościami Matsubary, które dla fermionów zadane są tak, że  $i\omega_m = i\pi T(2m - 1)$  dla  $m \in \mathbb{Z}$ , gdzie  $T$  określa temperaturę układu [57]. Taki sam proces przeprowadzimy dla fononowej funkcji Greena:

$$D(\vec{q}, \tau - \tau') \equiv -\langle T_{\tau} A_q(\tau) A_{-q}(\tau') \rangle, \quad (\text{III.25})$$

otrzymując

$$D(\vec{q}, i\nu_n) = \int_0^{\beta} d\tau D(\vec{q}, \tau) e^{i\nu_n \tau}. \quad (\text{III.26})$$

W równaniu (III.25) prawdziwa jest równoważność:  $A_q(\tau) \equiv a_q(\tau) + a_{-q}^{\dagger}(\tau)$ , przy czym zapis  $a_q^{\dagger}$  (lub analogicznie:  $a_q$ ) oznacza operator anihilacji (krecacji) fononu o momencie pędu  $\vec{q}$ . Częstości Matsubary spełniają tu warunek dla bozonów:  $i\nu_n = i\pi T 2n$  dla  $n \in \mathbb{Z}$ .

Aby uzyskać równania Eliashberga, należy wykorzystać metodę równania ruchu, różniczkując równanie (III.22) po czasie urojonym:

$$\frac{\delta}{\delta\tau} G(\vec{k}, \tau) = -\delta(\tau) - \langle T_{\tau} [\hat{H} - \mu N, c_{k\sigma}(\tau)] c_{k\sigma}^{\dagger}(0) \rangle. \quad (\text{III.27})$$

Zastosowano tu podstawienie  $\tau' = 0$  bez straty ogólności podejścia, wyraz  $N$  opisuje liczbę elektronów w układzie. W dalszej części wykorzystywany będzie Hamiltonian  $\hat{H}$ , tworzony przez sumę operatorów oddziaływań występujących pomiędzy elektronami i fononami, uzupełniony o oddziaływania kulombowskie modelu Hubbarda. Hamiltonian ten, zapisany w odniesieniu do przestrzeni pędów wygląda następująco:

$$\begin{aligned} \hat{H} = & \sum_{k\sigma} \epsilon_k c_{k\sigma}^{\dagger} c_{k\sigma} + \sum_q \hbar\omega_q a_q^{\dagger} a_q + \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{kk'\sigma} g(\vec{k}, \vec{k}') (a_{k-k'} + a_{-(k-k')}^{\dagger}) c_{k'\sigma}^{\dagger} c_{k\sigma} \\ & + \frac{U}{N} \sum_{kk',q} c_{k\uparrow}^{\dagger} c_{-k+q\downarrow}^{\dagger} c_{-k'+q\downarrow} c_{k'\uparrow}, \end{aligned} \quad (\text{III.28})$$

w którym człon  $g(\vec{k}, \vec{k}') = g_{kk'}$  jest elementem macierzy oddziaływania elektron-fonon, a  $\omega_q$  opisuje częstotliwość fononu o momencie pędu  $\vec{q}$ . Znając postać Hamiltonianu, można obliczyć komutator  $[\hat{H} - \mu N, c_{k\sigma}(\tau)]$  występujący w równaniu (III.27) dla spinu „do góry” ( $\sigma = \uparrow$ ). Wynikiem jest uproszczona postać funkcji Greena:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\delta}{\delta\tau} + \epsilon_k\right) G_{\uparrow}(\vec{k}, \tau) &= -\delta(\tau) - \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{k'} g_{kk'} \left\langle T_{\tau} A_{k-k'}(\tau) c_{k'\uparrow}(\tau) c_{k\uparrow}^{\dagger}(0) \right\rangle \\ &+ \frac{U}{N} \sum_{pp'} \left\langle T_{\tau} c_{p'-k+p\downarrow}^{\dagger}(\tau) c_{p'\downarrow}(\tau) c_{p\uparrow}(\tau) c_{k\uparrow}^{\dagger}(0) \right\rangle \end{aligned} \quad (\text{III.29})$$

w której występują propagatory wyższych rzędów. Ich analiza wymagałaby obliczenia równania ruchu, które generowałoby kolejne propagatory o coraz wyższych rzędach. Standardową procedurą jest uproszczenie szeregu w określonym momencie [58]. W przypadku oddziaływania pomiędzy elektronami poprzez fonon, aby tego dokonać, wprowadza się kolejną funkcję Greena:

$$G_2(\vec{k}, \vec{k}', \tau, \tau_1) \equiv \left\langle T_{\tau} A_{k-k'}(\tau) c_{k'\uparrow}(\tau) c_{k\uparrow}^{\dagger}(0) \right\rangle, \quad (\text{III.30})$$

dla której równanie ruchu przyjmie postać:

$$\frac{\delta}{\delta\tau} G_2(\vec{k}, \vec{k}', \tau, \tau_1) = -\omega_{k-k'} \left\langle T_{\tau} P_{k-k'}(\tau) c_{k'\uparrow}(\tau) c_{k\uparrow}^{\dagger}(0) \right\rangle, \quad (\text{III.31})$$

gdzie  $P_q(\tau) \equiv a_q(\tau) - a_{-q}(\tau)$ . Aby poprawnie wprowadzić efekty retardacyjne w rozważania, należy dokonać ponownego różniczkowania podstawionej funkcji Greena, po urojonym czasie:

$$\begin{aligned} \left[ \frac{\delta^2}{\delta\tau^2} - \omega_{k-k'} \right] G_2(\vec{k}, \vec{k}', \tau, \tau_1) &= \sum_{k''\sigma} \left( 2\omega_{k-k'} g_{k-k'} \right. \\ &\times \left. \left\langle T_{\tau} c_{k''-k+k'\sigma}^{\dagger}(\tau) c_{k''\sigma}(\tau) c_{k'\uparrow}(\tau_1) c_{k\uparrow}^{\dagger}(0) \right\rangle \right). \end{aligned} \quad (\text{III.32})$$

Struktura fononowa, w przypadku większości znanych materiałów w temperaturze pokojowej, jest w konfiguracji niewzbudzonej (stan podstawowy układu). Wpływ samej temperatury na dyspersję fononów w układzie jest zauważalny zazwyczaj znacznie powyżej 300 K [59, 60].

Ze względu na najczęściej stosowaną praktykę otrzymywania struktury fononowej na drodze eksperymentalnej, obliczenia propagatora fononowego (funkcji Greena  $D$ ) są wysoce uproszczone, z założeniem braku oddziaływań pomiędzy samymi fononami. Równanie ruchu propagatora fononowego zapisane jest następującą relacją:

$$\left( \frac{\delta^2}{\delta\tau^2} - \omega_q^2 \right) D(\vec{q}, \tau - \tau') = 2\omega_q \delta(\tau - \tau'), \quad (\text{III.33})$$

która, przy założeniu równości czasu urojonego  $\tau_1 = \tau$ , doprowadzi zależność (III.32) do postaci:

$$\begin{aligned} G_2(\vec{k}, \vec{k}', \tau, \tau) &= \frac{1}{N} \sum_{k''\sigma} \int_0^{\beta} d\tau' g_{kk'} D(\vec{k} - \vec{k}', \tau - \tau') \\ &\times \left\langle T_{\tau} c_{k''-k+k'\sigma}^{\dagger}(\tau) c_{k''\sigma}(\tau) c_{k'\uparrow}(\tau_1) c_{k\uparrow}^{\dagger}(0) \right\rangle. \end{aligned} \quad (\text{III.34})$$

Funkcja  $G_2$  wprowadzana jest do równania (III.29), dzięki czemu można wykonać transformację Fouriera z urojonego czasu do urojonych częstości. Aby móc zdefiniować funkcje wartości własnych: energii  $\Sigma(\vec{k}, i\omega_m)$  oraz funkcji parowania  $\phi(\vec{k}, i\omega_m)$ , wykorzystywanych w formalizmie teorii Eliashberga, należy dokonać podobnej procedury dla dwu-cząstkowych funkcji Greena  $F(\vec{k}, \tau)$  i  $\bar{F}(\vec{k}, \tau)$  [52]:

$$F(\vec{k}, \tau) \equiv - \left\langle T_\tau c_{k\uparrow}(\tau) c_{-k\downarrow}(0) \right\rangle, \quad (\text{III.35})$$

$$\bar{F}(\vec{k}, \tau) \equiv - \left\langle T_\tau c_{-k\downarrow}^\dagger(\tau) c_{k\uparrow}^\dagger(0) \right\rangle. \quad (\text{III.36})$$

## Teoria Eliashberga

Formalizm wyprowadzony przez L. Gorkova został dopracowany w sposób umożliwiając zapisanie poprawnej postaci potencjału oddziaływania pomiędzy elektronami za pośrednictwem sieci krystalicznej, oddzielnie przez Gerasima Eliashberga [61, 62] i Yoichiro Nambu [63] oraz rozwijany przez wielu innych autorów [64, 65]. W oparciu o równania Migdala można zdefiniować następujący zbiór równań w podejściu Eliashberga:

$$\Sigma(\vec{k}, i\omega_m) \equiv \frac{1}{N\beta} \sum_{k'm'} \frac{\lambda_{kk'}}{N(\mu)} G(\vec{k}', i\omega_{m'}), \quad (\text{III.37})$$

$$\phi(\vec{k}, i\omega_m) \equiv \frac{1}{N\beta} \sum_{k'm'} \left[ \frac{\lambda_{kk'}}{N(\mu)} - V_{kk'} \right] F(\vec{k}', i\omega_{m'}), \quad (\text{III.38})$$

$$G(\vec{k}, i\omega_m) = \frac{G_n^{-1}(\vec{k}, i\omega_m)}{G_n^{-1}(\vec{k}, i\omega_m) G_n^{-1}(-\vec{k}, -i\omega_m) + \phi(\vec{k}, i\omega_m) \bar{\phi}(\vec{k}, i\omega_m)}, \quad (\text{III.39})$$

$$F(\vec{k}, i\omega_m) = \frac{\phi(\vec{k}, i\omega_m)}{G_n^{-1}(\vec{k}, i\omega_m) G_n^{-1}(-\vec{k}, -i\omega_m) + \phi(-\vec{k}, -i\omega_m) \bar{\phi}(-\vec{k}, -i\omega_m)} \quad (\text{III.40})$$

oraz

$$G^{-1}(\vec{k}, i\omega_m) = G_o^{-1}(\vec{k}, i\omega_m) - \Sigma(\vec{k}, i\omega_m). \quad (\text{III.41})$$

Obok wyżej przedstawionych równań, formalizm teorii Eliashberga opisuje także funkcje  $\bar{\phi}$  oraz  $\bar{F}$ , których postać jest analogiczna do  $\phi$  i  $F$ , podobnie jak w przypadku równań (III.35) i (III.38). Ich wyprowadzenie wymagane jest celem analizy efektu Josephsona\*, lecz przy badaniu własności termodynamicznych stanu nadprzewodzącego można je pominąć, stosując założenie  $\bar{\phi} = \phi$ . Wyraz  $G_o^{-1}(\vec{k}, i\omega_m)$  opisuje funkcję odwrotną do funkcji Greena, w której zawarty jest

---

\*Zjawisko Josephsona polega na tunelowaniu kondensatu bozonowego pomiędzy nadprzewodnikami przez cienką warstwę izolatora lub materiału nie znajdującego się pod wpływem stanu nadprzewodzącego.



wkład potencjału oddziaływań opisywanych modelem Hartree'ego-Focka (interakcji elektron-elektron oraz elektron-jon). Wyraz  $\lambda_{kk'}$  opisuje jądro parujące elektrony o wektorach falowych  $\vec{k}$  i  $\vec{k}'$ , według równoważności:

$$\lambda_{kk'}(z) \equiv \int_0^\infty \frac{2\nu\alpha_{kk'}^2 F(\nu)}{\nu^2 - z^2} d\nu, \quad (\text{III.42})$$

gdzie  $\alpha_{kk'}^2 F(\nu)$  jest funkcją spektralną oddziaływania elektron-fonon:

$$\alpha_{kk'}^2 F(\nu) \equiv N(\mu) |g_{k,k'}|^2 B(\vec{k} - \vec{k}', \nu). \quad (\text{III.43})$$

Dla tej funkcji  $N(\mu)$  jest wartością elektronowej gęstości stanów na poziomie energii potencjału chemicznego  $\mu$ , a  $B$  jest funkcją spektralną fononów, którą można przedstawić relacją:

$$B(\vec{k} - \vec{k}', \nu) \equiv -\frac{1}{\pi} \text{Im} D(\vec{k} - \vec{k}', \nu + i\delta). \quad (\text{III.44})$$

Należy podkreślić, że ze względu na trudność opisu oddziaływań występujących pomiędzy wszystkimi możliwymi parami elektronów poprzez każdy fonon, operator Hamiltona z równań Migdala (III.28) znacząco upraszcza relacje dyspersji fononów poprzez elektrony. W formalizmie równań Eliashberga relacje dyspersji są dane arbitralnie\*, przez co opis oddziaływania pomiędzy elektronami jest niepełny, ponieważ kładzie jedynie nacisk na początek interakcji elektron-jon (jeszcze przed zadziałaniem na drugi elektron). Z tego powodu, sugerowanym podejściem jest określenie struktury elektronowej i fononowej przy wykorzystaniu innych metod teoretycznych lub eksperymentalnych.

---

\*Wykorzystany formalizm oparty jest o najprostszy model Debye'a ciała stałego, lecz istnieje możliwość wykorzystania innego, bardziej adekwatnego dla konkretnego problemu.

# Rozdział IV

## Schemat obranej metody badawczej

### IV.1 Struktury dwuwymiarowe

Przez długi czas duża część środowiska naukowego uważała, że struktury dwuwymiarowe nie mogą istnieć w stabilnej formie, co ze względu na brak lub niewystarczającą siłę oddziaływań dalekiego zasięgu, doprowadzałyby do przekształcenia struktury płaszczyznowej do formy objętościowej [66, 67, 68, 69]. Ówczesnie uważano, że termodynamiczne fluktuacje powodują przemieszczenia atomów o podobnym rzędzie wielkości co odległości pomiędzy nimi wewnątrz komórki elementarnej. Proces ten objawiałby się efektem tworzenia wysp atomowych, podobnie jak w przypadku teoretycznych rozważań nad adsorpcją molekuł helu na trójwymiarowej, gładkiej próbce grafitu [70]. Jednakże koniec dwudziestego wieku zaowocował wynikami eksperymentalnymi, w których autorzy opisywali ultra-cienkie warstwy grafitu i azotku boru w heksagonalnej formie (*h*-BN), na powierzchniach węglików różnych metali oraz fasetowanej powierzchni niklu, otrzymanych metodami adsorpcji [71, 72, 73].

Struktura grafitu jest intensywnie badana od początku lat dwudziestych XX wieku [74], kiedy to wyniki analizy spektralnej pokazały, że jest on zbudowany z warstw heksagonalnie ułożonych atomów węgla, oddalonych od siebie o odległość międzypłaszczyznową równą 3,35 Å. Swobodny grafit, w warstwowej (dwuwymiarowej) postaci płatków o średnicy kilkunastu nanometrów, uzyskany został w 2001 roku przy wykorzystaniu metody elektroforetycznego osadzania sproszkowanego diamentu [75]. W tamtym czasie nad uzyskaniem w pełni dwuwymiarowego układu, wolnego od podłoża, pracowało kilka grup badawczych. Zespół japońskich naukowców, pod przewodnictwem Shigeo Horiuchiego był odpowiedzialny za dwa istotne artykuły w 2003 i 2004 roku, w których opisano metodę uzyskiwania względnie czystego grafenu (pojedynczej warstwy grafitu) wkomponowanego w ciekłą warstwę węglową, poprzez oksydację grafitu [76, 77]. Pierwszej syntezy układu dwuwymiarowego, który do stabilności nie wymagał podłoża, dokonała w 2004 roku grupa brytyjsko-rosyjska [78]. Zespół pod przewodnictwem Konstantina Novoselova wykorzystał do tego metodę złuszczenia (ang. *exfoliation*), znaną już w latach osiemdziesiątych poprzedniego wieku, jako stosunkowo prosty sposób uzyskiwania wysokiej jakości wielu warstw grafitu [79]. Autorzy eksperymentu uzyskali stabilne układy złożone z kilku warstw grafenu o wielkości do 10 μm oraz „grubsze” (o większej ilości warstw), które można było zauważyć gołym okiem.

Wraz z syntezą grafenu środowisko naukowe skupiło swoją uwagę na możliwości wytwarzania innych materiałów dwuwymiarowych, wcześniej przewidzianych lub całkiem nowych. Obecnie znanych jest wiele rodzajów materiałów dwuwymiarowych, których ogólnego podziału można dokonać ze względu na ich budowę. W ten sposób wyróżnia się: materiały jednopierwiastkowe,

zbudowane na bazie tylko jednego pierwiastka i materiały złożone, zbudowane z większej ich liczby. Dwuwymiarowe struktury jednopierwiastkowe ograniczają się do odmian alotropowych pierwiastków grupy 13, 14 i 15 układu okresowego (borowce, węglowce i azotowce). Ich atomy posiadają odpowiednią liczbę elektronów na powłoce walencyjnej, umożliwiającą tworzenie struktur w stabilnym układzie heksagonalnym.

## Grafen

Wytworzony w 2004 roku grafen jest pierwszym materiałem, będącym w pełni stabilną, dwuwymiarową strukturą, zbudowaną na bazie jednego pierwiastka. Dzięki swoim niespotykanym dotąd cechom oraz stosunkowo prostej metodzie otrzymywania dużych i względnie czystych płaszczyzn, znalazł się on w centrum zainteresowania środowiska naukowego oraz wielu branż przemysłu. Z jego właściwości można wyróżnić w szczególności: wysoką nieprzezroczystość (rzędu 2,3 %\*) dla jednoatomowej warstwy, wysoką wartość współczynnika sprężystości, znakomitą przewodność termiczną i elektryczną oraz (wspólną dla wszystkich materiałów dwuwymiarowych) bardzo dużą wartość współczynnika powierzchni do masy materiału [80, 81]. Ze względu na powyższe, obok innych pożądaných właściwości, grafen jest uznawany za materiał przyszłościowy w obszarach: elektroniki i optyki wysokich częstotliwości [82, 83], wytwarzania i magazynowania energii elektrycznej [84, 85, 86], materiałów hybrydowych [87], detektorów związków chemicznych [88], sekwencjonowania DNA [89] i wielu innych.

Grafen krystalizuje w heksagonalnym układzie atomów węgla (przypominającym swoim kształtem plaster miodu) oddalonych od najbliższego sąsiada o  $1,42 \text{ \AA}$ , podczas gdy stała sieciowa  $a$  wynosi  $2,46 \text{ \AA}$ . Konfiguracja elektronowa atomu węgla w stanie podstawowym ( $1s^2 2s^2 2p^2$ ) sprawia, że powłoka walencyjna tworzona jest przez cztery elektrony ( $2s^2, 2p_x, 2p_y$ ), co z kolei umożliwia tworzenie się trzech typów hybrydyzacji:  $sp$ ,  $sp^2$  oraz  $sp^3$ . Ze względu na planarny układ rozmieszczenia atomów w grafenie, ostatni wariant hybrydyzacji się nie realizuje. Ponadto, każdy atom węgla w takim układzie ma zawsze trzech sąsiadów, co sprawia, że także wariant hybrydyzacji  $sp$  nie występuje wewnątrz płaszczyzny. Stosunkowo niewielka długość wiązania  $\sigma$  pomiędzy sąsiednimi atomami węgla powoduje, że jego energia jest większa niż w odpowiedniku – diamencie o przewodze hybrydyzacji  $sp^3$ , nadając grafenowi wyjątkowo dobre własności mechaniczne [90]. Towarzyszące wiązanie  $\pi$  realizuje się poprzez orbital  $2p_z$ , prostopadły do płaszczyzny układu tworząc orbital molekularny wiążący  $\pi$  i antywiązący  $\pi^*$ . Wypełnione są one tylko w połowie, uniemożliwiając swobodny ruch elektronów w punkcie ich styku. Jest to miejsce w przestrzeni pędów, punkt  $K$  w pierwszej strefie Brillouina, w którym występuje zerowa przerwa energetyczna. Stożkowy przebieg gęstości stanów elektronowych z węzłem w punkcie  $K$  znany jest jako węzeł Diraca [91]. Według klasycznego podejścia, elektrony w pobliżu tego miejsca zachowują się jak bezmasowe fermiony, co oznacza, że prawidłowego ich opisu można dokonać tylko przy wykorzystaniu formalizmu relatywistycznego [92].

Dla czystego grafenu zerowa przerwa energetyczna (brak dostępnych stanów elektronowych) występuje dokładnie na poziomie energii Fermiego. Oznacza to, że napięcie przez niego przepływające nie może być sterowane tak, jak w przypadku półprzewodników. Atrybut ten, obserwowany nie tylko w czystej warstwie węglowej, jest mankamentem i za jego pośrednictwem grafen nazywany jest często półmetalem (ang. *semimetal*). Sprawia on, że wykorzystanie grafenu do budowy tranzystorów jest ściśle uzależnione od zmiany jego struktury elektronowej.

## Nanowstęgi grafenowe

W rzeczywistości, mówiąc o płaszczyznach o skończonych wymiarach, obserwuje się skom-

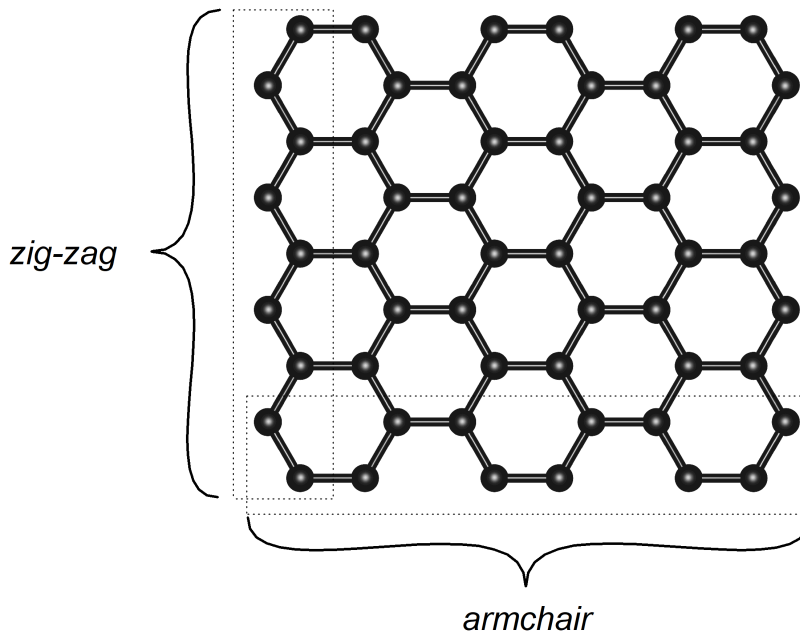
---

\*W przypadku promieniowania elektromagnetycznego z zakresu światła widzialnego.

plikowane zjawiska występujące na ich brzegach, gdzie mogą realizować się wszystkie z wcześniej wymienionych rodzajów hybrydyzacji [93]. Analiza stanów brzegowych (ang. *edge states*) jest bardzo istotna, gdyż w tych miejscach właściwości mogą znacząco się różnić w porównaniu do wnętrza płaszczyzny.

Z uwagi na potencjalne wykorzystanie grafenu w elektronice i innych dziedzinach, szczególnie istotne są badania nad tymi zjawiskami, gdzie miniaturyzacja układów postępuje bardzo szybko. Brzeg pojedynczej jego warstwy może być traktowany jako swego rodzaju defekt sieci krystalicznej [94]. W przypadku trójwymiarowego układu grafitu, defekty sieci wpływają na indukcję stanów ferromagnetycznych w materiale [95], co uwydatnia ich wpływ na strukturę elektronową układu.

Nanowstęgi grafenowe można podzielić ze względu na linię brzegową warstwy węglowej, na dwa typy. Do pierwszego rodzaju zalicza się brzeg w schemacie *armchair* (pol. *fotel*), w którym atomy układają się w kształt fali, z dwoma jądrami atomowymi będącymi na jej szczycie i kolejnymi dwoma w jej zagłębieniu. Warstwa grafenu jest tworzona poprzez równoległe ułożenie wielu takich „fal” w odległości  $a$  od siebie. Drugi typ schematu, w którym może realizować się brzeg warstwy grafenowej to *zig-zag* (pol. *zygzak*). W jego przypadku ilość atomów węgla jest mniejsza. Związane jest to z kształtem podobnej fali, w której występuje tylko po jednym atomie węgla w jej wierzchołku oraz w zagłębieniu. Ten *zygzak* buduje brzeg warstwy węgla poprzez naprzemiennie nakładanie kolejnych fal będących odbiciem poprzednich. Atomy tworzące wgłębienia fal są sąsiadami, natomiast te, które tworzą ich wierzchołki są oddalone od siebie o stałą sieci  $a$ . Dla grafenu bez innych defektów oba brzegi będą się realizować prostopadle względem siebie, tak jak można zaobserwować na rysunku IV.1. Istotną różnicą pomiędzy tymi dwoma schematami jest chiralność układu typu *armchair*, która zależy od szerokości wstęgi. Przekłada się to na występowanie półprzewodnikowych (przy braku symetrii układu) lub metalicznych jego właściwości.



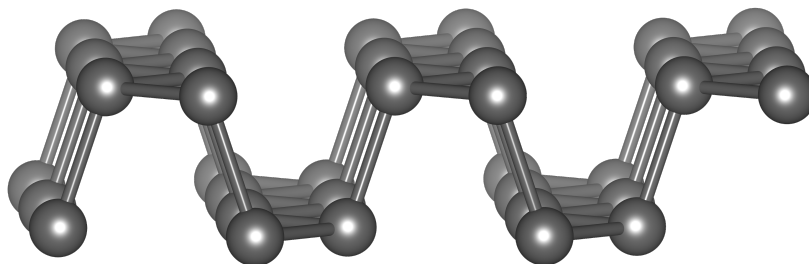
Rysunek IV.1: Widok od góry na płaszczyznę grafenu, w której realizują się oba typy brzegów: *zig-zag* i *armchair*.

Obok wymienionych schematów linii brzegowej grafenu, w rzeczywistych układach obserwuje się także występowanie wielu nieregularności, całkowicie zmieniających ich przebieg. Dlatego, aby otrzymać pożądany kształt, dokonuje się zazwyczaj operacji dzielenia większego płatu na jego mniejsze części. Częstym problemem jednak jest tworzenie się grup funkcyjnych w miejscach najslabiej związanych atomów węgla, zmieniających całkowicie strukturę elektronową materiału. Powoduje to potrzebę obróbki warstwy w warunkach wysokiej próżni [96].

## Fosforen

Zważywszy na fakt istnienia zerowej przerwy energetycznej w cienkich warstwach grafenu, środowisko naukowe szybko zwróciło uwagę na sąsiadów węgla w układzie okresowym pierwiastków, w tym fosforu. Posiada on kilka form, w zależności od temperatury i ciśnienia. Biały fosfor ( $P_4$ ), odkryty już w starożytności, jest metastabilny w warunkach normalnych, silnie łatwopalny i najbardziej aktywny chemicznie ze wszystkich jego odmian alotropowych. Atomy tworzące molekułę białego fosforu formują czworościan z sześcioma wiązaniami (po trzy wiązania na atom fosforu), doprowadzając do hybrydyzacji orbitali w typie  $sp^3$ . Przy 300 stopniach Celsjusza i przy braku dostępu do powietrza, biały fosfor dokonuje przemiany w amorficzny czerwony fosfor, który przy dalszym ogrzewaniu staje się krystaliczny. Podczas zwiększania temperatury, staje się on widocznie coraz ciemniejszy i przy  $550^\circ\text{C}$  zmienia się w fioletowy fosfor [97]. Najbardziej stabilna postać – czarny fosfor otrzymywany jest przy wykorzystaniu wysokich ciśnień (rzędu gigapaskali) podczas ogrzewania czerwonego fosforu w temperaturze  $550^\circ\text{C}$  [98].

Czarny fosfor, w wyniku rozerwania trzech z sześciu wiązań, strukturalnie przypomina grafit z pomarszczonymi płaszczyznami [99], których kształt w rzucie bocznym jest podobny do pojedynczej fali nanowstęgi grafenowej typu *armchair*. Cechuje się on stałymi sieci krystalicznej o długościach:  $a = 3,31 \text{ \AA}$ ,  $b = 4,38 \text{ \AA}$ ,  $c = 10,50 \text{ \AA}$  w układzie rombowym [100]. Schemat budowy pojedynczej warstwy czarnego fosforu (fosforenu) można zaobserwować na rysunku IV.2. Struktura elektronowa atomu fosforu sprawia, że ma on do dyspozycji więcej elektronów niż węgiel, co w połączeniu z fałdami warstwy gwarantuje występowanie wszystkich typów hybrydyzacji orbitali typu  $s$  i  $p$ .



Rysunek IV.2: Schemat budowy pojedynczej płaszczyzny czarnego fosforenu w rzucie bocznym. Zauważalny, nierówny układ struktury jest odpowiedzialny za anizotropię wielu własności fizycznych fosforenu.

Czarny fosfor w swojej wielowarstwowej postaci jest półprzewodnikiem o przerwie energetycznej równej  $0,33 \text{ eV}$  [100], która ze względu na silną anizotropię, zależy od obranego kierunku wewnątrz struktury [101]. Obliczenia numeryczne wykazują najmniejszą przerwę pomiędzy pasmem walencyjnym i pasmem przewodzenia w punkcie  $Z$  przestrzeni odwrotnej dla systemu trójwymiarowego [102]. Sytuacja zmienia się przy obliczeniach struktury elektronowej dla

$n$  warstw fosforenu. Przy małej ich ilości przerwa energetyczna znajduje się w punkcie  $\Gamma$  przestrzeni sieci odwrotnej i jej wartość rośnie wraz ze zmniejszeniem się liczby warstw do poziomu 1,6 eV [103]. Jest to bardzo korzystna własność, która w porównaniu do grafenu, umożliwia szerokie zastosowanie w elektronice nawet przy braku wprowadzania innych pierwiastków do układu. Istotnym jest także to, że niezależnie od ilości warstw, przerwa energetyczna jest w każdym przypadku prosta, co stawia ten układ w lepszej pozycji niż inne struktury dwuwymiarowe takie jak arsenen czy chalkogenki metali przejściowych. Zmiany w przerwie energetycznej, w przypadku czarnego fosforu, można także dokonać przy pomocy mechanicznej manipulacji struktury – poprzez płaszczyznowe ściskanie i rozciąganie lub poprzez wszelkiego typu domieszkowanie [104, 105].

Ze względu na wyraźną zależność przerwy energetycznej od ilości warstw fosforenu, materiał ten może mieć bardzo dużo zastosowań w optoelektronice z dwóch istotnych powodów. Pierwszym z nich jest skomplikowany proces uzyskania dużych powierzchni materiałów o grubości jednego atomu. Z drugiej strony różna energia potrzebna do przeskoku elektronu (spowodowana zmianą szerokości przerwy energetycznej) pozwala znacząco powiększyć spektrum promieniowania elektromagnetycznego, z którym materiał może oddziaływać. Kolejną wartą uwagi własnością fosforenu jest wspomniana anizotropowość jego struktury, która prowadzi do dichroizmu, czyli osłabienia promieniowania elektromagnetycznego w stopniu zależnym od jego polaryzacji [106]. Ponadto anizotropowość sprawia, że przewodnictwo elektryczne i termiczne są największe w kierunkach prostopadłych względem siebie. Spowodowane jest to zwiększoną efektywną masą nośników ładunku (elektronów i dziur) w kierunku prostopadłym do „dolin” płaszczyzny, przez co maleje ich ruchliwość i przewodność elektryczna, podczas gdy kierunek ten zapewnia zwiększoną przewodność termiczną [107]. Fosforen może być zatem bardzo dobrą alternatywą grafenu jako głównego materiału wykorzystywanego w elektronice, optyce i innych szybko rozwijających się gałęziach techniki. Obecnie problemem w jego syntezie jest szybka degradacja przy kontakcie z tlenem, dlatego potrzebne są bardziej zaawansowane techniki wytwarzania w jego przypadku [108].

Począwszy od 2014 roku wiele grup badawczych ogłosiło możliwość indukcji stanu nadprzewodzącego w pojedynczej warstwie fosforenu znajdującej się pod wpływem naprężeń lub domieszkowania elektronami [109]. Szacuje się najwyższą temperaturę krytyczną na poziomie 16,5 K w przypadku podwójnej warstwy czarnego fosforenu domieszkowanej litem w stosunku P:Li równym 4:1 [110]. Układ ten tworzy „kanapkę”, w której dwa atomy litu mają jako najbliższych sąsiadów po cztery atomy fosforu ( $P_4\text{-Li}_2\text{-P}_4$ ). Autorzy badania przeanalizowali także układ, dla którego stosunek P:Li wynosi 8:1, struktura ta również przechodzi w stan nadprzewodzący, lecz przy znacznie niższej temperaturze ( $T_c = 4,9$  K). Świadczy to o tym, że koncentracja domieszki może mieć znaczny wpływ na możliwość indukcji stanu nadprzewodzącego.

Badania, które przeprowadzono w ramach niniejszej rozprawy doktorskiej, polegają na obliczeniach numerycznych określających struktury elektronowo-fononowe materiałów dwuwymiarowych oraz własności termodynamiczne stanu nadprzewodzącego tych układów. Posłużono się odpowiednią metodą badawczą, analizując kilka układów dwuwymiarowych:  $C_6XC_6$ ,  $XC_6$  i  $XC_8$  oraz  $P_8CaP_8$ , dla atomu X będącego pierwiastkiem K, Ca, Rb lub Sr. W pierwszej części badania przeprowadzono obliczenia przy wykorzystaniu metod teorii funkcjonału gęstości umożliwiających uzyskanie funkcji spektralnej Eliashberga  $\alpha^2F(\omega)$ . Funkcję tę otrzymać można w momencie poznania struktury elektronowej i fononowej układu. Mając wiedzę na jej temat, wykorzystać można formalizm równań Eliashberga w celu uzyskania informacji o funkcjach termodynamicznych stanu nadprzewodzącego.

## IV.2 Teoria funkcjonału gęstości elektronowej

Wgląd we właściwości elektronowe i mechaniczne badanych układów uzyskano przy wykorzystaniu metod teorii funkcjonału gęstości elektronowej zaimplementowanych w oprogramowaniu QUANTUM ESPRESSO [111, 112]. Program ten umożliwia określenie własności struktury elektronowej oraz struktury fononowej, dając możliwość określenia szeregu własności obserwowanych w skali mikro i makro. Obliczenia można podzielić na kilka etapów, w których należy określić różne zestawy parametrów, aby uzyskać wyniki fizyczne z oczekiwaną precyzją.

### Dobór pseudopotencjału

Pierwszym krokiem jest ustalenie parametrów obliczeniowych metody DFT, do których należy w szczególności pseudopotencjał przybliżający funkcję falową elektronów dla każdego pierwiastka. Ten etap rzutuje na całość obliczeń i to od niego w głównej mierze zależy dokładność wyników. Wybór pseudopotencjału wpływa na stopień możliwości określenia konkretnych wielkości fizycznych. Na przykład, własności zależne od oddziaływań spin-orbita nie mogą być określone przy wykorzystaniu pseudopotencjału, który ich nie opisuje. Niestety pod tym względem nie istnieją idealne zestawy parametrów zawierające informacje o każdym, możliwym oddziaływaniu. Istnieje natomiast podział pseudopotencjałów ze względu na podejście do aproksymacji funkcji falowej elektronów. Do najważniejszych zaliczyć można pseudopotencjały: zachowujące normę, ultramiękkie i fal płaskich o wzmocnionych projektorach.

Pseudopotencjały zachowujące normę (ang. *norm conserving*) spełniają poniższe własności:

1. wartości własne orbitali walencyjnych atomu modelowego\* jak i pseudoatomu, które tworzą wybrany układ są takie same,
2. wartości własne funkcji falowej atomu modelowego i pseudoatomu są takie same także wewnątrz rdzenia atomowego (w odległości  $r_c$  od jądra),
3. gęstość ładunku elektrycznego orbitali walencyjnych musi być identyczna jak w oryginalnym atomie w odległości większej od promienia pseudoatomu ( $r > r_c$ ), wewnątrz którego występują elektrony rdzenia,
4. pochodne logarytmiczne i pierwsze pochodne energii modelowych i pseudo-funkcji falowych są takie same w regionie  $r > r_c$ .

Nazwa nadana tym pseudopotencjałom ma swoje pochodzenie z warunku (3), zwanego często warunkiem normalizacji. Własności (3) i (4) są najistotniejsze, aby zagwarantować przechodność pseudopotencjału danego atomu pomiędzy różnymi związkami chemicznymi, gwarantując jego uniwersalność. Ze względu na łatwość tworzenia pseudopotencjałów zachowujących normę, wszelkie usprawnienia w teorii metod *ab initio* są przekładane najpierw (lub tylko) na nie. Niemniej jednak ich konstrukcja uniemożliwia uzyskanie informacji o orbitalach bliskich jądra atomowego. Dodatkowo, przy powyższych założeniach, promień  $r_c$  tylko w niewielkim stopniu nachodzi na orbitale walencyjne, ze względu na ryzyko braku możliwości wykorzystania jednego pseudopotencjału w wielu układach.

Pseudopotencjały ultramiękkie powstały, aby ominąć problem potrzebnej wysokiej wartości energii odcięcia w przypadku atomów o gęstym rozkładzie orbitali, czyli takich dla których znacząca ich część leży w obszarze promienia  $r_c$ , na przykład pierwiastki drugiego okresu bloku

---

\*Funkcja falowa atomu modelowego wyznaczona jest dla jego wszystkich elektronów.

*p.* W ich przypadku, jedyną możliwością redukcji bazy funkcyjnej jest naruszenie warunku normalizacyjnego (3), poprzez usunięcie orbitali rdzenia atomowego [113]. W ten sposób funkcje falowe pseudoatomu mogą być tak gładkie jak to tylko możliwe, za sprawą większej swobody w określaniu promienia rdzenia, co z kolei umożliwia zdecydowanie zmniejszenie energii odcięcia (stąd pochodzi ich nazwa – pseudopotencjały ultramiękkie, z ang. *ultrasoft*). Ta czynność pozwala rozdzielić gęstość elektronową na część „miękką”, która rozciąga się na szerokość komórki elementarnej układu oraz na część „twardą” zlokalizowaną przy jądrach atomowych.

Pseudopotencjały fal płaskich o wzmocnionych projektorach łączą zalety poprzednich metod przybliżających i niwelują ich wady. Określone są one mianem metody wzmocnienia fal płaskich funkcją projekcyjną (ang. *Projector Augmented Wave*, PAW), będącej połączeniem metody pseudopotencjałów ze zlinearyzowaną metodą wzmocnionej fali płaskiej (ang. *Linearized Augmented Plane Wave*, LAPW) [114]. Formalizm zakłada istnienie liniowego operatora  $\hat{T}$  wiążącego orbitale atomu modelowego  $|\psi_i\rangle$  (atomu, w którym orbitale wyznaczone są metodami *ab initio*) z pseudo-orbitalami (orbitalami pseudoatomu)  $|\tilde{\psi}_i\rangle$  równaniem  $|\psi_i\rangle = \hat{T}|\tilde{\psi}_i\rangle$ .

Wraz z wyborem odpowiedniego pseudopotencjału należy określić wartości energii odcięcia (ang. *energy cutoff*) dla funkcji falowej, gęstości ładunku oraz jego potencjału. Ich dobór polega na przeprowadzeniu serii szybkich symulacji z niewielką siatką punktów  $k$ ; każda zmiana pseudopotencjału wymaga powtórzenia tego procesu. Obok tego, należy także ustalić próg energii całkowitej układu, sił działających na atomy układu lub różnicy energii układu elektronowego (pomiędzy kolejnymi iteracjami), poniżej którego obliczenia będą się dokonywać. Bardzo istotnym zagadnieniem, z punktu widzenia dokładności uzyskiwanych wyników, jest dobór siatki punktów  $k$  o odpowiednim zagęszczeniu i dystrybucji. Z tego względu, we wszystkich obliczeniach metodami DFT, wykorzystano jednorodny sposób rozmieszczenia punktów  $k$  według schematu Monkhorsta-Packa (MP) [115, 116]. Mając ustalone powyższe parametry, można przejść do etapu tworzenia struktury.

## Minimalizacja energii układu

Wszystkie układy poddane analizie należą do struktur dwuwymiarowych, których modelowanie jest stosunkowo proste. Wstępną strukturę tworzy się z ulokowania atomów domieszki względem pojedynczej lub podwójnej warstwy atomów węgla lub fosforu, we wcześniej ustalonych miejscach spełniających założenia badania. Kluczem do minimalizacji czasu obliczeniowego jest tworzenie układu z możliwie najmniejszej liczby atomów w komórce elementarnej (lub superkomórce). Wybrany algorytm programu QUANTUM ESPRESSO modyfikuje położenia atomów oraz stałe sieci z każdą iteracją, powodując zmianę jego energii.

Wynikiem obliczeń\* są współrzędne atomów komórki, dla których siły występujące w układzie są najmniejsze. Dla stabilnej struktury dokonuje się wielu takich kalkulacji przy zmianie odległości atomów domieszki od płaszczyzny. Pozwala to wyznaczyć krzywą energii całkowitej oraz odległość, dla której układ minimalizuje swą energię. Jeżeli uzyskana struktura spełnia założenia badania (może się okazać, że jego wygląd ulegnie całkowitej zmianie, w tym rozerwaniu podczas relaksacji), to współrzędne atomów go tworzących, dla minimum krzywej energii całkowitej, są użyte w dalszych obliczeniach.

---

\*Etap ten często nazywany jest relaksacją struktury.



## Struktura elektronowa

Znając dokładne położenie atomów można przejść do kalkulacji struktury elektronowej układu, podczas której położenia jąder są ustalone. Jest to proces kilkietapowy, a pierwszy krok polega na obliczeniach gęstości stanów elektronowych (ang. *electronic density of states*, DOS) w sposób samouzgodniony (SCF), dla którego najważniejszym parametrem jest ilość punktów  $k$  pokrywających pierwszą strefę Brillouina według schematu MP. Wynikiem obliczeń jest przebieg funkcji DOS, ukazującej ilość dostępnych stanów elektronowych na jednostkę energii w przestrzeni pędów, którą normalizuje się względem energii Fermiego.

Następnie, przy wykorzystaniu poprzednich plików wyjściowych, wykonuje się obliczenia relacji dyspersji elektronów w zadanym kierunku punktów  $k$  (ang. *k-path*, ścieżce punktów  $k$ ). W tym celu należy określić ścieżkę punktów w pliku wejściowym kalkulacji, którą przeprowadza się w sposób nie-samouzgodniony (NSCF)\*. Ze względu na dwuwymiarowość wszystkich badanych układów, w ich przypadku ścieżka punktów  $k$  jest określona w podobny sposób i przechodzi przez punkty o najwyższej symetrii  $\Gamma$ , M, oraz K w pierwszej strefie Brillouina. Wynikiem tych obliczeń jest przebieg pasm elektronowych w zależności od pędu w przestrzeni sieci odwrotnej. Znając wartość energii Fermiego można ustalić, czy dany układ jest izolatorem, przewodnikiem, czy półprzewodnikiem. Przebieg pasm relacji dyspersji pozwala zrozumieć naturę wiązań elektronowych i daje wgląd w makroskopowe własności elektryczne ciała.

## Struktura elektronowo-fononowa i funkcja $\alpha^2F(\omega)$

Aby określić strukturę fononową układu należy posłużyć się podobnym procesem obliczeniowym, jak w przypadku struktury elektronowej. Ponownie dokonuje się kalkulacji SCF, lecz przy gęstszej siatce punktów  $k$ , tak aby mogła ona zawrzeć także zbiór punktów  $q$ , opisujących wektory falowe fononów, dla których relacja dyspersji fononów będzie wyznaczana. Następnie pliki wejściowe użyte są do obliczeń struktury fononowej dla określonej sieci punktów  $q$  oraz kolektywnej struktury elektronowo-fononowej. Do ostatniej części wykorzystuje się perturbacyjną teorię funkcjonału gęstości (DFPT) [117], której metoda polega na określeniu macierzy dynamicznej (ang. *dynamical matrix*) wzburzeń w sąsiedztwie każdego wektora  $q$ . Powyższego schematu dokonuje się dla całej siatki punktów  $q$ , przy liniowej interpolacji elementów macierzy. W wyniku tego procesu, dla każdego takiego punktu i częstotliwości  $\nu$  otrzymuje się współczynniki oddziaływania elektron-fonon  $\gamma_{q\nu}$  i  $\lambda_{q\nu}$ . Fizyczna interpretacja rezultatów jest możliwa po przejściu z bazy funkcyjnej sieci odwrotnej do przestrzeni rzeczywistej, dzięki transformacji Fouriera. Współczynniki te odpowiedzialne są za opis: szerokości krzywej relacji dyspersyjnej fononu ( $\gamma_{q\nu}$ ) i stałej sprzężenia ( $\lambda_{q\nu}$ ) według relacji:

$$\gamma_{q\nu} = 2\pi\omega_{q\nu} \sum_{ij} \int \frac{d^3\vec{k}}{\Omega_{BZ}} \left| g_{q\nu}(\vec{k}, \vec{i}, \vec{j}) \right|^2 \delta(\epsilon_{qi} - \epsilon_F) \delta(\epsilon_{k+q,j} - \epsilon_F), \quad (\text{IV.1})$$

$$\lambda_{q\nu} = \frac{\gamma_{q\nu}}{\pi\hbar N(\epsilon_F)\omega_{q\nu}^2}. \quad (\text{IV.2})$$

Służą one do określenia fononowej struktury pasmowej układu w przestrzeni sieci odwrotnej oraz gęstości ich dostępnych stanów (ang. *phonon density of states*, PhDOS) w zależności od energii.

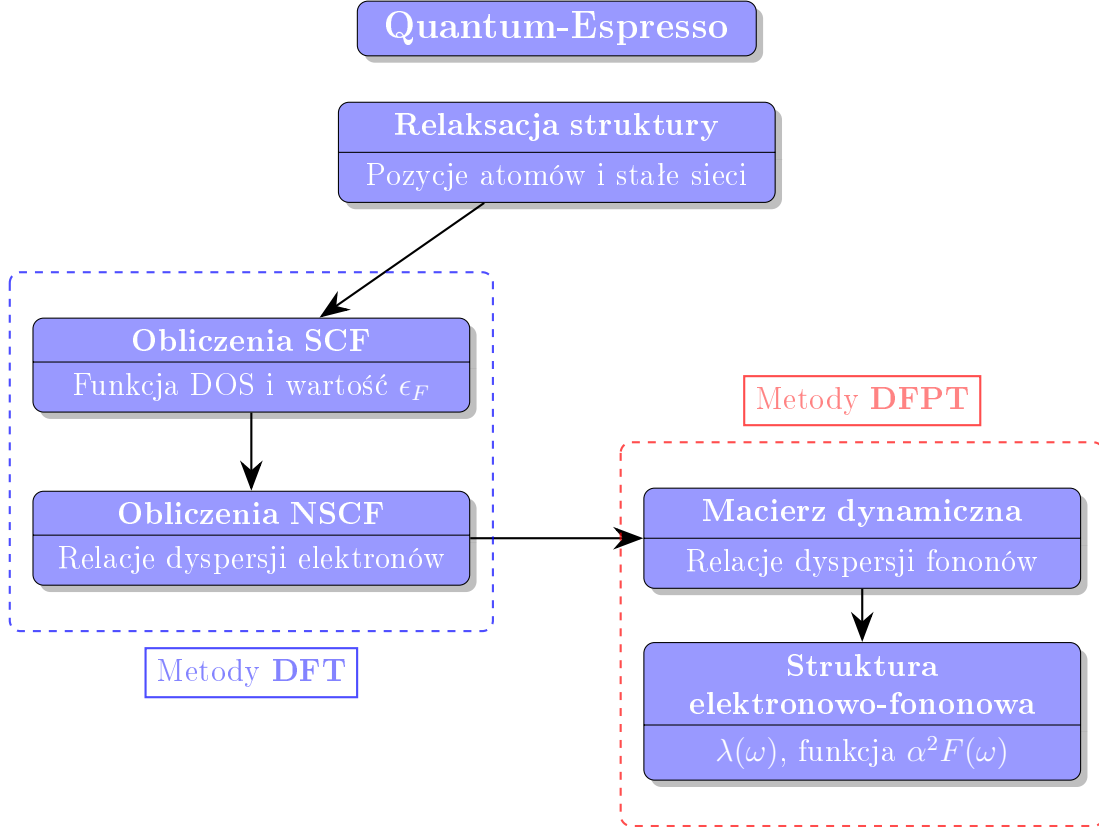
---

\*Są to obliczenia dokonywane przy stałym, uzyskanym z obliczeń SCF wraz z orbitalami Kohna-Shama, potencjale  $V_{xc}$ .

Diagonalizacja macierzy dynamicznej pozwala wyznaczyć częstości wzburzeń. Korzystając ze współczynników  $\lambda_q$  uzyskuje się funkcję spektralną:

$$\alpha^2 F(\omega) = \frac{1}{2\pi N(\epsilon_F)} \sum_{q\nu} \frac{\gamma_{q\nu}}{\hbar\omega_{q\nu}\delta(\omega - \omega_{q\nu})}. \quad (\text{IV.3})$$

W ostatnim kroku obliczeń struktury elektronowo-fononowej wyznacza się wartość stałej sprzężenia z relacji:  $\lambda = \sum_{q\nu} \lambda_{q\nu}$ . Schemat metody obliczeniowej wykorzystanej w badaniach można prześledzić na rysunku IV.3.



Rysunek IV.3: Schemat blokowy obliczeń metodami DFT i DFPT, które prowadzą do uzyskania struktury elektronowej, struktury fononowej oraz funkcji spektralnej Eliashberga.

## IV.3 Formalizm równań Eliashberga

Wyznaczenie przebiegu funkcji przerwy energetycznej od temperatury  $\Delta(T)$  jest pierwszym celem obliczeniowym związanym z własnościami termodynamicznymi stanu nadprzewodzącego. W przypadku nadprzewodników klasycznych, zespolona postać tej funkcji opisana jest zależnością  $\Delta(i\omega_m) = \phi(i\omega_m)/Z(i\omega_m)$  i pozwala określić wartość temperatury, w której dokonuje się przejście fazowe. Poznanie jej postaci jest możliwe przy wykorzystaniu formalizmu równań Eliashberga, który opiera się na wcześniej otrzymanych funkcjach:  $\Sigma$  (III.37),  $\phi$  (III.38),  $G$  (III.39) oraz  $F$  (III.40). Aby móc określić wartość funkcji nadprzewodzącej przerwy energetycznej, należy najpierw uzyskać postać równań opisujących funkcję parametru porządku  $\phi(i\omega_m)$

oraz funkcję współczynnika renormalizującego funkcję falową  $Z(i\omega_m)$ . Pierwszym krokiem jest rozdzielanie funkcji energii własnej  $\sigma(\vec{k}, i\omega_m)$  na część parzystą i część nieparzystą:

$$i\omega_m [1 - Z(\vec{k}, i\omega_m)] \equiv \frac{1}{2} [\Sigma(\vec{k}, i\omega_m) - \Sigma(\vec{k}, -i\omega_m)], \quad (\text{IV.4})$$

$$\chi(\vec{k}, i\omega_m) \equiv \frac{1}{2} [\Sigma(\vec{k}, i\omega_m) + \Sigma(\vec{k}, -i\omega_m)]. \quad (\text{IV.5})$$

Wyrazy  $Z$  i  $\chi$  opisują parzyste funkcje względem urojonej częstości  $i\omega_m$  dla tego samego kierunku wektora pędu  $\vec{k}$ . Z tego powodu funkcja  $\sigma(\vec{k}, i\omega_m)$  może przybrać postać dwóch równań: na funkcję  $Z$  oraz na funkcję  $\chi$ :

$$Z(\vec{k}, i\omega_m) = 1 + \frac{1}{N\beta} \sum_{\vec{k}', m'} \frac{\lambda_{kk'}(i\omega_m - i\omega_{m'})}{N(\mu)} \frac{(\omega_{m'}/\omega_m) Z(\vec{k}', i\omega_{m'})}{\omega_{m'}^2 Z^2(\vec{k}', i\omega_{m'}) + (\epsilon_{k'} - \mu + \chi(\vec{k}', i\omega_{m'}))^2 + \phi^2(\vec{k}', i\omega_{m'})}, \quad (\text{IV.6})$$

$$\chi(\vec{k}, i\omega_m) = -\frac{1}{N\beta} \sum_{\vec{k}', m'} \frac{\lambda_{kk'}(i\omega_m - i\omega_{m'})}{N(\mu)} \frac{\epsilon_{k'} - \mu + \chi(\vec{k}', i\omega_{m'})}{\omega_{m'}^2 Z^2(\vec{k}', i\omega_{m'}) + (\epsilon_{k'} - \mu + \chi(\vec{k}', i\omega_{m'}))^2 + \phi^2(\vec{k}', i\omega_{m'})}. \quad (\text{IV.7})$$

Obie służą do określenia funkcji  $\phi$ , opisanej relacją:

$$\phi(\vec{k}, i\omega_m) = \frac{1}{N\beta} \sum_{\vec{k}', m'} \left( \frac{\lambda_{kk'}(i\omega_m - i\omega_{m'})}{N(\mu)} - V_{kk'} \right) \frac{\phi(\vec{k}', i\omega_{m'})}{\omega_{m'}^2 Z^2(\vec{k}', i\omega_{m'}) + (\epsilon_{k'} - \mu + \chi(\vec{k}', i\omega_{m'}))^2 + \phi^2(\vec{k}', i\omega_{m'})}. \quad (\text{IV.8})$$

Dodatkowo, obok nich definiuje się funkcję opisującą średnią ilość elektronów  $n$  na węzle sieci krystalicznej, która daje informacje o potencjale chemicznym  $\mu$  układu:

$$n = \frac{2}{N\beta} \sum_{\vec{k}', m'} G(\vec{k}', i\omega_{m'}) e^{i\omega_{m'}0^+} = 1 - \frac{2}{N\beta} \sum_{\vec{k}', m'} \frac{\epsilon_{k'} - \mu + \chi(\vec{k}', i\omega_{m'})}{\omega_{m'}^2 Z^2(\vec{k}', i\omega_{m'}) + (\epsilon_{k'} - \mu + \chi(\vec{k}', i\omega_{m'}))^2 + \phi^2(\vec{k}', i\omega_{m'})}. \quad (\text{IV.9})$$

Powyższe równania tworzą część formalizmu Eliashberga, która jest odpowiedzialna za opis interakcji elektron-fonon sieci krystalicznej. Oddziaływania elektron-elektron wprowadzone są do formalizmu tylko poprzez jądro parujące, a dokładniej, w funkcji spektralnej  $\alpha^2 F(\omega)$ .

Najczęściej stosowaną metodą rozwiązywania równań Eliashberga jest powiązanie własności elektronowych układu z jego energią Fermiego. Zakłada się w ten sposób izotropię równań ze względu na podział elektronów na: znajdujące się poniżej powierzchni Fermiego i te, które znajdują się bezpośrednio nad nią w przestrzeni pędów. Poza kilkoma wyjątkami, w których anizotropia powinna być wzięta pod uwagę, energie elektronów można uśrednić (uwzględniając fakt występowania defektów sieci krystalicznej), podobnie jak samą anizotropowość, gdy jest niewielka [118]. Przy wykorzystaniu takiego założenia, równania (IV.6), (IV.7), (IV.8) oraz (IV.9) mogą zostać przepisane w sposób następujący:

$$Z_m = 1 + \pi T \sum_{m'} \lambda(i\omega_m - i\omega_{m'}) \frac{\frac{\omega_{m'}}{\omega_m} Z_{m'}}{\sqrt{\omega_{m'}^2 Z_{m'}^2 + \phi_{m'}^2}} A_0(m'), \quad (\text{IV.10})$$

$$\chi_m = -\pi T \sum_{m'} \lambda(i\omega_m - i\omega_{m'}) A_1(m'), \quad (\text{IV.11})$$

$$\phi_m = \pi T \sum_{m'} (\lambda(i\omega_m - i\omega_{m'}) - N(\mu) V_{coul}) \frac{\phi_{m'}}{\sqrt{\omega_{m'}^2 Z_{m'}^2 + \phi_{m'}^2}} A_0(m'), \quad (\text{IV.12})$$

$$n = 1 - 2\pi T N(\mu) \sum_{m'} A_1(m'), \quad (\text{IV.13})$$

gdzie, celem uproszczenia, dla każdej funkcji zastosowano konwencję zapisu:  $Z(i\omega_m) = Z_m$ . Wyrazy  $\lambda(z)$  oraz  $V_{coul}$  reprezentują uśrednione wartości względem powierzchni Fermiego, podczas gdy  $A_0(m')$  i  $A_1(m')$  są funkcjami powstałymi przy zmianie odpowiednich sum na całki\* względem zamkniętej\*\* powierzchni Fermiego. Tych nie zdefiniowano ze względu na założenie stałości gęstości elektronowej poniżej energii Fermiego oraz zastosowania energii odcięcia (o częstotliwości  $\omega_c$ ):  $\theta(\omega_c - |\omega_{m'}|)$ . Dzięki temu, człon  $A_0(m')$  jest równy 1, a wartość odpowiadająca wyrazowi  $A_1(m')$  wynosi 0, co doprowadza do możliwości pominięcia funkcji  $\chi_m$  oraz funkcji  $n$  w dalszych rozważaniach. W takiej sytuacji, równania  $Z_m$  i  $\phi_m$  można przepisać, dla wektorów falowych  $\vec{n}$  i  $\vec{m}$ , jako następujące zależności:

$$Z_n = 1 + \frac{1}{\omega_n} \frac{\pi}{\beta} \sum_{m=-M}^M \frac{\lambda_{nm}}{\sqrt{\omega_m^2 Z_m^2 + \phi_m^2}} \omega_m Z_m, \quad (\text{IV.14})$$

$$\phi_n = \frac{\pi}{\beta} \sum_{m=-M}^M \frac{\lambda_{nm} - \mu^* \theta(\omega_c - |\omega_m|)}{\sqrt{\omega_m^2 Z_m^2 + \phi_m^2}} \phi_m, \quad (\text{IV.15})$$

gdzie jądro parujące zdefiniowane jest jako równoważność:

$$\lambda_{nm} \equiv \lambda(i\omega_m - i\omega_n) = 2 \int_0^\infty d\omega \frac{\omega}{(\omega_n - \omega_m)^2 + \omega^2} \alpha^2 F(\omega). \quad (\text{IV.16})$$

\*Wykorzystuje się do tego formułę  $\frac{1}{N} \sum \rightarrow \int d\epsilon N(\epsilon)$ .

\*\*Energia elektronów nie przekracza wtedy wartości energii Fermiego.

## Równania Eliashberga na osi rzeczywistej

Analityczne rozwinięcie równań (III.39), (III.40) i (III.41) na oś rzeczywistą wymaga poprawnej definicji urojonej częstości:  $i\omega_m = \omega + i\delta$ . W ten sposób gwarantuje się możliwość analitycznej kontynuacji funkcji Greena na osi rzeczywistej, z uwzględnieniem niewielkich obszarów części urojonych  $i\delta$  na płaszczyźnie zespolonej. Niestety, zwykłe podstawienie w przypadku funkcji (III.37) oraz (III.38), ze względu na sumowanie nie będzie poprawne. Sumowanie częstości Matsubary  $m'$  wymaga, w pierwszym kroku, zdefiniowania reprezentacji widmowej funkcji Greena  $G$  i  $F$ :

$$G(\vec{k}, i\omega_m) = \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \frac{A(\vec{k}, \omega)}{i\omega_m - \omega}, \quad (\text{IV.17})$$

$$F(\vec{k}, i\omega_m) = \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \frac{C(\vec{k}, \omega)}{i\omega_m - \omega}, \quad (\text{IV.18})$$

gdzie wyrażenia  $A(\vec{k}, \omega)$  oraz  $C(\vec{k}, \omega)$  opisane są następująco:

$$A(\vec{k}, \omega) \equiv -\frac{1}{\pi} \text{Im} G(\vec{k}, \omega + i\delta), \quad (\text{IV.19})$$

$$C(\vec{k}, \omega) \equiv -\frac{1}{\pi} \text{Im} F(\vec{k}, \omega + i\delta). \quad (\text{IV.20})$$

Sumowania obecnego w równaniach (III.37) i (III.38) dokonuje się także względem wektora falowego  $\vec{k}'$ . Z założenia człon  $\lambda_{kk'}$  jest funkcją spektralną, więc nie stanowi przeszkody w analitycznej kontynuacji tych funkcji na osi rzeczywistej. Sumowania dokonuje się na wcześniej otrzymanych równaniach (IV.10), (IV.11), (IV.12) i (IV.13). Wynikiem tej operacji są równania Eliashberga na osi rzeczywistej [119, 120], których numeryczne rozwiązanie jest zdecydowanie bardziej wymagające niż obliczenia na płaszczyźnie zespolonej. W związku z tym w praktyce dokonuje się najpierw kalkulacji przy wykorzystaniu równań w reprezentacji mieszanej:

$$\begin{aligned} \Sigma(\vec{k}, z) &= \frac{1}{N\beta} \sum_{k'm'=-\infty}^{\infty} \frac{\lambda_{kk'}(z - i\omega_{m'})}{N(\mu)} G(\vec{k}', i\omega_{m'}) - \frac{1}{N} \sum_{k'} \int_0^{\infty} \frac{\alpha_{kk'}^2 F(\nu)}{N(\mu)} \\ &\times \left\{ [f(\nu - z) + N(\nu)] G(\vec{k}', z - \nu) + [f(\nu + z) + N(\nu)] G(\vec{k}', z + \nu) \right\} d\nu, \end{aligned} \quad (\text{IV.21})$$

$$\begin{aligned} \phi(\vec{k}, z) &= \frac{1}{N\beta} \sum_{k'm'=-\infty}^{\infty} \left[ \frac{\lambda_{kk'}(z - i\omega_{m'})}{N(\mu)} - V_{kk'} \right] F(\vec{k}', i\omega_{m'}) - \frac{1}{N} \sum_{k'} \int_0^{\infty} \frac{\alpha_{kk'}^2 F(\nu)}{N(\mu)} \\ &\times \left\{ [f(\nu - z) + N(\nu)] F(\vec{k}', z - \nu) + [f(\nu + z) + N(\nu)] F(\vec{k}', z + \nu) \right\} d\nu, \end{aligned} \quad (\text{IV.22})$$

aby w kolejnym kroku móc wyznaczyć rzeczywiste wartości wybranych funkcji w krótszym czasie obliczeniowym. Zaletą podejścia obliczeń na osi urojonej jest możliwość uzyskania wartości pochodnych funkcji termodynamicznych stanu nadprzewodzącego bezpośrednio z funkcji  $Z(i\omega_m)$  i  $\phi(i\omega_m)$ . W powyższych równaniach  $f(\nu \pm z)$  jest funkcją Fermiego, podczas gdy liczba zespolona  $z$  przyjmuje wartości z pierwszej i drugiej ćwiartki płaszczy, co daje dowolność

w znaku przy podstawianiu. Przy pomocy relacji  $z = i\omega_m$  doprowadzić można do pierwotnej postaci równań (IV.6) i (IV.8), natomiast wykorzystując podstawienie  $z = \omega + i\delta$  umożliwia się obliczenia numeryczne sum ze względu na dyskretyzację części urojonej. Ostatnia opcja, przy zadanych założeniach powierzchni Fermiego, stałości gęstości elektronowej i pozostałych, doprowadzi funkcje: czynnika renormalizującego funkcję falową  $Z$  i parametru porządku  $\phi$  do postaci równań:

$$\begin{aligned}
Z(\omega + i\delta) &= 1 + \frac{i\pi T}{\omega} \sum_{m=-\infty}^{\infty} \lambda(\omega - i\omega_m) \frac{\omega_m Z(i\omega_m)}{\sqrt{\omega_m^2 Z^2(i\omega_m) + \phi^2(i\omega_m)}} + \frac{i\pi}{\omega} \int_0^{\infty} \alpha^2 F(\nu) \\
&\times \left\{ [N(\nu) + f(\nu - \omega)] \frac{(\omega - \nu) Z(\omega - \nu + i\delta)}{\sqrt{(\omega - \nu)^2 Z^2(\omega - \nu + i\delta) - \phi^2(\omega - \nu + i\delta)}} + \right. \\
&\left. [N(\nu) + f(\nu + \omega)] \frac{(\omega + \nu) Z(\omega + \nu + i\delta)}{\sqrt{(\omega + \nu)^2 Z^2(\omega + \nu + i\delta) - \phi^2(\omega + \nu + i\delta)}} \right\} d\nu
\end{aligned} \tag{IV.23}$$

oraz

$$\begin{aligned}
\phi(\omega + i\delta) &= \pi T \sum_{m=-\infty}^{\infty} [\lambda(\omega - i\omega_m) - \mu^*(\omega_c) \theta(\omega_c - |\omega_m|)] \\
&\times \frac{\phi(i\omega_m)}{\sqrt{\omega_m^2 Z^2(i\omega_m) + \phi^2(i\omega_m)}} + i\pi \int_0^{\infty} \alpha^2 F(\nu) \\
&\times \left\{ [N(\nu) + f(\nu - \omega)] \frac{\phi(\omega - \nu + i\delta)}{\sqrt{(\omega - \nu)^2 Z^2(\omega - \nu + i\delta) - \phi^2(\omega - \nu + i\delta)}} \right. \\
&\left. + [N(\nu) + f(\nu + \omega)] \frac{\phi(\omega + \nu + i\delta)}{\sqrt{(\omega + \nu)^2 Z^2(\omega + \nu + i\delta) - \phi^2(\omega + \nu + i\delta)}} \right\} d\nu.
\end{aligned} \tag{IV.24}$$

## Poprawki wierzchołkowe w ujęciu teorii Migdala

Funkcja wierzchołkowa odpowiada za opis oddziaływań pomiędzy fononem i elektronem, które ze względu na zdecydowanie mniejszy (o rzędy wielkości) wpływ w mechanizmy parujące, są zaniebawane w powyższym podejściu. Sam A. Migdal sugerował, że wpływ poprawek wierzchołkowych jest rzędu wielkości wartości pierwiastka ilorazu masy elektronu  $m$  i masy jądra  $M$ , ze względu na występowanie kwantowych fluktuacji [55]. W momencie tworzenia teorii założenie to było podyktowane faktem istnienia znacznej części materiałów nadprzewodzących, w strukturze których prawdopodobieństwo rozproszenia elektronu przez jednoczesną kreację i anihilację fononu było proporcjonalne do  $(m/M)^{1/2}$ . Z tego względu efekt ten można było w ich przypadku z sukcesem pominąć. Sytuacja ulega zmianie dla układów o zredukowanej wymiarowości (na przykład układy dwuwymiarowe), w przypadku których należy przeanalizować stosunek częstości Debye'a do wartości energii Fermiego [121]. Jest to tym bardziej istotne, ponieważ formalizm równań Migdala przy braku założenia poprawek wierzchołkowych zazwyczaj

zaniża potencjał oddziaływań parujących, zwłaszcza przy braku pełnej informacji o wartości pseudopotencjału kulombowskiego  $\mu^*$ . Równania opisujące funkcje  $\phi_m$  i  $Z_m$  uzupełnione o poprawki wierzchołkowe przyjmują postać [122, 123]:

$$\begin{aligned} \phi_n = & \pi T \sum_{m=-M}^M \frac{\Lambda_{n,m} - \mu^* \theta(\omega_c - |\omega_m|)}{\sqrt{\omega_m^2 Z_m^2 + \varphi_m^2}} \phi_m - \frac{\pi^3 T^2}{4\epsilon_F} \\ & \times \sum_{m=-M}^M \sum_{m'=-M}^M \frac{\Lambda_{n,m} \Lambda_{n,m'}}{\sqrt{(\omega_m^2 Z_m^2 + \varphi_m^2) (\omega_{m'}^2 Z_{m'}^2 + \varphi_{m'}^2) (\omega_{-n+m+m'}^2 Z_{-n+m+m'}^2 + \varphi_{-n+m+m'}^2)}} \\ & \times [\varphi_m \varphi_{m'} \varphi_{-n+m+m'} + 2\varphi_m \omega_{m'} Z_{m'} \omega_{-n+m+m'} Z_{-n+m+m'} - \omega_m Z_m \omega_{m'} Z_{m'} \varphi_{-n+m+m'}], \end{aligned} \quad (\text{IV.25})$$

oraz

$$\begin{aligned} Z_n = & 1 + \frac{\pi T}{\omega_n} \sum_{m=-M}^M \frac{\Lambda_{n,m}}{\sqrt{\omega_m^2 Z_m^2 + \varphi_m^2}} \omega_m Z_m - \frac{\pi^3 T^2}{4\epsilon_F \omega_n} \\ & \times \sum_{m=-M}^M \sum_{m'=-M}^M \frac{\Lambda_{n,m} \Lambda_{n,m'}}{\sqrt{(\omega_m^2 Z_m^2 + \varphi_m^2) (\omega_{m'}^2 Z_{m'}^2 + \varphi_{m'}^2) (\omega_{-n+m+m'}^2 Z_{-n+m+m'}^2 + \varphi_{-n+m+m'}^2)}} \\ & \times [\omega_m Z_m \omega_{m'} Z_{m'} \omega_{-n+m+m'} Z_{-n+m+m'} + 2\omega_m Z_m \varphi_{m'} \varphi_{-n+m+m'} \\ & - \varphi_m \varphi_{m'} \omega_{-n+m+m'} Z_{-n+m+m'}]. \end{aligned} \quad (\text{IV.26})$$

## Termodynamika stanu nadprzewodzącego

Proces obliczeniowy rozpoczyna się od zmapowania funkcji spektralnej Eliashberga otrzymanej w pierwszej części badania w postać tabeli o możliwie jak najmniejszej liczbie punktów. Tabela ta stanowi plik wejściowy do obliczeń macierzy sprzężenia elektron-fonon w zależności od temperatury dla określonego pseudopotencjału kulombowskiego  $\mu^*$ , przybliżającego oddziaływania odpychające pomiędzy elektronami. Rozmiar  $M$  tych macierzy jest pierwszym parametrem przekładającym się bezpośrednio na dokładność uzyskiwanych wartości, ze względu na to, że ogranicza on proces iteracji sum w równaniach IV.24 oraz IV.23 wykorzystywanych do obliczeń. Ma on w praktyce nieliniowy wpływ na wzrost czasu obliczeniowego, należy więc szukać jego jak najmniejszej wartości, która doprowadza do wysycenia rozwiązań podczas wstępnych obliczeń. Różnica pomiędzy wynikami numerycznymi dla wymiaru macierzy większego niż 1100 okazywała się za każdym razem niewielka (w granicy dokładności numerycznej), dlatego wszystkie macierze zostały określone tak, aby nie przekroczyć tej liczby.

Poznawszy wartości funkcji  $\phi_m$  i  $Z_m$  dla każdej częstości Matsubary, można wykreślić je w całej przestrzeni  $\omega$ . Zgodnie z relacją  $\Delta(i\omega_m) \equiv \phi(i\omega_m)/Z(i\omega_m)$  wyznacza się funkcję nadprzewodzącej przerwy energetycznej. Jednakże największy wpływ na wartość rzeczywistą tych funkcji, a także na pozostałe własności termodynamiczne stanu nadprzewodzącego, ma ich przebieg dla pierwszej częstości Matsubary ( $m = 1$ ). Z powyższego należy wywnioskować, iż temperaturę krytyczną można określić z przebiegu jednej krzywej,  $\Delta_{m=1}$ . Zanik tej funkcji w danej temperaturze (określanej mianem temperatury przejścia lub temperatury krytycznej,  $T_c$ ) wiąże się z zerwaniem stanu nadprzewodzącego.

Z równań Eliashberga w reprezentacji mieszanej uzyskać można przebieg części rzeczywistej i części urojonej funkcji przerwy energetycznej, dając informację o stabilności stanu nadprzewodzącego w danej temperaturze\*. Aby móc określić współczynnik  $R_{\Delta}$  teorii BCS według równania (III.19), należy wyznaczyć fizycznie realizującą się wartość funkcji  $\Delta$  w temperaturze 0 K. Wykorzystuje się do tego celu część rzeczywistą funkcji nadprzewodzącej przerwy energetycznej z postaci mieszanej, według formuły:

$$\Delta(0) = \text{Re} [\Delta_m(\omega = \Delta_m(T), T)], \quad (\text{IV.27})$$

dla której częstotliwość  $\omega$  jest równa co do wartości funkcji  $\Delta_m(T)$ .

Najczęściej wykorzystywaną przez środowisko naukowe metodą do określania temperatury krytycznej układu z funkcji spektralnej jest relatywnie prosta formuła Allena-Dynesa [124]:

$$T_c^{AD} = \frac{f_1 f_2}{1.2} \omega_{\text{ln}} e^{\left(-\frac{1.04(1+\lambda)}{\lambda - \mu^*(1+0.62\lambda)}\right)}, \quad (\text{IV.28})$$

w której wyrazy  $f_1$  i  $f_2$  są parametrami dopasowania. Jest ona rozwinięciem aproksymacji zaproponowanej przez Williama McMillana [125], która z założenia powinna dobrze przybliżać temperaturę krytyczną układów silnosprężeniowych. Aczkolwiek wiele wyników teoretycznych i eksperymentalnych podważa słuszność jej wykorzystywania dla takich struktur. Pomimo tego, wiele grup badawczych nadal stosuje formułę Allena-Dynesa do określania temperatury przejścia, nawet w układach, które wykazują bardzo wysoką wartość stałej sprzężenia elektron-fonon. Z tego względu w niniejszych badaniach przeprowadzono także analizę porównawczą wyników uzyskiwanych metodą uwzględniającą oddziaływania silnosprężeniowe i retardacyjne – formalizmu równań Eliashberga z wynikami temperatur otrzymanych przy wykorzystaniu formuły Allena-Dynesa.

Aby móc wyznaczyć kolejne wielkości opisujące termodynamikę stanu nadprzewodzącego, w tym: ciepło właściwe  $C$ , entropię  $S$ , pole krytyczne  $H_c$  oraz głębokość wnikania  $\lambda_L$ , należy najpierw określić funkcję energii swobodnej  $F$  dla danej struktury. Niestety, chcąc otrzymać ją bezpośrednio dla układu oddziałujących elektronów, należałoby wykorzystać podejście bardzo trudne analitycznie (formalizm musiałby opisywać wszystkie możliwe oddziaływania pomiędzy elektronami) i numerycznie [126, 127]. Niemniej jednak na gruncie przybliżenia jednakowej gęstości elektronowej ( $\rho(0)$ ) struktury elektronowej poniżej powierzchni Fermiego, można się posłużyć zmodyfikowaną do celów numerycznych formułą Johna Bardeena i Michaela Stephena [128] w celu określenia funkcje różnicy energii swobodnej pomiędzy stanem normalnym ( $Z_m^N$ ) i stanem nadprzewodzącym ( $Z_m^S$ ):

$$\frac{\Delta F}{\rho(0)} = -\frac{2\pi}{\beta} \sum_{m=1}^M \left( \sqrt{\omega_m^2 + \Delta_m^2} - |\omega_m| \right) \left( Z_m^S - Z_m^N \frac{|\omega_m|}{\sqrt{\omega_m^2 + \Delta_m^2}} \right). \quad (\text{IV.29})$$

Znając założenia formalizmu Eliashberga można stwierdzić, że podejście wykorzystujące różnicę energii swobodnej  $\Delta F$  generuje wyniki, które niczym nie ustępują w stosunku do trudniejszego, wcześniej wspomnianego opisu funkcji zwykłej energii swobodnej  $F$ , jeżeli jest mowa o analizie porównawczej struktur. Ponadto, nie wymaga ono obliczeń rzeczywistej przerwy energetycznej, opierając się na równaniach funkcji zespolonych (IV.6) i (IV.8). Uzyskana funkcja różnicy energii swobodnej pozwoli obliczyć pochodne parametry, takie jak różnicę ciepła właściwego  $\Delta C$ ,

---

\*Warunkiem tej stabilności jest brak części urojonej dla pierwszej częstości Matsubary.



termodynamiczne pole krytyczne  $H_c$ , różnicę entropii  $\Delta S$  oraz funkcję Londonowskiej głębokości wnikania  $\lambda_L$ . Funkcja różnicy ciepła właściwego jest równa co do stałej, drugiej pochodnej różnicy energii swobodnej po temperaturze, a równanie ją opisujące przybiera postać:

$$\frac{\Delta C(T)}{k_B \rho(0)} = -\frac{1}{\beta} \frac{d^2[\Delta F/\rho(0)]}{d(k_B T)^2}. \quad (\text{IV.30})$$

W podobny sposób określić można równanie opisujące funkcję termodynamicznego pola krytycznego:

$$\frac{H_c(T)}{\sqrt{\rho(0)}} = \sqrt{-8\pi(\Delta F/\rho(0))}, \quad (\text{IV.31})$$

oraz funkcję różnicy entropii  $\Delta S$ :

$$\frac{\Delta S(T)}{k_B \rho(0)} = -\frac{d[\Delta F/\rho(0)]}{d(k_B T)}. \quad (\text{IV.32})$$

Otrzymana w ten sposób funkcja termodynamicznego pola krytycznego w zależności od temperatury powinna maleć w pobliżu  $T_c$  z szybkością  $-1$ , to znaczy  $\text{tg}(\theta) = -1$ , gdzie  $\theta$  określa kąt nachylenia krzywej do osi odciętych. Natomiast jej maksymalna wartość otrzymywana jest dla temperatury  $0$  K. Należy pamiętać, że jest to wielkość termodynamiczna i pozwala jedynie na jakościową analizę wytrzymałości fazy nadprzewodzącej względem przyłożonego pola magnetycznego. Funkcja różnicy entropii  $\Delta S$  pomaga określić stopień uporządkowania kondensatu par Coopera względem układu w stanie normalnym.

Wszystkie powyższe równania opisują funkcje różnicy danej wielkości fizycznej pomiędzy stanem normalnym (wyraz  $N$  w indeksie górnym wyrażenia) i stanem nadprzewodzącym (wyraz  $S$  w indeksie górnym wyrażenia). Oznacza to, że wszystkie wyznaczone wielkości termodynamiczne będą znormalizowane względem stanu normalnego (wartości funkcji równej  $0$ ). Nie stanowi to większego problemu w analizie jakościowej, ze względu na występowanie istotnych różnic w porównaniu do stanu normalnego. Należy również pamiętać, że wiele wielkości fizycznych, które także przechodzą przemianę w stanie nadprzewodzącym, cechuje się trywialnym opisem w stanie normalnym lub ich wartość wynosi zero. Charakterystycznym tego przykładem jest zmiana wartości ciepła właściwego, która dokonuje skoku w temperaturze krytycznej. Jest to obraz nieciągłego przejścia fazowego teorii Ginzburga-Landaua, który jest doświadczalnym dowodem na indukcję stanu nadprzewodzącego. Funkcja ta maleje eksponencjalnie w obszarze  $T < T_c$ , zgodnie z relacją  $C^S(T < T_c) \sim e^{-\Delta(0)/k_B T}$ . Sprawia to, że dla temperatury mniejszej od krytycznej, na wykresie obserwuje się minimum tej funkcji o wartości poniżej zera.

Za pomocą formalizmu równań Eliashberga można także określić przebieg kwadratu zredukowanej funkcji Londonowskiej głębokości wnikania, przy wykorzystaniu relacji:

$$\frac{1}{e^2 \nu_F^2 N(0) \lambda_L^2(T)} = \frac{4\pi}{3\beta} \sum_{m=1}^M \frac{\Delta_m^2}{Z_m^2 (\omega_m^2 + \Delta_m^2)^{3/2}}, \quad (\text{IV.33})$$

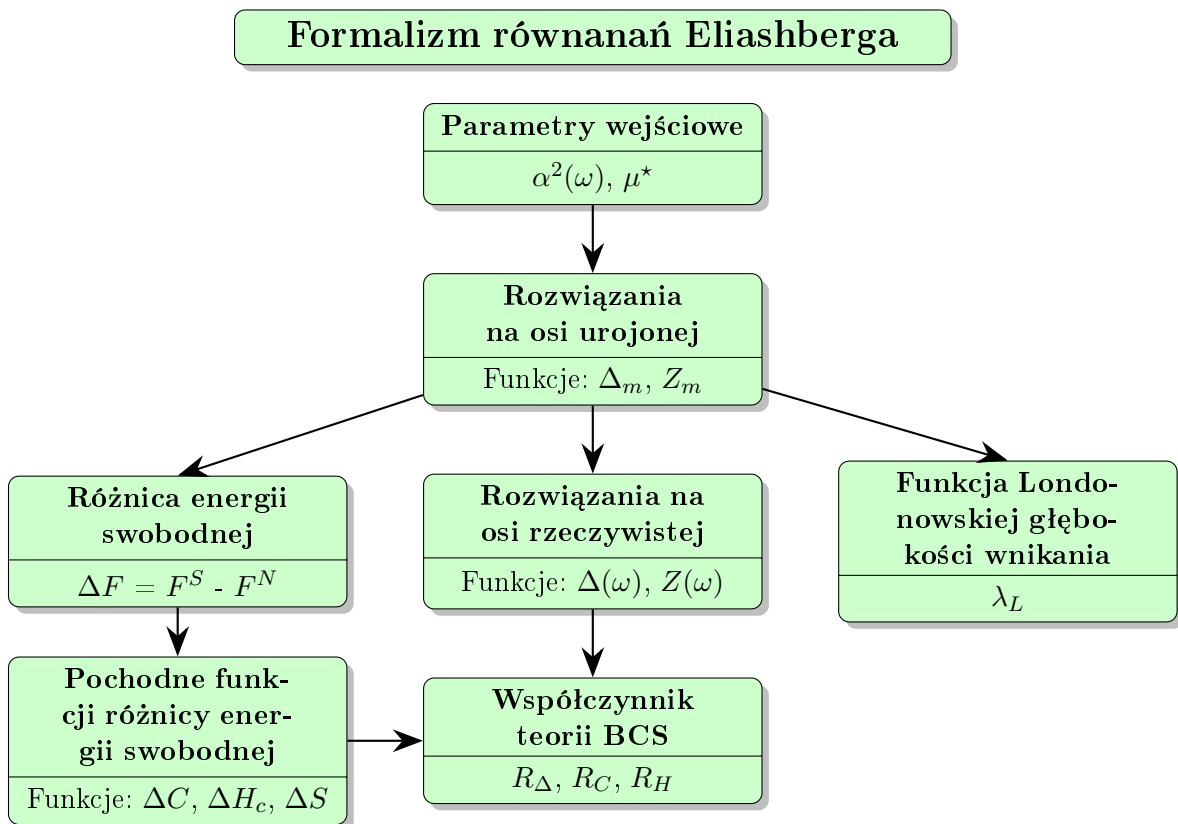
przy czym spełniona jest zależność:  $\lambda_L(0) = e \nu_F \sqrt{N(0)} \lambda_L(T)$ , gdzie:

$$\lambda_L(T) = \left( \frac{4\pi}{3} N(0) e^2 \nu_F^2 T \sum_m \frac{\Delta_m^2}{Z_m (\omega_m^2 + \Delta_m^2)^{3/2}} \right)^{-1/2}. \quad (\text{IV.34})$$

W tym wyrażeniu,  $e$  określa ładunek elektryczny elektronu, podczas gdy  $v_F$  opisuje prędkość Fermiego. Jest to prędkość nośnika ładunku posiadająca energię, odpowiadającą energii Fermiego (o wektorze falowym  $\vec{k}_F$ ), spełniająca zależność:  $v_F = \hbar \vec{k}_F / m_0$ .

Standardowo funkcję tę wykreśla się dla zredukowanej temperatury ( $T/T_c$ ), umożliwiając bezpośrednie porównanie względem przewidywań teorii BCS. Niemniej jednak, ze względu na to, że jest to funkcja termodynamiczna, możliwym jest jedynie przeprowadzenie analizy jakościowej jej kształtu względem przebiegu otrzymanego dla innych układów, dając niewielki wgląd w rzeczywistą wartość głębokości wnikania  $\lambda_L$ . Zatem mimo iż kuszącą jest próba oszacowania możliwości występowania efektu blokowania fluksonów (*flux pinning*) w układach dwuwymiarowych, przy wykorzystaniu funkcji termodynamicznych jest to niemożliwe.

Na rysunku IV.4 można prześledzić schemat blokowy przeprowadzonych obliczeń, które są wymagane celem określenia własności termodynamicznych badanych układów.



Rysunek IV.4: Schemat blokowy obliczeń, w wyniku których uzyskuje się własności termodynamiczne stanu nadprzewodzącego układów silno-sprzężeniowych.

# Rozdział V

## Właściwości stanu nadprzewodzącego indukującego się w układach na bazie grafenu

### V.1 Interkalowane podwójne warstwy grafenu $C_6XC_6$

Czysty grafen cechuje się brakiem możliwości przejścia fazowego w stan o zerowej rezystancji. Nie stanowi to jednak większego problemu z kilku powodów, z których najważniejszą kwestią jest ogromna łatwość wprowadzania zmian strukturalnych, dzięki jego dwuwymiarowości. Należy także pamiętać, że czysty grafen posiada cechę – obok wielu pożądanых – skrajnie uniemożliwiającą jego wykorzystanie w elektronice, którą jest rzeczony węzeł Diraca. Skutkuje to koniecznością zmiany własności strukturalnych grafenu w celu jego wykorzystania.

Nadprzewodnictwo zostało wykazane w układzie podwójnej warstwy węglowej, których płaszczyzny obrócone są o „magiczny” kąt  $1,1^\circ$  względem siebie. Tak niewielka zmiana umożliwiła zaobserwowanie przejścia fazowego w temperaturze 1,7 K [129]. W poszukiwaniu wyższych temperatur krytycznych, można posłużyć się dosyć prostą metodyką: w przypadku nadprzewodnictwa konwencjonalnego należy odpowiednio zwiększyć siły oddziaływań parujących elektron-fonon, czego można dokonać przy pomocy zewnętrznego pola elektrycznego, magnetycznego, naprężeń strukturalnych lub domieszkowania [130, 131]. W roku 2012 zaproponowano istnienie stanu nadprzewodzącego w pojedynczej warstwie grafenu domieszkowanej atomami wapnia ( $T_c = 1,4$  K)[2]. Następnym tych doniesień było doświadczalne uzyskanie stanu nadprzewodzącego w układzie  $LiC_6$ , o temperaturze krytycznej równej 5,9 K oraz w laminatach grafenowych domieszkowanych wapniem z temperaturą przejścia pomiędzy 4 K i 6,4 K [132, 133]. Aczkolwiek w ostatnim badaniu analizowano także możliwość indukcji stanu nadprzewodzącego w laminatach domieszkowanych litem, potasem oraz cezem, co doprowadziło do negatywnych rezultatów. Po analizie eksperymentalnej układu  $LiC_6$ , ukazał się artykuł sugerujący, iż mechanizm parowania w tej strukturze jest klasyczny, z temperaturą krytyczną rzędu 5,1–8,1 K [134]. Autorzy powyższego doniesienia wykorzystali do analizy teorię funkcjonału gęstości, uzupełnioną o formalizm anizotropowych równań Migdala-Eliashberga, co bardzo dobrze obrazuje, jak odpowiednie podejście teoretyczne współgra z otrzymanyymi wynikami eksperymentalnymi. Należy zaznaczyć, że współcześnie niemal wszystkie rozważania teoretyczne bazują na podejściu metod DFT w tej dziedzinie nauki.

Stan nadprzewodzący odkryto też w systemach wielu warstw grafenowych: domieszkowa-

nych potasem ( $T_c = 4,5$  K) [4] i układzie „kanapkowym”  $C_6CaC_6$  ( $T_c = 6,8-8,1$  K) [135] oraz we włóknach grafenowych o wysokiej precyzji domieszkowania wapniem ( $T_c = 11,3$  K) [136]. W przypadku struktury  $C_6CaC_6$ , eksperyment dokonany w tym samym roku co analiza teoretyczna wykazał temperaturę przejścia równą w przybliżeniu 4 K [137]. W tym samym eksperymencie nie uzyskano przejścia fazowego w podwójnej warstwie grafenu z wtrąceniami atomu litu ( $C_6LiC_6$ ). W opozycji do tego rezultatu jest artykuł z 2014 roku, sugerujący indukowanie się stanu nadprzewodzącego w układach grafenowo-litowych [138]. Wyniki eksperymentalne, jak można zauważyć, często potwierdzają teoretyczne rozważania o możliwości indukcji stanu nadprzewodzącego w układach grafenowych. Należy stwierdzić, iż domieszkowanie oraz sposób jego rozmieszczenia ma znaczący wpływ na mechanizm parowania elektronów w układach warstw węgla.

Czysty grafen, ze względu na zbyt słabe oddziaływania parujące elektrony, nie wykazuje przejścia w stan nadprzewodzący w warunkach ciśnienia atmosferycznego. Nie oznacza to jednak, że układ stworzony z podwójnej warstwy węglowej, z odpowiednią domieszką pomiędzy płaszczyznami, nie zapewni odpowiednich do tego warunków. Doświadczalnie potwierdzono występowanie zjawiska Meissnera-Ochsenfelda w układzie dwóch warstw węglowych, pomiędzy którymi znajdują się atomy wapnia lub litu. Podobnie, nadprzewodnikiem jest struktura utworzona z wielu warstw grafenu, pomiędzy którymi znajdują się atomy potasu. Oznacza to, że domieszkowanie może być efektywnym sposobem na zwiększenie możliwości indukcji stanu nadprzewodzącego w układach zbudowanych w oparciu o płaszczyzny węglowe. Wyniki jasno pokazują, że tego typu zmiany strukturalne mają pozytywny wpływ na wzmocnienie oddziaływań sprzęgających elektrony systemu, co widoczne jest w zmianie jego struktury elektronowo-fononowej. Bazując na powyższym fakcie, w ramach niniejszej rozprawy przeprowadzono obliczenia umożliwiające uzyskanie obrazu oddziaływań pomiędzy elektronami i fononami w układach podwójnych warstw grafenu z wtrąceniem pierwiastka grupy I lub II układu okresowego. Pierwiastki domieszki dobrano w oparciu o dostępne wyniki badań teoretycznych i eksperymentalnych ze względu na potencjalnie największy ich wpływ na możliwość indukcji stanu nadprzewodzącego grafenu. Wzór sumaryczny tej grupy układów to:  $C_6XC_6$ , gdzie X jest odpowiednim atomem pierwiastka potasu, wapnia, rubidu lub strontu.

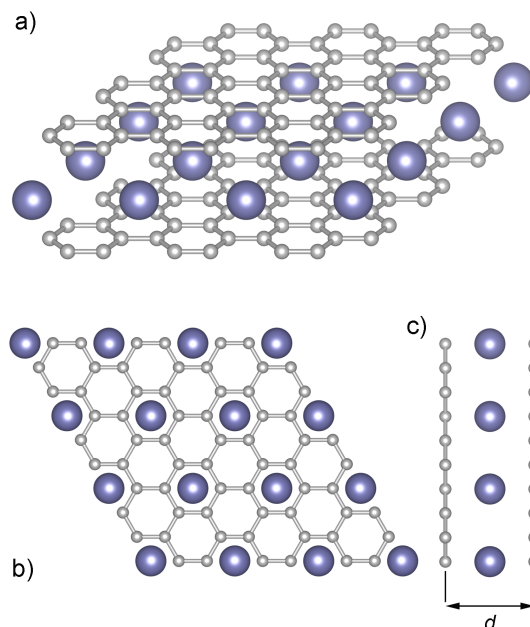
Do obliczeń wykonywanych w programie QUANTUM ESPRESSO, przy użyciu metod funkcjonału gęstości, wykorzystano pseudopotencjały zachowujące normę z funkcjonalami  $E_{xc}$  przybliżenia LDA. Dokładność obliczeń i ich czas, została zoptymalizowana z energią odcięcia równą 60 Ry i maksymalną gęstością ładunku na poziomie 240 Ry. Do obliczeń struktury elektronowej zastosowano siatkę punktów  $k$  o rozmiarze  $24 \times 24 \times 1$ , podczas gdy obliczenia struktury fononowej przeprowadzono dla siatki punktów  $q$  o wymiarze  $12 \times 12 \times 1$ , w schemacie Monkhorsta-Packa.

Stosunek ilości atomów węgla do atomów domieszki wynosi 12:1 w badanej grupie układów, z tego względu każda komórka elementarna zawiera 13 atomów, położonych w węzłach sieci krystalicznej układu heksagonalnego. Przeanalizowano dwie możliwości schematu ich ułożenia: gdy warstwy węglowe są przesunięte tylko w kierunku normalnym do płaszczyzn (AA) lub gdy druga z nich jest dodatkowo przesunięta o długość jednego wiązania względem pierwszej (AB)\*. W każdym z tych przypadków, atom domieszki umiejscowiony jest nad środkiem pierścienia węglowego warstwy pierwszej. Istotnym zatem będzie parametr  $d$ , opisujący odległość międzypłaszczyznową (atom wtrącenia będzie się zawsze znajdował dokładnie pomiędzy dwie-

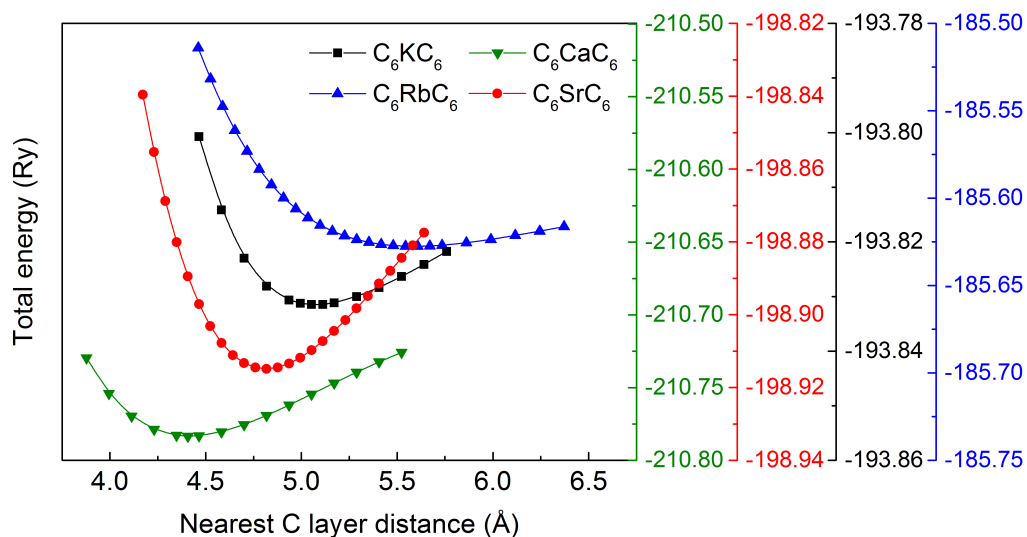
---

\*Jeden atom pierścienia węglowego budującego drugą płaszczyznę znajduje się nad środkiem (dziurą) pierścienia pierwszej płaszczyzny grafenu.

ma płaszczyznami grafenu), od którego będzie zależęć energia całkowita układu. Aby zadbać o brak wpływu wielu płaszczyzn  $C_6XC_6$  podczas obliczeń programu numerycznego (ze względu na translację komórki elementarnej w trzech ortogonalnych kierunkach) określono odległość pomiędzy nimi na poziomie  $18 \text{ \AA}$ .



Rysunek V.1: Schemat budowy układu należącego do grupy analizowanych związków o wzorze sumarycznym  $C_6XC_6$ , w ułożeniu AA. W części a) widok ogólny ukazyjący orientacyjną wielkość układu; b) rzut z góry dający wgląd w zagęszczenie i rozmieszczenie atomów domieszki; c) rzut z boku, przybliżający odległość międzypłaszczyznową  $d$ .



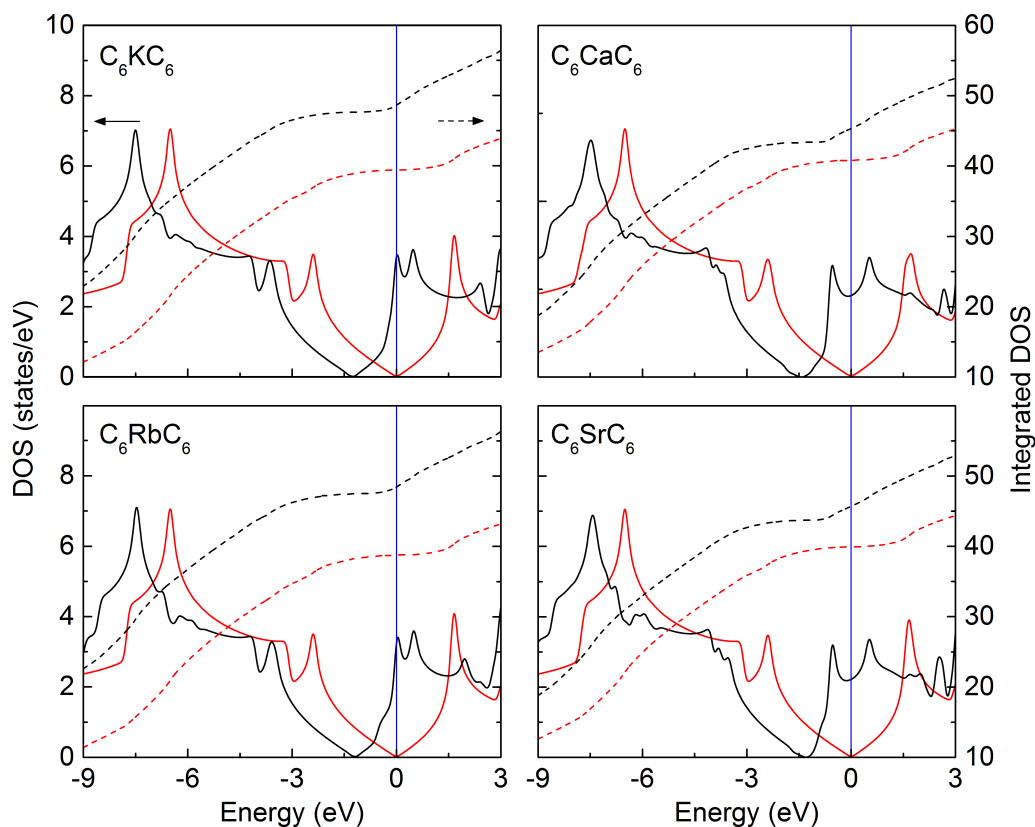
Rysunek V.2: Wykres energii całkowitej badanych układów w zależności od odległości międzypłaszczyznowej. Skala energii jest unikalna dla każdego pierwiastka domieszki i odpowiada kolorem skali po prawej stronie.

Wyniki tego etapu obliczeń ukazują brak stabilności struktur zbudowanych w schemacie AB, niezależnie od pierwiastka domieszki i odległości  $d$ . Taki rezultat oznacza, że te układy fizycznie nie powinny móc utrzymać swojej postaci w perspektywie czasu. Z tego względu ich analiza nie jest kontynuowana w dalszej części rozprawy. Schemat struktury reprezentującej stabilną grupę układów (AA) zaprezentowany jest na rysunku V.1. Optymalna wartość  $d$  może zostać określona z przebiegu krzywej energii całkowitej układu, która dla badanych struktur została przedstawiona na rysunku V.2.

Minimalną wartość energii całkowitej układy uzyskały dla odległości międzypłaszczyznowej: 5,08, 4,46, 5,61 i 4,81 Å, odpowiednio dla domieszki o symbolu pierwiastka: K, Ca, Rb oraz Sr. Liczby te można porównać do odległości  $d$  otrzymanej dla podwójnej warstwy grafenu bez wtrąceń, która wynosi 3,56 Å. Najniższą energią cechuje się podwójna płaszczyzna grafenu z domieszką wapnia. Można zauważyć, że trend wartości minimalnej energii całkowitej jest podobny do trendu promienia atomowego pierwiastka domieszki.

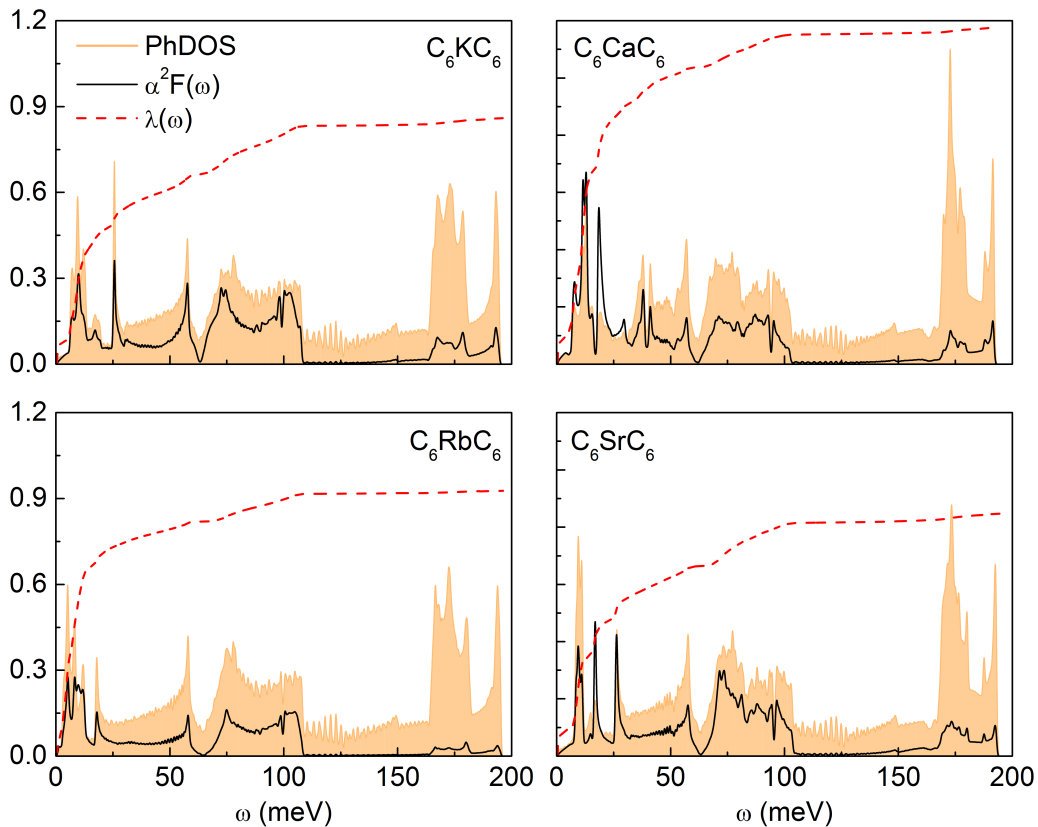
### Struktura elektronowo-fononowa

Rysunek V.3 przedstawia wykresy gęstości stanów elektronowych (DOS) od energii przy poziomie Fermiego (odpowiada ona wartości 0 eV) otrzymanych dla badanych układów.



Rysunek V.3: Otrzymane przebiegi funkcji gęstości stanów elektronowych w pobliżu energii Fermiego ( $\epsilon_F = 0$ ) układów domieszkowanych (czarna, ciągła linia) oraz odpowiadających im podwójnych warstwach grafenu przy braku atomów wtrąceń, z zachowaniem odległości międzypłaszczyznowej (czerwona, ciągła linia). Przerywaną linią zaznaczona jest suma przebiegu wartości gęstości stanów elektronowych (*Integrated DOS*) w zależności od energii.

Przedstawione wykresy porównane są z wartościami gęstości stanów elektronowych podwójnych warstw grafenowych bez atomu wtrącenia, przy zachowaniu odległości  $d$ . Rzeczą szczególnie zauważalną jest podobieństwo tych przebiegów, co daje informacje o tym, że domieszka tylko nieznacznie wpływa na kształt przebiegu pasm dyspersji elektronowych. Obok tego, zaobserwować można bardzo znaczące przesunięcie zerowej przerwy energetycznej, charakterystycznej dla układów czystego grafenu w zakres niższych energii. Ze względu na posiadanie niezerowej gęstości stanów elektronowych w pobliżu energii Fermiego, wszystkie materiały domieszkowane stały się przewodnikami. Jest to spodziewane zjawisko, którego wpływ można porównać z wynikami otrzymywanymi dla domieszkowania defektami sieci [139]. Analizując proces szczegółowo, można zauważyć lokalne minimum gęstości stanów na powierzchni Fermiego w przypadku domieszkowania wapniem oraz strontem, podczas gdy dla dwóch pozostałych struktur poziom Fermiego odpowiada lokalnemu maksimum. Wiedząc, że ilość dostępnych stanów elektronowych przy powierzchni Fermiego ma bezpośredni wpływ na ilość elektronów w kondensacie bozonowym stanu nadprzewodzącego, można wysnuć predykcję o jakościowo lepszych właściwościach stanu nadprzewodzącego struktury z domieszką potasu lub rubidu. Podobne podobieństwo obserwowane dla pierwiastków domieszki, według poszczególnych grup układu okresowego występuje w przebiegu całki gęstości stanów elektronowych. Na tej podstawie można założyć, że wpływ domieszki wapnia będzie co najmniej zbliżony do wpływu domieszki strontu oraz analogicznie: wtrącenia potasu do wtrąceń rubidu.



Rysunek V.4: Naniesione we wspólnym układzie wykresy: funkcji fononowej gęstości stanów (krzywa PhDOS, o zaciemnionym polu), funkcji spektralnej ( $\alpha^2 F(\omega)$ , czarna linia), funkcji sprzężenia elektron-fonon ( $\lambda(\omega)$ , przerywana, czerwona linia), dające obraz struktury elektronowo-fononowej badanych układów.

Dalsze obliczenia doprowadziły do obrazu struktury fononowej domieszkowanych układów. Rysunek V.4 zawiera przebieg funkcji gęstości stanów fononowych (PhDOS) w zależności od częstości  $\omega$  otrzymany dla wszystkich stabilnych, domieszkowanych warstw. Na powyższym rysunku wykreślono także uzyskany kształt funkcji spektralnej Eliashberga  $\alpha^2F(\omega)$  informującej o rozkładzie częstotliwościowym oddziaływań oraz funkcję  $\lambda(\omega)$  opisującą energię oddziaływań parujących (elektron-fonon). Na wstępie, należy podkreślić brak istnienia stanów fononowych o ujemnych częstościach w każdym z analizowanych przypadków. Występowanie takich stanów fononowych wiązałoby się z dynamiczną niestabilnością struktury. W odróżnieniu do stabilności strukturalnej, uzyskanej po relaksacji układu, stabilność dynamiczna oznacza zdolność układu do utrzymania swojej struktury, pomimo drgań w nim występujących (na przykład pod wpływem temperatury). Wykres gęstości stanów fononowych daje informacje o ilości możliwych do zajęcia przez fonon stanów energetycznych w pierwszej strefie Brillouina. Zdecydowane różnice w kształcie funkcji PhDOS można zauważyć dla wysokich częstości. W tym przedziale można łatwo się doszukać odwrotnego trendu promienia atomowego domieszki, z największymi wartościami otrzymywanymi dla układu  $C_6CaC_6$ . W jego przypadku obserwuje się także występowanie zwiększonej ilości stanów fononowych w przedziale częstości od 25 do 50 meV, ma to szczególnie widoczny wpływ w wartość funkcji  $\alpha^2F$ . Kształt krzywej funkcji spektralnej otrzymany dla domieszki potasem jest bardzo podobny w porównaniu do niemal dwukrotnie mniejszych wartości otrzymanych dla domieszki rubidem. Jednakże wzrost funkcji stałej sprzężenia elektron-fonon  $\lambda$  jest największy dla najmniejszych częstości\*, przez co układ  $C_6KC_6$  cechuje się jego mniejszą wartością po scałkowaniu względem wszystkich częstości, podobnie jak  $C_6SrC_6$ . Układ  $C_6CaC_6$  dominuje nad pozostałymi z wartością  $\lambda = 1,16$ , podczas gdy jej liczba wynosi 0,86, 0,93 i 0,85 odpowiednio dla  $C_6KC_6$ ,  $C_6RbC_6$  i  $C_6SrC_6$ . Zatem wszystkie analizowane struktury można zaliczyć do układów silnosprężeniowych ( $\lambda \approx 1$ ), wymagających wykorzystania formalizmu równań Eliashberga do poprawnej analizy własności termodynamicznych stanu nadprzewodzącego.

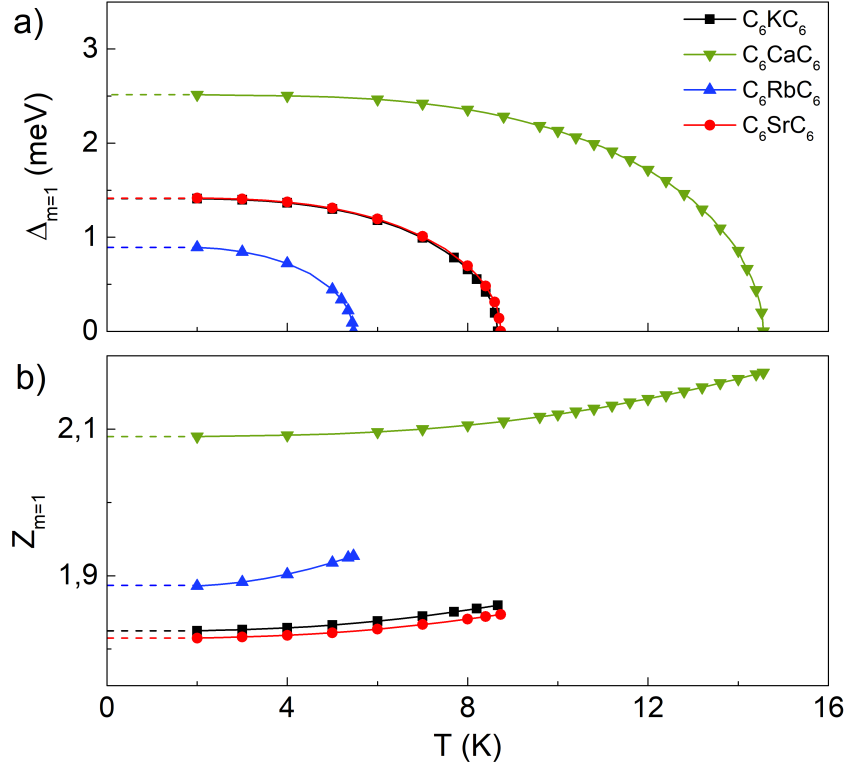
## Termodynamika stanu nadprzewodzącego

Wykorzystując formalizm równań Eliashberga uzyskano przebieg funkcji nadprzewodzącej przerwy energetycznej  $\Delta_{m=1}$  oraz funkcji współczynnika renormalizującego funkcję falową  $Z_{m=1}$  dla pierwszej częstości Matsubary. W obliczeniach wykorzystano powszechnie stosowaną wartość pseudopotencjału kulombowskiego  $\mu^* = 0,15$  [131]. Funkcja zrenormalizowanego parametru porządku widoczna w części a) rysunku V.5 ma decydujący wpływ na właściwości termodynamiczne stanu nadprzewodzącego i daje informacje o stabilności tej fazy w zależności od temperatury. Oznacza to, że miejsce jej zaniku będzie określać temperaturę krytyczną.

---

\*Zgodnie z relacją:  $\lambda(\omega) = 2 \int_0^\omega \frac{\alpha^2F(\omega')}{\omega'}$ .





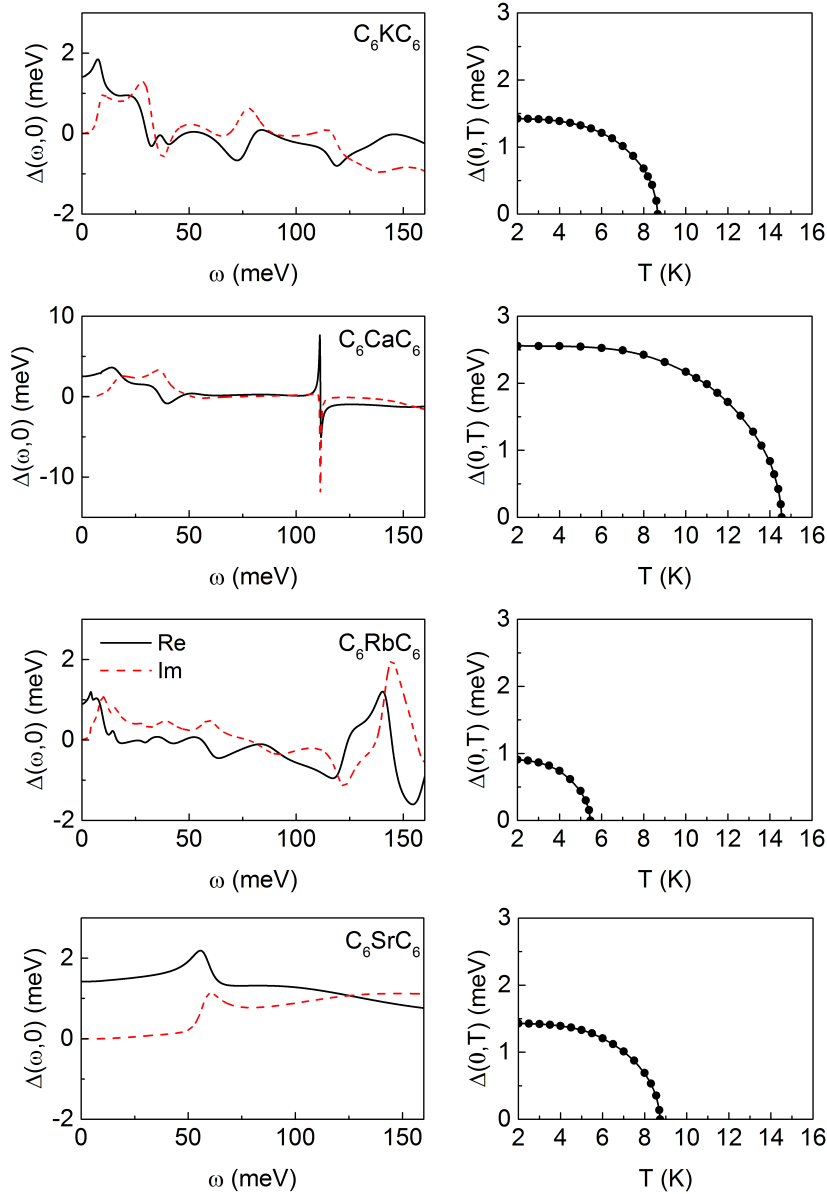
Rysunek V.5: Zebrane wartości funkcji zrenormalizowanego paramteru porządku  $\Delta$  w części a) oraz funkcji czynnika renormalizującego funkcję falową  $Z$  w części b), otrzymane z obliczeń w przestrzeni zespolonej dla pierwszej częstości Matsubary  $m = 1$ . Przerywane linie odpowiedniego koloru oznaczają wartości interpolowane (równe są wartości funkcji w temperaturze 2 K) ze względu na spadek precyzji obliczeń w pobliżu temperatury 1 K.

Przebieg wartości nadprzewodzącej przerwy energetycznej  $\Delta$  w części a) jednoznacznie ukazuje wyższość układu  $C_6CaC_6$  nad pozostałymi pod względem stabilności par Coopera i temperatury, w której one się tworzą. Niezerowe wartości tej funkcji oznaczają, że każdy układ umożliwia przejście fazowe do stanu o zerowym oporze elektrycznym, wykazując tym samym, że domieszkowanie ma wpływ na możliwość indukcji stanu nadprzewodzącego. Część b) rysunku V.5 przedstawia wykres funkcji czynnika renormalizującego funkcję falową, która opisuje zachowanie się masy efektywnej elektronu  $m_e^*$  w nadprzewodniku, poprzez relację  $m_e^* = Z_{m=1} m_e$ , gdzie  $m_e$  jest masą elektronu w paśmie przewodzenia. Funkcja ta pozwala prześledzić zmianę energii par Coopera poniżej temperatury krytycznej. Zaskakujący – w odniesieniu do wartości  $\lambda$  – jest najmniejszy wynik temperatury przejścia w przypadku układu  $C_6RbC_6$ , którego stała sprzężenia elektron-fonon jest większa niż dla struktur  $C_6KC_6$  i  $C_6SrC_6$ . Wyjaśnienia tego zagadnienia można się doszukać w przebiegu funkcji  $Z_{m=1}$ . Najszybsza jej zmiana występuje właśnie dla układu domieszkowanego rubidem, w wyniku czego system wymaga proporcjonalnie więcej energii do utrzymania stanu nadprzewodzącego blisko temperatury przejścia. Ponadto, w porównaniu do struktur  $C_6KC_6$  i  $C_6SrC_6$ , czynnik renormalizujący funkcję falową układu  $C_6RbC_6$  przyjmuje zdecydowanie większe liczby w całym przebiegu względem temperatury.

Według podejścia P. Allena i R. Dynesa, wartość funkcji czynnika renormalizującego funkcję falową można przybliżyć relacją  $Z_m = 1 + \lambda$ , co daje następujące rezultaty: 1,86; 2,16; 1,93 oraz 1,85 dla odpowiednio domieszki: K, Ca, Rb i Sr. Biorąc pod uwagę największe wartości funkcji  $Z_{m=1}$  otrzymano liczby: 1,86; 2,18; 1,93 i 1,85 dla odpowiadających im struktur. Oznacza

to, że w przypadku domieszkowanych układów dwuwymiarowych można z dużą dokładnością aproksymować powyższą relacją najwyższą wartość czynnika renormalizującego funkcję falową.

Pamiętając o tym, że są to niepełne wyniki, ze względu na reprezentację tylko pierwszej częstoty Matsubary ( $m = 1$ ), należy określić rzeczywistą nadprzewodzącą przerwę energetyczną  $\Delta(0)$ , która jest potrzebna do wyznaczenia stałej  $R_\Delta$ . Aby tego dokonać potrzebne są wyniki otrzymane przy wykorzystaniu równań Eliashberga w reprezentacji mieszanej. Przebieg części rzeczywistej i części urojonej funkcji przerwy energetycznej dla zerowej temperatury w zależności od częstoty Matsubary ukazany jest na rysunku V.6.



Rysunek V.6: Otrzymane wyniki dla badanych układów, od lewej strony: przebiegi części rzeczywistej (czarna linia) oraz części urojonej (czerwona, przerywana linia) funkcji parametru porządku  $\Delta(\omega, 0)$  dla wszystkich częstoty Matsubary w temperaturze 0 K i obok nich: przebieg rzeczywistej funkcji przerwy energetycznej  $\Delta(0, T)$  w zależności od temperatury (czarna krzywa z naniesionymi punktami).

Wykresy funkcji  $\Delta(\omega, 0)$  pomagają potwierdzić poprawność obliczeń ze względu na zerowe wartości urojonej części tej funkcji dla najniższych częstości ( $\omega \approx 1$ ). Gwarantuje to stabilność fazy nadprzewodzącej w temperaturze 0 K. Funkcja rzeczywistych wartości nadprzewodzącej przerwy energetycznej, wyznaczona według relacji (IV.27), reprezentuje liczby, które mogą zostać porównane z wynikami otrzymanymi na drodze eksperymentalnej. Na tym etapie zestawie będzie można wyniki temperatur krytycznych otrzymanych w badaniu z wartościami uzyskanymi przy pomocy formuły Allena-Dynesa IV.28. Należy podkreślić, iż podejście według tej formuły ogranicza się do poprawnego określenia temperatury przejścia tylko w wąskim gronie nadprzewodników, w których oddziaływania silno-sprężeniowe nie odgrywają znaczącej roli. Wszystkie ważniejsze wielkości, określone do tego momentu badania, zostały zaprezentowane w tabeli V.1.

Tabela V.1: Zebrane wartości stałej sprzężenia elektron-fonon ( $\lambda$ ), temperatury krytycznej otrzymanej w badaniu ( $T_c$ ), temperatury krytycznej uzyskanej przy użyciu formuły Allena-Dynesa ( $T_c^{AD}$ ), rzeczywistej przerwy nadprzewodzącej ( $\Delta(0)$ ) oraz współczynnika  $R_\Delta$ , otrzymane podczas analizy termodynamiki stanu nadprzewodzącego badanych układów.

	$\lambda$	$T_c$ (K)	$T_c^{AD}$ (K)	$\Delta(0)$ (meV)	$R_\Delta$
$C_6KC_6$	0,86	8,67	8,25	1,42	3,80
$C_6CaC_6$	1,18	14,56	14,00	2,56	4,08
$C_6RbC_6$	0,93	5,47	4,75	0,91	3,86
$C_6SrC_6$	0,85	8,74	8,14	1,43	3,80

Obok znacząco przewyższającej, względem reszty struktur, wartości  $\lambda$  oraz  $T_c$  układu domieszkowanego wapniem, można zauważyć, że w każdym przypadku współczynnik  $R_\Delta$  przekracza wartość otrzymywaną w ramach formalizmu teorii BCS. Jest to jasny sygnał, że mamy do czynienia ze strukturami, w których efekty silnosprężeniowe i retardacyjne pełnią istotną rolę. Z drugiej strony, formuła Allena-Dynesa wyznacza temperatury na bardzo podobnym poziomie, jak podejście formalizmu równań Eliashberga. Niemniej temperatury krytyczne obliczone w sposób analityczny są wyraźnie niedoszacowane w stosunku do rezultatów otrzymanych na drodze numerycznej.

Najwyższa numeryczna wartość temperatury krytycznej uzyskana dla układu  $C_6CaC_6$  wynosi 14,56 K. Wynik ten można porównać z otrzymanymi eksperymentalnie wartościami. W roku 2005 dwie grupy badawcze, pod przewodnictwem N. Emery’ego oraz T. Wellera, uzyskały stan nadprzewodzący układu trójwymiarowego opartego na graficie z wtrąconymi atomami wapnia (wzór sumaryczny:  $CaC_6$ ) w temperaturze 11,5 K [140, 141]. W przypadku podwójnej warstwy grafenu domieszkowanego wapniem, zbudowanej na płaszczyźnie z węgliku krzemu, nadprzewodnictwo zostało potwierdzone w 2016 roku przez grupę S. Ichinokury poniżej temperatury 4 K [137]. Stanowi to o możliwych trudnościach uzyskania odpowiedniej próbki do badań doświadczalnych pod względem dokładności koncentracji i rozmieszczenia atomów domieszki. Potwierdzeniem tego założenia może być artykuł grupy Y. Liu, która wytworzyła nadprzewodzące włókna grafenowe o wysokiej dokładności przy domieszkowaniu wapniem z temperaturą przejścia równą 11,3 K [136]. Aczkolwiek, wyniki stałej sprzężenia elektron-fonon znacząco różnią się od wartości otrzymanych podobną drogą teoretyczną przez grupę E. Margine, która uzyskała temperaturę przejścia równą 8,1 K ( $\lambda = 0,71$ ) [135]. Ta różnica może wynikać z odległości międzywarstwowej, która według powyższych autorów powinna wynieść 4,50 Å, podczas gdy obliczenia dokonane w prezentowanej rozprawie prowadzą do wartości 4,46 Å (dla schematu

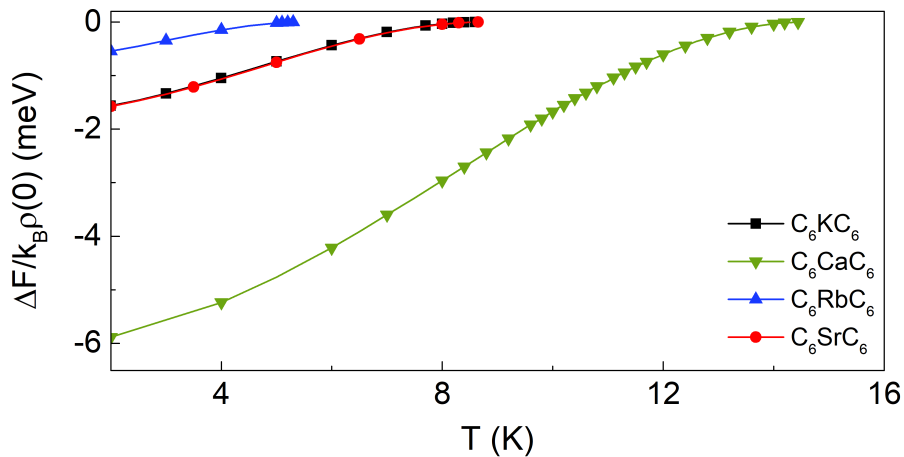
AA).

Należy wspomnieć także o tym, że wykorzystany formalizm Eliashberga zakłada wartość iloczynu  $\lambda\omega_D/\epsilon_F$  równą lub bliską 0, gdzie  $\epsilon_F$  jest energią na powierzchni Fermiego. W momencie, gdy wartość tego iloczynu odbiega od zera należy dokonać zmiany formalizmu i wprowadzić poprawki wierzchołkowe (ang. *vertex correction*) najniższego rzędu, rezygnując z przybliżenia adiabatycznego [122, 121, 142, 143, 144]. Wartości powyższego iloczynu zostały zebrane w tabeli V.2 obok wyników: temperatury krytycznej, charakterystycznej częstości fononowej, przerwy energetycznej oraz współczynnika  $R_\Delta$  otrzymanych w ramach formalizmu uwzględniającego rzeczzone poprawki.

Tabela V.2: Zestawienie wyników wielkości termodynamicznych uzyskanych przy wykorzystaniu formalizmu równań Eliashberga z poprawkami wierzchołkowymi najniższego rzędu. Obok nich przedstawiono także wyniki uzyskane podczas kalkulacji współczynnika adiabatycznego ( $\lambda\omega_D/\epsilon_F$ ) i charakterystycznej częstości fononowej ( $\omega_{ln}$ ).

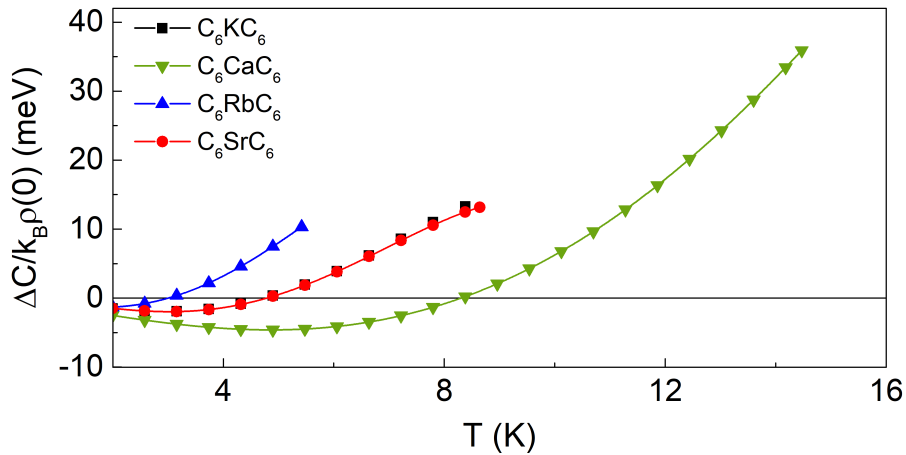
	$T_c$ (K)	$\lambda\omega_D/\epsilon_F$	$\omega_{ln}$ (meV)	$\Delta(0)$ (meV)	$R_\Delta$
$C_6KC_6$	8,2	0,079	2,44	1,38	3,91
$C_6CaC_6$	14,0	0,081	15,80	2,46	4,08
$C_6RbC_6$	5,5	0,093	1,27	0,87	3,67
$C_6SrC_6$	8,5	0,062	2,50	1,41	3,85

Jak można zauważyć w tabeli V.2, poprawki wierzchołkowe w przypadku badanych, dwuwymiarowych układów mają niewielki wpływ na wielkości termodynamiczne stanu nadprzewodzącego. Warto uwagi jest fakt zmniejszenia temperatury krytycznych i wartości  $\Delta(0)$  w przypadku wszystkich układów z wyjątkiem  $C_6RbC_6$ , czyli struktury o najsłabszych własnościach nadprzewodzących. Przekłada się to na niejednorodny wpływ tego parametru na wartość stałej  $R_\Delta$  jednakże znacząco jej nie zmieniając. Tabela V.2 zawiera także informacje o logarytmicznej częstości fononowej  $\omega_{ln}$ , która obok wartości  $\lambda$  charakteryzuje potencjał oddziaływań silno-sprężeniowych stanu nadprzewodzącego. Warto podkreślić występowanie bardzo wysokiej wartości tej funkcji w przypadku układu charakteryzującego się najwyższą temperaturą krytyczną – podwójnej warstwy węglowej domieszkowanej wapniem.



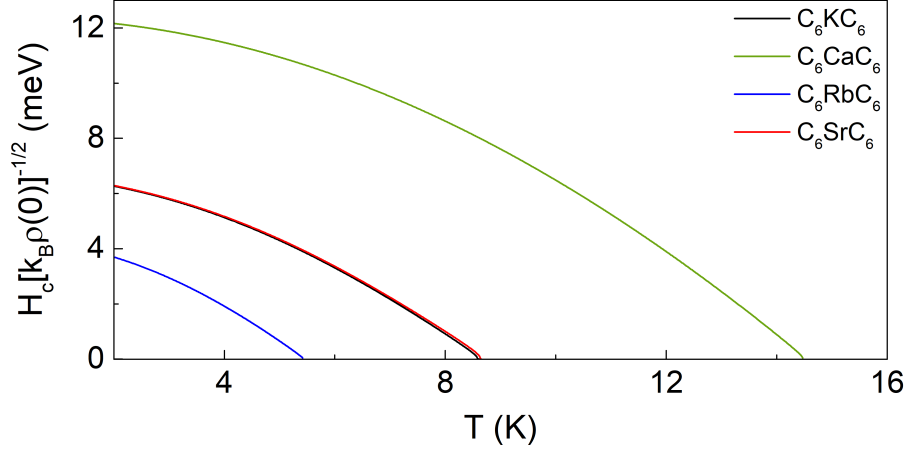
Rysunek V.7: Wykreślone wartości różnicy energii swobodnych (pomiędzy stanem nadprzewodzącym i stanem normalnym), uzyskanych dla domieszkowanych układów.

Kolejnym krokiem analizy były obliczenia różnicy energii swobodnej, zgodnie z relacją (IV.29). Znormalizowane wartości uzyskane dla funkcji  $\Delta F(T)$  zostały wykreślone na rysunku V.7 względem zerowych wartości funkcji w stanie normalnym. Trend przebiegu funkcji przerwy energetycznej dla pierwszej częstości Matsubary powtarza się wprost w kształcie funkcji  $\Delta F$ . Największą energią swobodną cechuje się układ domieszkowany wapniem, co powinno pozwolić na uzyskanie stanu nadprzewodzącego o największym stopniu termodynamicznej stabilności. Z drugiej strony, najmniejszą wartością cechuje się układ z wtrąconymi atomami rubidu pomiędzy warstwy grafenu. Dla tej struktury wartość  $\Delta F(0)$  jest trzy razy mniejsza niż dla układów  $C_6KC_6$  i  $C_6SrC_6$  oraz ponad dziesięć razy mniejsza niż układu  $C_6CaC_6$ . Zauważyć można także niemal całkowity brak rozróżnialności przebiegu tej funkcji dla układów domieszkowanych strontem i potasem, dla których przebieg czynnika renormalizującego funkcję falową jest odmienny.



Rysunek V.8: Przebieg funkcji różnicy ciepła właściwego pomiędzy stanem normalnym a stanem nadprzewodzącym z widocznym charakterystycznym skokiem w temperaturze krytycznej, otrzymanych dla każdego przypadku domieszkowania. Czarną linią zaznaczona jest wartość ciepła właściwego stanu normalnego w danej temperaturze ( $\Delta C = 0$ ).

Rysunek V.8 przedstawia wykres różnicy ciepła właściwego w funkcji temperatury na poziomie Fermiego z widocznym charakterystycznym skokiem w temperaturze krytycznej. Trend punktów jest taki sam jak w przypadku różnicy energii swobodnej. Największy skok ciepła właściwego (obserwowany w temperaturze krytycznej) objawia się w przypadku układu domieszkowanego wapniem, podczas gdy najmniejszą wartość otrzymano dla domieszkowanej rubidem, podwójnej warstwy grafenu. W przypadku tego układu zaobserwować można niewiele mniejszy skok funkcji  $\Delta C$  w porównaniu do struktur  $C_6SrC_6$  oraz  $C_6KC_6$ .



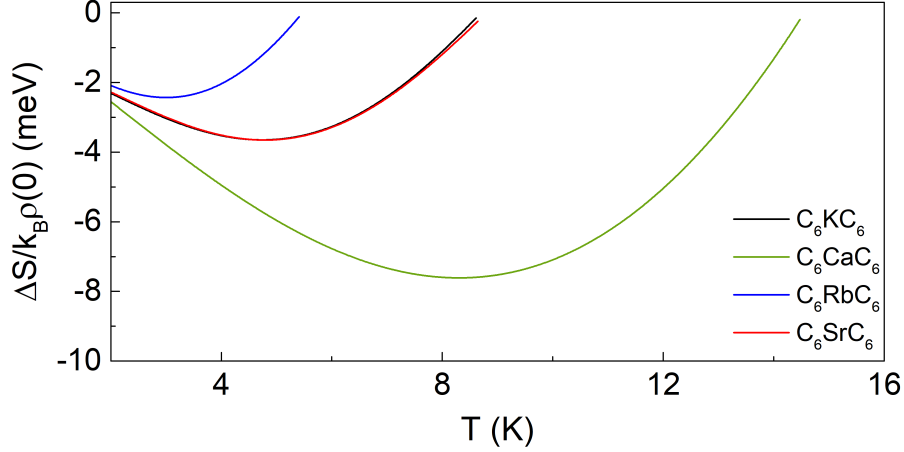
Rysunek V.9: Zestawione przebiegi funkcji termodynamicznego pola krytycznego w zależności od temperatury badanych układów  $C_6KC_6$ ,  $C_6CaC_6$ ,  $C_6RbC_6$  i  $C_6SrC_6$ .

Aby określić współczynniki wynikające z teorii BCS ( $R_\Delta$ ,  $R_C$  i  $R_H$ ) należy wyznaczyć także wartości termodynamicznego pola krytycznego w zależności od temperatury. Funkcję tę można prześledzić na rysunku V.9, z którego wynika, że dzięki domieszkowaniu podwójnej warstwy wapniem, stan nadprzewodzący może utrzymać pole magnetyczne o nawet trzykrotnie większym potencjale niż odpowiednik domieszkowany rubidem. Wykres ten ukazuje jak bardzo domieszka ma wpływ na zwiększenie wartości pola magnetycznego potrzebnego do zerwania stanu nadprzewodzącego. Z termodynamicznego punktu widzenia dalej mamy do czynienia ze stabilnością podobną do ukazanej wykresami różnicy energii swobodnej. Można to wytłumaczyć skończoną ilością energii, która może być przekazana na wypchnięcie linii sił pola magnetycznego przez kondensat par Coopera.

Tabela V.3: Zestawione wartości współczynników termodynamicznych teorii BCS uzyskanych podczas obliczeń bez poprawek wierzchołkowych.

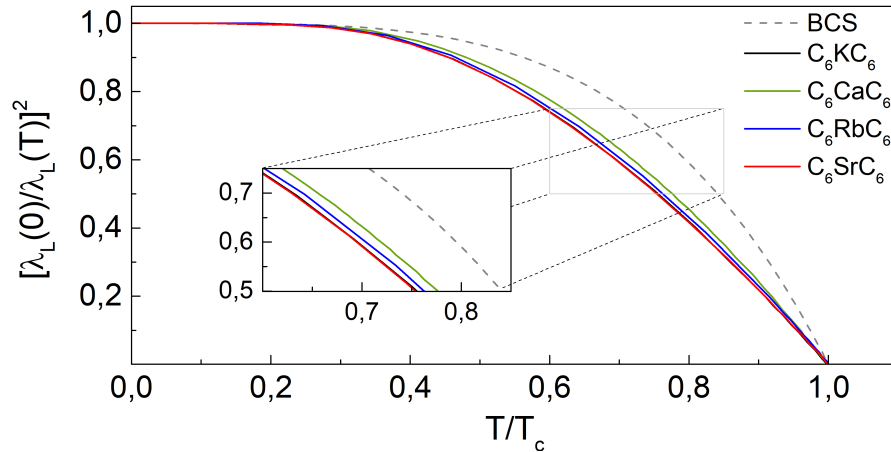
	$R_\Delta$	$R_C$	$R_H$
$C_6KC_6$	3,80	1,56	0,155
$C_6CaC_6$	4,08	2,01	0,151
$C_6RbC_6$	3,86	1,74	0,160
$C_6SrC_6$	3,80	1,45	0,154
<b>BCS</b>	<b>3,53</b>	<b>1,43</b>	<b>0,168</b>

W tabeli V.3 zestawiono wyniki stałych współczynników teorii BCS, umożliwiających ocenę wykorzystania jej formalizmu do określenia własności termodynamicznych stanu nadprzewodzącego w badanych strukturach dwuwymiarowych. Uzyskane wartości wykazują dużą rozbieżność w porównaniu do przewidywań teorii BCS dla każdego z badanych układów. Największą różnicę można zanotować w przypadku domieszkowania wapniem, które gwarantuje najstabilniejszy termodynamicznie stan nadprzewodzący. Interesujący jest fakt, iż interkalacja atomami rubidu posiada wartości  $R_\Delta$  oraz  $R_C$  większe niż w przypadku domieszki potasem i strontem. Związane jest to z szybciej malejącą funkcją przerwy energetycznej (lub szybszym wzrostem wartości  $Z_{m=1}$  w pobliżu temperatury przejścia) oraz szybszym przyrostem funkcji  $\Delta C$ .



Rysunek V.10: Wykreślone funkcje różnicy entropii (względem stanu normalnego, dla którego wartość funkcji wynosi 0) badanych układów podwójnych warstw grafenu.

Na rysunku V.10 zaprezentowano wyniki obliczeń różnicy entropii dla analizowanych domieszkowanych podwójnych warstw grafenu. Podobnie jak w przypadku pozostałych własności termodynamicznych można stwierdzić, że największą różnicą entropii cechuje się układ domieszkowany wapniem. To znaczy, że w jego przypadku kondensat elektronowy uzyskał stan o zdecydowanie większym porządku w porównaniu do stanu normalnego.



Rysunek V.11: Wykres funkcji kwadratu zredukowanej Londonowskiej głębokości wnikania względem zredukowanej temperatury naniesionych we wspólnym układzie z krzywą uzyskaną w ramach teorii BCS.

Obok wyznaczonych funkcji różnicy: energii swobodnej, skoku ciepła właściwego i entropii oraz funkcji termodynamicznego pola krytycznego, dzięki wykorzystaniu formalizmu Eliashberga, określono przebieg funkcji opisującej Londonowską głębokość wnikania  $\lambda_L$ . Standardowym procesem wizualizacji tych wyników jest wykreślenie zależności  $(\lambda_L(0)/\lambda_L(T))^2$  w funkcji zredukowanej temperatury  $T/T_c$ , co umożliwi porównanie z teorią BCS. Otrzymane wyniki dla układów grupy  $C_6XC_6$  zostały zaprezentowane na rysunku V.11. W każdym przypadku zaobserwować można mniejsze wartości tej funkcji, w porównaniu do przewidywań teorii Bardeena-Coopera-Schrieffera. Odchylenie wartości jest tym większe im współczynnik  $T_c/\omega_{ln}$  oddala się

od 0, co oznacza, że wszystkie struktury powinny mieć podobną wartość tego parametru. Funkcja uzyskana dla struktury domieszkowanej atomami wapnia leży najbliżej przewidywań teorii BCS, gdy kolejną jest ta, która została otrzymana dla układu domieszkowanego rubidem. Stanowi to wskazówkę, że na głębokość penetracji największy wpływ może mieć współczynnik renormalizujący funkcję falową. Wykres zależności  $(\lambda_L(0)/\lambda_L(T))^2$  jest kolejnym dowodem na znaczną rozbieżność wyników względem przewidywań teorii BCS. Przyjmuje się, że szczególnie silne efekty parujące występują w układzie o wartości parametru  $T_c/\omega_{ln}$  większej niż 0,25; mamy wtedy do czynienia z niekonwencjonalnym mechanizmem parowania [145]. Jego wartości, możliwe do policzenia z wyników poprzednich obliczeń, zostały zawarte w tabeli (V.4) obok maksymalnej wartości Londonowskiej głębokości wnikania  $\lambda_L(0)$ .

Tabela V.4: Zestawione wartości Londonowskiej głębokości wnikania w temperaturze 0 K oraz współczynnika opisującego siłę oddziaływań sprzężeniowych ( $T_c/\omega_{ln}$ ).

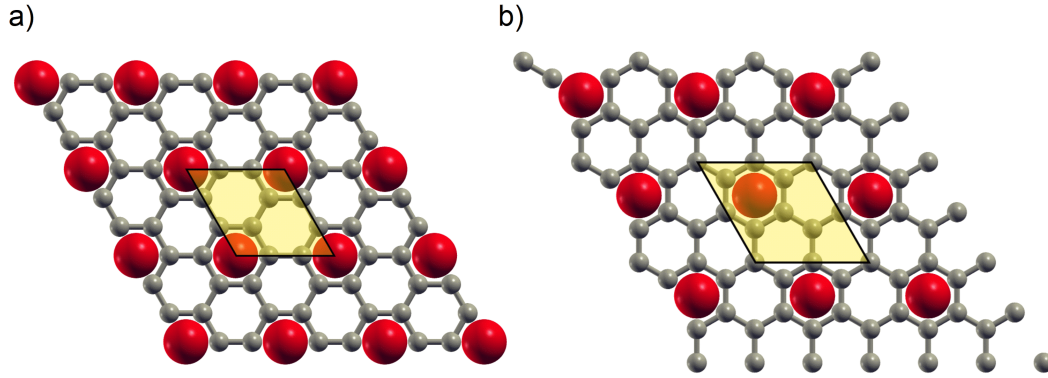
	$\lambda_L(0)$ (a.u)	$T_c/\omega_{ln}$
$C_6KC_6$	1,66	0,038
$C_6CaC_6$	1,79	0,087
$C_6RbC_6$	1,69	0,046
$C_6SrC_6$	1,66	0,037

Współczynnik  $T_c/\omega_{ln}$  jest wyznacznikiem siły parowania elektronów. Zebrane w tabeli V.4 wyniki znajdują się w przedziale, dla którego obserwuje się szczególnie powiększony skok ciepła właściwego  $\Delta C$  [145]. Paradoksalnie, pomimo największej stabilności stanu nadprzewodzącego układu  $C_6CaC_6$ , we wnętrzu tego związku pole magnetyczne powinno być najmniej osłabiane w porównaniu do pozostałych struktur.

## V.2 Domieszkowane pojedyncze warstwy grafenu $XC_6$ oraz $XC_8$

Na podstawie wiedzy dotyczącej możliwości zwiększenia potencjału oddziaływań elektron-fonon układu dwuwymiarowego poprzez domieszkowanie atomami pierwiastków grupy I i II układu okresowego, przeanalizowano strukturę elektronowo-fononową pojedynczej warstwy grafenu z naniesioną domieszką tych samych pierwiastków w różnych koncentracjach. Dokonano obliczeń analogicznych do poprzedniego badania pomimo mniej obiecujących wyników uzyskanych przez inne grupy badawcze, związanych z niską temperaturą krytyczną [132] lub całkowitym brakiem przejścia fazowego, porównując do układów składających się z podwójnych warstw [137, 135]. Motywacją, obok wcześniej przedstawionych wyników ukazujących domieszkowanie pierwiastkami odpowiednio, potasu, wapnia, rubidu oraz strontu jako drogę do stworzenia nadprzewodników grafenowych, jest zdecydowanie prostsza pod względem technologicznym możliwość syntezy materiałów pojedynczej warstwy grafenu z domieszką. Przeanalizowano układy zawarte w dwóch grupach, których wzór sumaryczny to  $XC_n$ , gdzie X to atom: K, Ca, Rb lub Sr, a  $n = 6$  lub 8. Wzięto zatem pod uwagę możliwość syntezy układów, dla których komórka elementarna składa się z jednego atomu metalu X oraz odpowiednio 6 lub 8 atomów węgla. Schematy tych warstw zaprezentowano na rysunku V.12. W każdym z przypadków, atom domieszki znajduje się nad wnęką (lub dziurą, ang. *hole*) tworzoną przez pierścień węglowy.





Rysunek V.12: Schemat położenia atomów struktury  $\text{XC}_6$  (część a)) i  $\text{XC}_8$  (część b)) w heksagonalnym układzie krystalograficznym.

Wszystkie obliczenia zostały przeprowadzone przy użyciu pseudopotencjału wykorzystującego wzmocnione projektorowe fale płaskie (PAW) do opisu funkcji falowej, w przybliżeniu uogólnionego gradientu (GGA) metody PBE. Jest to metoda modelowania energii oddziaływań korelacyjno-wymiennych, której nazwa pochodzi od pierwszych liter nazwisk autorów: J. Perdew, K. Burke i M. Ernzerhof [146]. Wyniki testów przeprowadzone na tych pseudopotencjałach wykazały potrzebę ustalenia energii odcięcia na poziomie 60 Ry, podczas gdy maksymalna gęstość ładunku odpowiada energii 240 Ry. W celu wyznaczenia struktury pasmowej wykorzystano siatkę punktów  $k$  o wymiarze  $36 \times 36 \times 1$ , jednorodnie rozmieszczonych w pierwszej strefie Brillouina według schematu MP. Obliczenia fononowej relacji dyspersji względem wektorów falowych przeprowadzono na siatce punktów  $q$  o rozmiarze  $6 \times 6 \times 1$  przy wykorzystaniu metod DFPT [111, 112]. Aby mieć pewność, że podczas obliczeń nie występują efekty oddziaływań jednej warstwy na drugą, powiększono komórkę elementarną w kierunku  $z$ , prostopadłym do płaszczyzny, do rozmiaru 20 Å.

Tabela V.5: Wyniki obliczeń minimalizacji energii układu podczas relaksacji struktury, która została uzyskana dla stałej sieciowej  $a$ , przy odległości domieszki od płaszczyzny grafenu  $h$  dla badanych grup związków oraz czystego grafenu.

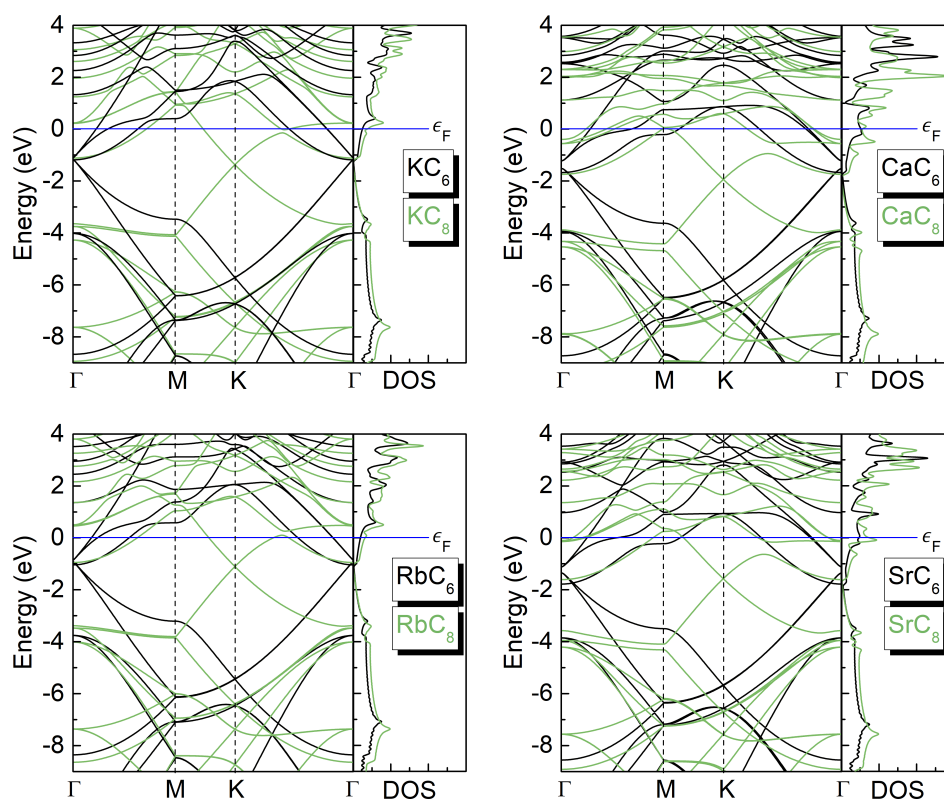
Układ	$a$ (Å)	$h$ (Å)	$E_b$ (eV)	Układ	$a$ (Å)	$h$ (Å)	$E_b$ (eV)
$\text{C}_6$	4,26	-	-	$\text{C}_8$	4,92	-	-
$\text{KC}_6$	4,292	2,966	0,23	$\text{KC}_8$	4,948	2,935	0,28
$\text{CaC}_6$	4,292	2,351	0,55	$\text{CaC}_8$	4,953	2,271	0,66
$\text{RbC}_6$	4,298	3,077	0,28	$\text{RbC}_8$	4,949	3,089	0,30
$\text{SrC}_6$	4,298	2,549	0,57	$\text{SrC}_8$	4,954	2,439	0,61

Wyniki relaksacji struktur, w postaci: stałej sieci  $a$  oraz odległości domieszki od płaszczyzny grafenu  $h$ , zostały zebrane w tabeli V.5. Sam proces minimalizacji energii został dokonany w oparciu o kwazi-Newtonowski algorytm BFGS [147, 148, 149, 150, 151]. Rezultaty ukazują niewielki i niemal identyczny wzrost stałej sieciowej komórki, dzięki domieszkowaniu, w grupie  $\text{XC}_6$ . Podobna sytuacja obserwowana jest w strukturach  $\text{XC}_8$  z niewielkimi odchyleniami wartości stałej sieci  $a$ , w zależności od pierwiastka domieszki. Ponadto domieszka w grupie  $\text{XC}_8$  znajduje się w bliższym sąsiedztwie płaszczyzny grafenu w porównaniu do bardziej upakowanych reprezentantów grupy  $\text{XC}_6$ , ze względu na większą możliwość rozproszczenia sił

względem wiązań z dalszymi atomami. Trend odległości domieszki od płaszczyzny ( $d$ ) podąża śladem promienia atomowego, tak samo jak w przypadku podwójnej warstwy grafenu z poprzedniego badania. Odległość atomu domieszki od płaszczyzny grafenu ma decydujący wpływ na energię wiązania  $E_b$  pomiędzy nimi, więc także na trudność otrzymywania fizycznej struktury i jej stabilność. Najmniejszą energią całkowitą będzie się cechował układ o największej energii wiązania. Można ją określić przy wykorzystaniu relacji  $E_b = E_C + E_X - E_{XC}$ , gdzie  $E_C$  jest energią komórki  $XC_n$  bez atomów domieszki, część  $E_X$  opisuje energię stanu podstawowego odizolowanego atomu domieszki, natomiast  $E_{XC}$  określa energię kompletnego układu ograniczonego rozmiarami komórki. Wyniki obliczeń energii wiązania zestawiono w tabeli V.5. Wynika z nich, że układy zbudowane w oparciu o domieszkę pierwiastka z drugiej grupy układu okresowego powinny cechować się większą stabilnością strukturalną. Większy stopień upakowania ma negatywny wpływ na energię wiązania, w każdym przypadku pierwiastka domieszki.

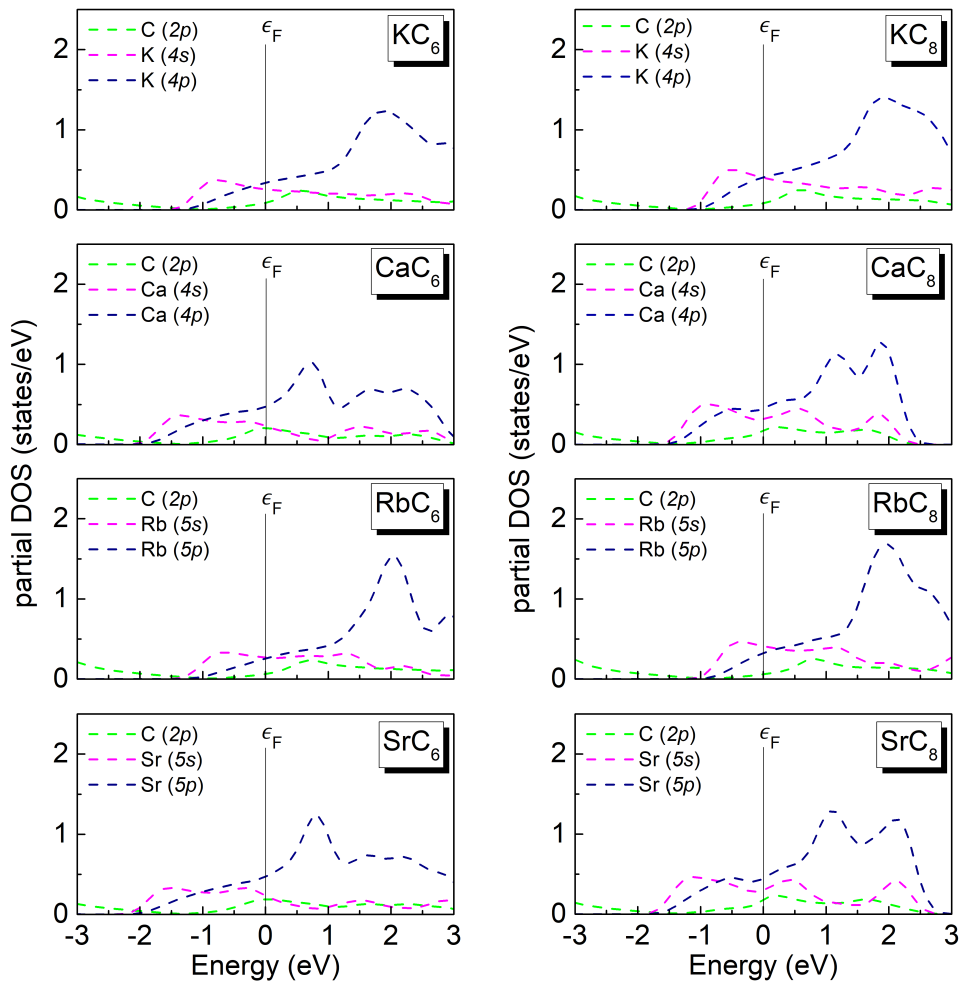
### Struktura elektronowo-fononowa

Posiadając dane wejściowe w postaci dokładnych położenia atomów oraz sił działających pomiędzy nimi, możliwe było przejście do następnego kroku, którym są obliczenia gęstości stanów elektronowych oraz struktury pasmowej. W wyniku tych kalkulacji otrzymano pełną informację o strukturze elektronowej stanu podstawowego. Diagram relacji dyspersji elektronowych, wykreślony dla ścieżki  $\Gamma$ -M-K- $\Gamma$ , jest zestawiony z wykresem funkcji gęstości stanów elektronowych na rysunku V.13.



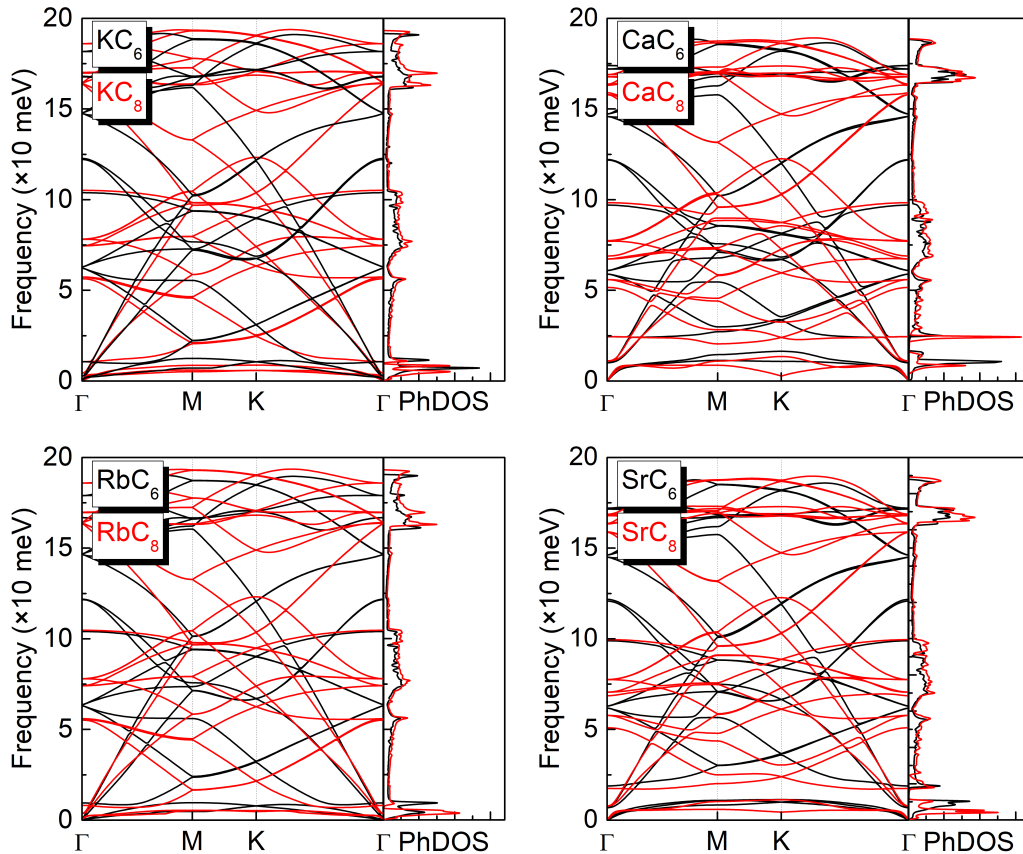
Rysunek V.13: Zestawione diagramy struktur pasmowych z przebiegami funkcji gęstości stanów elektronowych uzyskane dla badanych układów  $XC_n$ . Energia Fermiego ( $\epsilon_F$ ), dla każdego przypadku, umiejscowiona jest w zerze na osi energii.

Z powyższego rysunku można odczytać, że domieszkowanie spowodowało zmianę właściwości elektrycznych warstwy grafenu: z pół-metali, układy stały się przewodnikami z niezerową gęstością stanów elektronowych na powierzchni Fermiego. Wyniki te są zgodne z rezultatami otrzymanymi przez inne grupy badawcze [134, 2, 152, 153]. Z punktu widzenia nadprzewodnictwa, istotnym jest, aby ilość dostępnych stanów elektronowych na powierzchni Fermiego była jak największa, przeciwnie do sytuacji występującej w czystym grafenie. Przebieg funkcji DOS różni się w zależności od koncentracji domieszki, w każdym przypadku pierwiastka. Ponadto gęstość stanów elektronowych na powierzchni Fermiego jest większa w układach grupy  $XC_8$ . Stanowi to o istotnych zmianach w strukturze elektronowej, jakie może wprowadzić odpowiednia koncentracja domieszki. W całej grupie struktur  $XC_8$  obserwowalny jest przebieg pasm elektronowych przybierający kształt stożka Diraca w punkcie  $K$  poniżej energii Fermiego. Oznacza to, że pomimo zmiany struktury elektronowej, własności elektronowe charakterystyczne dla grafenu, powinny zostać w znacznym stopniu zachowane w tych układach. Na tej podstawie należy stwierdzić, że analiza własności topologicznych tych struktur może doprowadzić do cennych wniosków, tym bardziej biorąc pod uwagę doniesienia teoretyczne ukazujące występowanie nadprzewodnictwa topologicznego w „skreconych” podwójnych warstwach grafenu [154].



Rysunek V.14: Wykresy częściowej gęstości stanów elektronowych ukazujących wpływ poszczególnych orbitali elektronowych atomu domieszki na strukturę elektronową w pobliżu energii Fermiego.

Aby określić wpływ poszczególnych atomów na strukturę elektronową układów, wykreślono funkcję częściowej gęstości stanów elektronowych (ang. *partial density of states*, partial DOS) na rysunku V.14. Wykresy te ukazują, że orbitale 4s (5s) oraz 4p (5p) pierwiastków domieszki mają zdecydowanie większy wkład w stany energetyczne elektronów na poziomie Fermiego, w porównaniu do orbitalu 2p węgla (warstwy grafenu). Oznacza to, że zarówno własności metaliczne, jak i przewidywane własności stanu nadprzewodzącego są w głównej mierze powiązane z występującymi atomami domieszki.

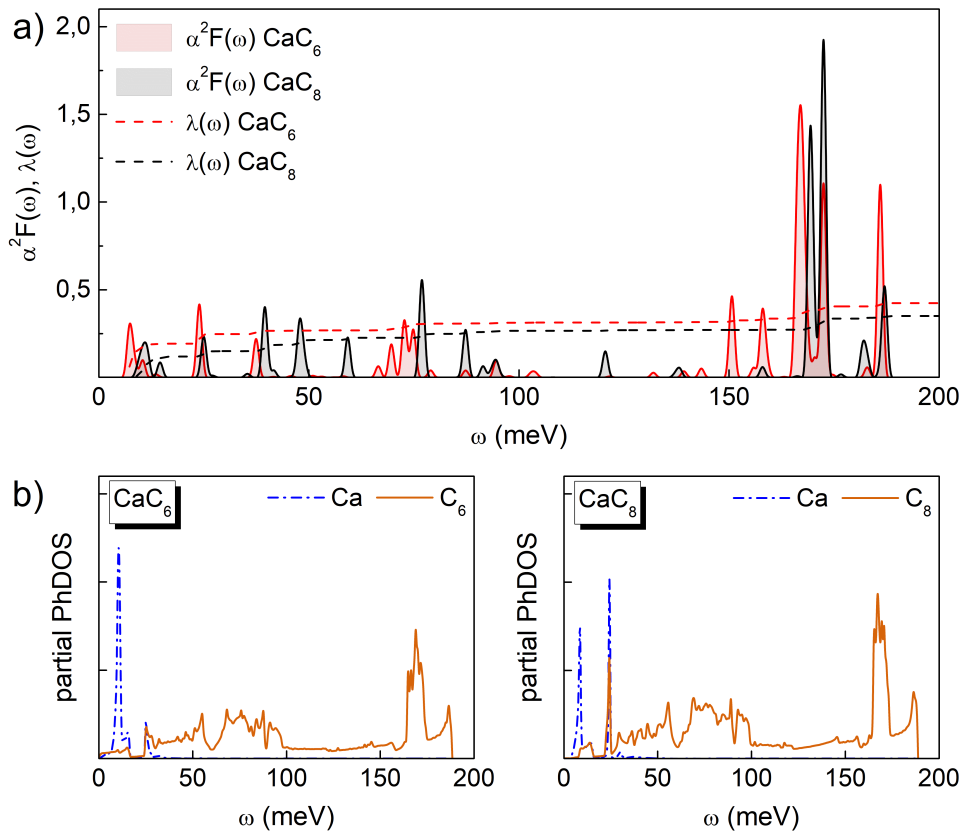


Rysunek V.15: Wykresy struktury pasmowej fononów otrzymanej w kierunku punktów najwyższej symetrii  $\Gamma$ -M-K- $\Gamma$  w pierwszej strefie Brillouina, połączone z przebiegiem funkcji gęstości stanów fononowych, otrzymane dla wszystkich układów  $XC_n$ .

Podobnie jak w przypadku obrazu własności elektronowych, struktura fononowa została obliczona w punktach  $q$  wzdłuż ścieżki:  $\Gamma$ -M-K- $\Gamma$ . Wynikiem są diagramy, zaprezentowane na rysunku V.15. Istotnym wnioskiem tego etapu obliczeń jest możliwość określenia stabilności dynamicznej danego układu. Obecność pasm dyspersyjnych fononów w obszarze negatywnych częstości oznacza, że struktura nie jest w stanie zachować swojego kształtu ze względu na drgania sieci krystalicznej. Brak stanów fononowych w zakresie ujemnych częstości pokazuje, że wszystkie badane układy można pod tym względem uznać za stabilne. Zauważalny jest niemal całkowity brak różnic w przebiegu funkcji gęstości stanów fononowych (PhDOS) układów opartych o ten sam pierwiastek domieszki, z wyłączeniem dwóch przedziałów częstotliwości: od 0 meV do 20 meV oraz od 16 meV do 19 meV. Warty podkreślenia jest skok funkcji PhDOS układów  $CaC_6$  i  $CaC_8$  dla różnych częstości z zakresu do 3 meV. Taki rezultat, obok

zmian w strukturze elektronowej powodowanej występowaniem domieszki wapnia, jest obiecujący w odniesieniu do zwiększenia możliwości indukcji stanu nadprzewodzącego w materiale. Ponadto, pierwiastki występujące w tych samych grupach układu okresowego stwarzają podobny obraz struktury fononowej domieszkowanego grafenu, niezależnie od koncentracji. Jest to podobna sytuacja jak w przypadku układów zbudowanych w oparciu o dwie warstwy grafenu.

Rezultaty ostatniego kroku obliczeń wykorzystujących metody DFT, polegającego na otrzymaniu całego obrazu oddziaływań pomiędzy elektronami i fononami – wykresu funkcji spektralnej, zaprezentowano na rysunku V.16 w części a), tylko dla warstw  $\text{CaC}_6$  i  $\text{CaC}_8$ . Jest to podyktowane faktem niemal całkowitego braku różnic w obrazie oddziaływań elektron-fonon we wszystkich analizowanych strukturach badanych w tej części rozprawy i najbardziej ciekawym przebiegiem funkcji PhDOS otrzymanych dla domieszki wapniem. Niezerowe wartości funkcji spektralnej oznaczają, że wszystkie analizowane układy powinny umożliwić uzyskanie stanu nadprzewodzącego.



Rysunek V.16: Wykreślone krzywe funkcji spektralnej i stałej sprzężenia elektron-fonon (część a)) oraz przebieg wykresu częściowej gęstości stanów fononowych (część b)) dla układów domieszkowanych wapniem będących najbardziej obiecującymi kandydatami do uzyskania indukcji stanu nadprzewodzącego.

Oprócz przebiegu funkcji spektralnej Eliashberga  $\alpha^2 F$  i funkcji stałej sprzężenia elektron-fonon  $\lambda$ , umieszczono także wykresy częściowej gęstości stanów fononowych (partial PhDOS) warstw  $\text{CaC}_6$  i  $\text{CaC}_8$  (część b) rysunku V.16). Takie zestawienie bardzo dobrze obrazuje wpływ atomów wapnia na strukturę fononową grafenu, które przekłada się na wzrost potencjału oddziaływań elektron-fonon w zakresie najmniejszych częstotliwości. Z tego względu domieszka wapniem cechuje

się największym wzrostem funkcji  $\lambda$  spośród wszystkich analizowanych układów. Dla większych częstotliwości (w przedziale od 160 meV do 180 meV) funkcja  $\alpha^2F$  układów  $\text{CaC}_n$  przyjmuje wysokie wartości, które są powiązane z dużą ilością dostępnych stanów fononowych pochodzących od atomów węgla warstwy grafenu.

### Analiza stanu nadprzewodzącego

Otrzymane wartości stałej sprzężenia elektron-fonon zamieszczono w tabeli V.6 wraz ze zlogarytmowaną średnią wartością częstotliwości fononów  $\omega_{ln}$ .

Tabela V.6: Zestawienie wyników otrzymanych podczas obliczeń metodami DFT struktury elektronowo-fononowej układów  $\text{XC}_n$ :  $\lambda$  i  $\omega_{ln}$  (meV) wraz z wartościami temperatur krytycznych oszacowanych formułą Allena-Dynesa.

	$\lambda$	$\omega_{ln}$ (meV)	$T_c$ (K)		$\lambda$	$\omega_{ln}$ (meV)	$T_c$ (K)
$\text{KC}_6$	0,23	33,31	0	$\text{KC}_8$	0,34	11,04	0,17
$\text{CaC}_6$	0,35	39,15	0,81	$\text{CaC}_8$	0,42	27,88	1,86
$\text{RbC}_6$	0,26	32,86	0,04	$\text{RbC}_8$	0,29	19,55	0,08
$\text{SrC}_6$	0,27	46,86	0,08	$\text{SrC}_8$	0,17	54,67	0

Ze względu na niski poziom wartości stałej sprzężenia elektron-fonon wszystkich układów, do określenia temperatur krytycznych posłużono się formułą Allena-Dynesa wykorzystując pseudopotencjał kulombowski o wartości  $\mu^* = 0,1$ . Uzyskane temperatury zaprezentowane zostały w tabeli V.6, wskazują one na możliwość uzyskania stanu nadprzewodzącego w większości analizowanych struktur. Jednakże temperatury mieszczące się w zakresie do 0,2 K należy uznać za statystycznie nieistotne, ze względu na niepewności obliczeniowe związane z wykorzystaną metodą badawczą. Oznacza to, że możliwość przejścia fazowego w stan nadprzewodzący można stwierdzić tylko dla układów  $\text{CaC}_6$  oraz  $\text{CaC}_8$ . Są to struktury, dla których występuje największa wartość energii wiązania, spowodowana najmniejszą odległością domieszki od płaszczyzny grafenu oraz największym potencjałem oddziaływania elektron-fonon. Do podobnych wniosków w układzie  $\text{CaC}_6$  doszła grupa badawcza pod przewodnictwem G. Profety [2], która otrzymała temperaturę krytyczną na poziomie 1,4 K, czyli niewiele mniejszą od uzyskanej w niniejszych badaniach, lecz dla odległości domieszki od płaszczyzny większej o 0,13 Å. Taki związek pomiędzy odległością od warstwy do atomu domieszki oznaczałaby potencjalny wzrost temperatury krytycznej im jest ona mniejsza, co wcześniej wspomniana grupa zaprezentowała na przykładzie związku  $\text{LiC}_6$  ( $T_c = 8,1$  K dla odległości  $d$  równej 1,83 Å). Podobna sytuacja występuje w przypadkach układów poddanych naprężeniom [155].

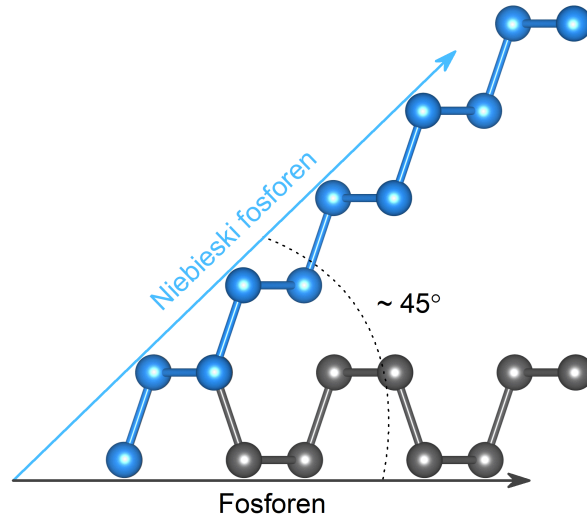
## Rozdział VI

# Właściwości stanu nadprzewodzącego indukującego się w układach warstw fosforenu

### VI.1 Podwójna warstwa fosforenu domieszkowana wapniem $P_8CaP_8$

Prostota wprowadzania zmian strukturalnych w materiałach dwuwymiarowych doprowadziła już w roku, w którym odkryto fosforen, do propozycji istnienia innego wariantu jego struktury. Układ ten nazwano niebieskim fosforenem, w którym rozmieszczenie atomów modelowane jest w oparciu o warstwę czarnego fosforenu [156]. Schemat jego struktury można otrzymać wychodząc od rzutu bocznego pojedynczej, pofałdowanej warstwy fosforenu, w którym jądra atomowe układają się w kształt fali typu *armchair*. Dla fali biegnącej w prawo każda kolejna para atomów, zamiast być umieszczona we wgłębieniu, znajduje się ponad wcześniej ustalonym wierzchołkiem. Kolejne iteracje tego procesu powodują coraz większe oddalenie się atomów układu niebieskiego fosforenu względem jego „płasko leżącego” poprzednika. Warstwa nowej struktury odchyła się pod kątem około  $45^\circ$  względem płaszczyzny czarnego fosforenu, tak jak przedstawia to schemat zaprezentowany na rysunku VI.1.

Niebieski fosforen cechuje się bardzo podobnymi własnościami elektrycznymi, termicznymi i mechanicznymi jak swój prekursor, które można zmieniać przy wykorzystaniu naprężeń i domieszkowaniu, z pewnymi różnicami. Płaszczyzna jego warstwy posiada dużą stabilność strukturalną, ze względu na wysoką wartość energii wiązania atomów (5,19 eV na każdy atom), nieznacznie mniejszą od czarnego fosforenu. Z drugiej strony, układy kilku warstw niebieskiego fosforenu, powinny być zdecydowanie prostsze do wytworzenia, dzięki słabym wiązaniom atomowym pomiędzy nimi (6 meV na atom) [157]. Jednakże pojedyncza warstwa niebieskiego fosforenu boryka się z problemem skośnej przerwy energetycznej o szerokości 2 eV, której wartość maleje wraz ze wzrostem ilości warstw [156]. Uwodornienie niebieskiego fosforenu doprowadza do zaniku przerwy energetycznej w następstwie czego staje się on półmetalem z węzłem Diraca w punkcie  $K$  [158]. Proces ten zwiększa także jego odporność na warunki atmosferyczne. Kolejnymi sposobami zmiany przerwy energetycznej w bardzo szerokim zakresie [159] są: umieszczenie układu w zewnętrznym polu elektrycznym [160] lub poddanie próbki naprężeniom wewnątrzpłaszczyznowym [161]. Obok bardzo pożądaných własności elektrycznych,



Rysunek VI.1: Schemat ułożenia atomów niebieskiego fosforenu (kolor niebieski) przyrównany do płaszczyzny czarnego fosforenu (kolor czarny) w rzucie bocznym.

termicznych i mechanicznych niebieskiego fosforenu, niektóre układy zbudowane na bazie jego płaszczyzn są także potencjalnymi nadprzewodnikami.

Pierwszy artykuł traktujący o możliwej indukcji stanu nadprzewodzącego w niebieskim fosforenie został opublikowany w 2016 roku [162]. Autorzy tej pracy przeanalizowali podwójne warstwy domieszkowane pierwiastkami grupy I i II, w trzech wariantach układów, gdzie atom domieszki znajduje się pomiędzy dwiema płaszczyznami fosforenu, w stosunku P:X równym 4:1 (gdzie X jest pierwiastkiem: Li, Na lub Mg). Dwa pierwsze warianty tworzone są przez płaszczyzny, gdy te są położone dokładnie jedna nad drugą (A-X-A) lub jako ich symetryczne odbicie względem płaszczyzny domieszkowania (A-X-B). Trzeci wariant polega na podobnym ułożeniu płaszczyzn jak w schemacie A-X-B, z jedną warstwą odpowiednio przesuniętą (A-X-C). Wyniki energii wewnętrznej wykazują brak stabilności w każdym przypadku struktury o schemacie A-X-A, co jest sprzeczne z wynikami innej grupy badawczej z 2015 roku, ukazującej minimalizację energii wewnętrznej właśnie dla tego schematu ułożenia [163]. Autorzy badania z 2016 roku przeprowadzili obliczenia struktury elektronowej i fononowej dla układów zbudowanych w schemacie A-X-B zważywszy na znacznie mniejsze energie wewnętrzne względem schematu A-X-C. Podsumowując wyniki można wywnioskować, iż naukowcy przewidują dla niego skończoną przerwę energetyczną (niestety nie precyzując jej szerokości) oraz zwiększenie gęstości stanów fononowych dla niskich częstości, w przypadku każdego pierwiastka domieszki, co prowadzi do indukcji stanu nadprzewodzącego o temperaturach krytycznych rzędu 20 K ( $T_c^{Li} = 20,4$  K,  $T_c^{Na} = 20,1$  K,  $T_c^{Mg} = 14,4$  K, dla  $\lambda^{Li} = 1,2$ ,  $\lambda^{Na} = 1,1$ ,  $\lambda^{Mg} = 0,8$ ).

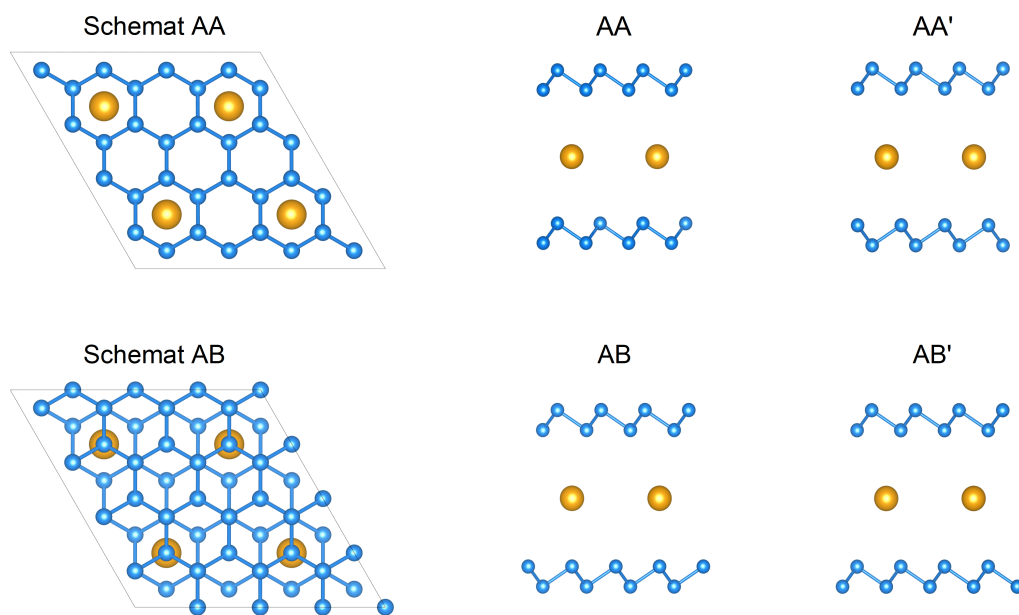
Niestety, ze względu na wysoki poziom trudności, który wiąże się z przeprowadzeniem eksperymentu potwierdzającego indukcję stanu nadprzewodzącego, występowanie przejścia fazowego nie zostało dotąd potwierdzone w żadnym przypadku układu warstw fosforu.

Wyniki poprzednich badań nad warstwami domieszkowanego grafenu ukazały, że największą szansę na indukcję stanu nadprzewodzącego mają układy z atomami wapnia w strukturze. W związku z powyższym w niniejszych badaniach przeanalizowano dwuwymiarowe struktury, w których głównym budulcem nie będzie węgiel, lecz inny pierwiastek. Cięższy sąsiad w układzie okresowym pierwiastków – fosfor także realizuje się pod dwuwymiarową postacią. Niebieski fosforen cechuje się lepszą wytrzymałością na warunki atmosferyczne w porównaniu do swojej



pierwotnie odkrytej postaci warstw czarnego fosforu i dzieli wiele własności z grafenem. Istotny jest fakt, że niebieski fosforen posiada przerwę energetyczną o szerokości zależnej od ilości warstw, warunków zewnętrznych oraz domieszki. Ostatni sposób modulacji jest w przypadku fosforu bardzo pożądany, ze względu na pozytywny wpływ na odporność na warunki atmosferyczne oraz teoretyczną możliwość indukcji stanu nadprzewodzącego. Oprócz zwiększenia potencjału oddziaływań elektron-fonon układów zbudowanych na bazie niebieskiego fosforenu – głównego celu badań w ostatniej części niniejszej rozprawy doktorskiej, postanowiono także uzyskać struktury, w których nie występuje skośna przerwa energetyczna, która jest kolejną przeszkodą w potencjalnych zastosowaniach warstw fosforu.

Kierując się rezultatami temperatur przejścia warstw grafenowych można dojść do wniosku, że największy potencjał do zwiększenia siły oddziaływań pomiędzy elektronami i fononami posiadają układy wytworzone w schemacie podwójnych płaszczyzn z atomami domieszki wapnia pomiędzy nimi. Ostatnia część cyklu badań do niniejszej rozprawy doktorskiej polegała na numerycznej analizie podwójnej warstwy niebieskiego fosforenu o wzorze sumarycznym  $P_8CaP_8$ . Ze względu na większą ilość stopni swobody pojedynczej warstwy niebieskiego fosforenu w porównaniu do struktury grafenu, przebadano kilka różnych konfiguracji ułożenia atomów w komórce elementarnej. Pomimo analizy wpływu tylko jednego pierwiastka domieszki na warstwy niebieskiego fosforenu uzyskano aż cztery możliwe schematy, które można prześledzić na rysunku VI.2.

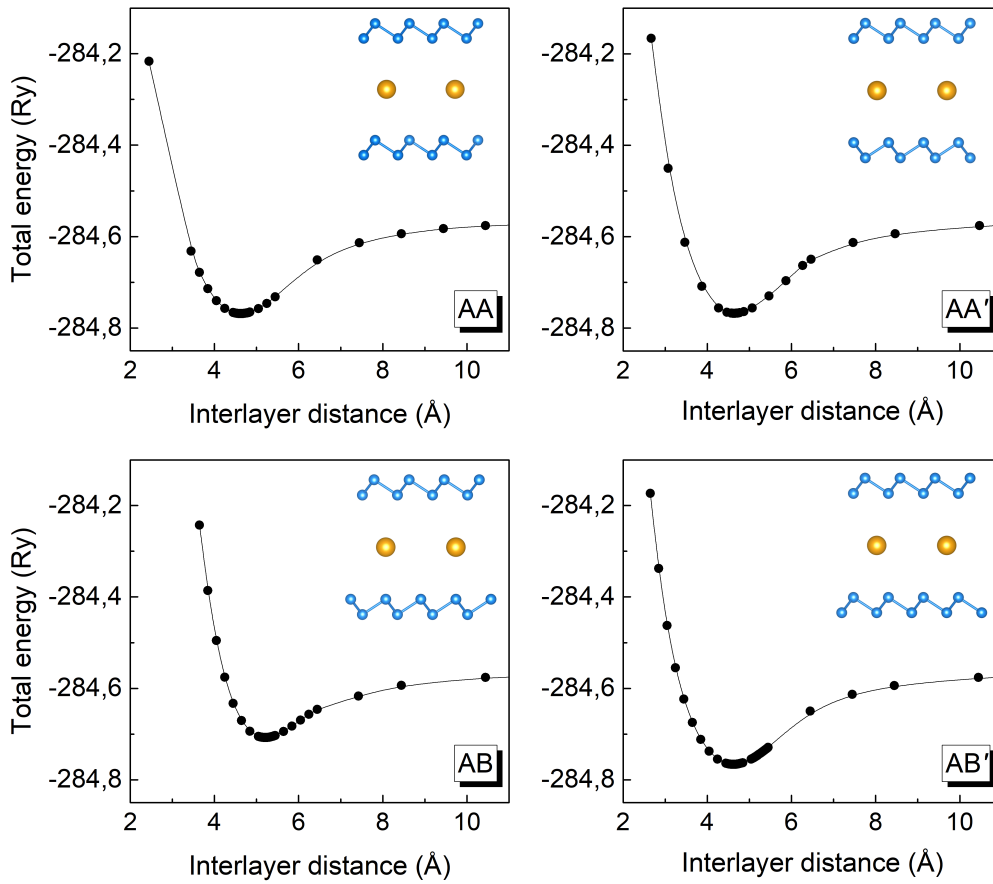


Rysunek VI.2: Schematy wszystkich analizowanych struktur domieszkowanych wapniem, podwójnych warstw niebieskiego fosforenu ukazane w rzucie od góry oraz rzucie bocznym.

Obliczenia numeryczne przeprowadzono przy użyciu przybliżenia uogólnionego gradientu metody PBE z pseudopotencjałem fal płaskich, wzmocnionych funkcją projekcyjną. Optymalna kinetyczna energia odcięcia funkcji falowej wyniosła 60 Ry z czterokrotnie większą wartością dla energii kinetycznej potencjału gęstości ładunku. Pierwsza strefa Brillouina jest odwziedlona przy wykorzystaniu siatki punktów  $k$  o wymiarze  $12 \times 12 \times 1$  w schemacie Monkhorsta-Packa. Komórka elementarna zawiera 17 atomów, rozłożonych na dwie warstwy niebieskiego fosforenu po 8 atomów z jednym atomem wapnia pomiędzy nimi. Aby uniknąć wpływu funkcji falo-

wych powtarzających się komórek w kierunku prostopadłym do płaszczyzn, założono wektor translacji w tym kierunku o długości 20 Å, podobnie jak w poprzednich badaniach. Relaksacja struktury została dokonana przy użyciu quasi-Newtonowskiej metody BFGS przy warunku maksymalnej siły występującej na każdy atom o wartości 0,01 eV/Å. Pasma dyspersji fononów uzyskano przy pomocy perturbacyjnej teorii funkcjonału gęstości z siatką punktów  $q\ 3\times 3\times 1$  na drodze  $\Gamma$ -K.

Numeryczna minimalizacja sił działających na każdy atom, w przypadku pojedynczej płaszczyzny niebieskiego fosforenu, pozwoliła określić stałą sieci, która wyniosła 3,28 Å. Ciągłe dla pojedynczej płaszczyzny, obliczenia wykazały istnienie skośnej przerwy energetycznej o szerokości 2 eV. Wyniki te są zgodne z wnioskami wyciągniętymi z badań przeprowadzonych przez inne grupy badawcze [164, 165, 166, 167]. Tak zrelaksowana płaszczyzna posłużyła (przy pomocy translacji i rotacji) do stworzenia podwójnej warstwy niebieskiego fosforenu z wtrąceniem pierwiastka wapnia, w konfiguracjach: AA, AA', AB oraz AB'. Schematy utworzonych układów można prześledzić na rysunku VI.3, wraz z odpowiadającymi im krzywymi energii całkowitych w zależności od odległości pomiędzy warstwami.



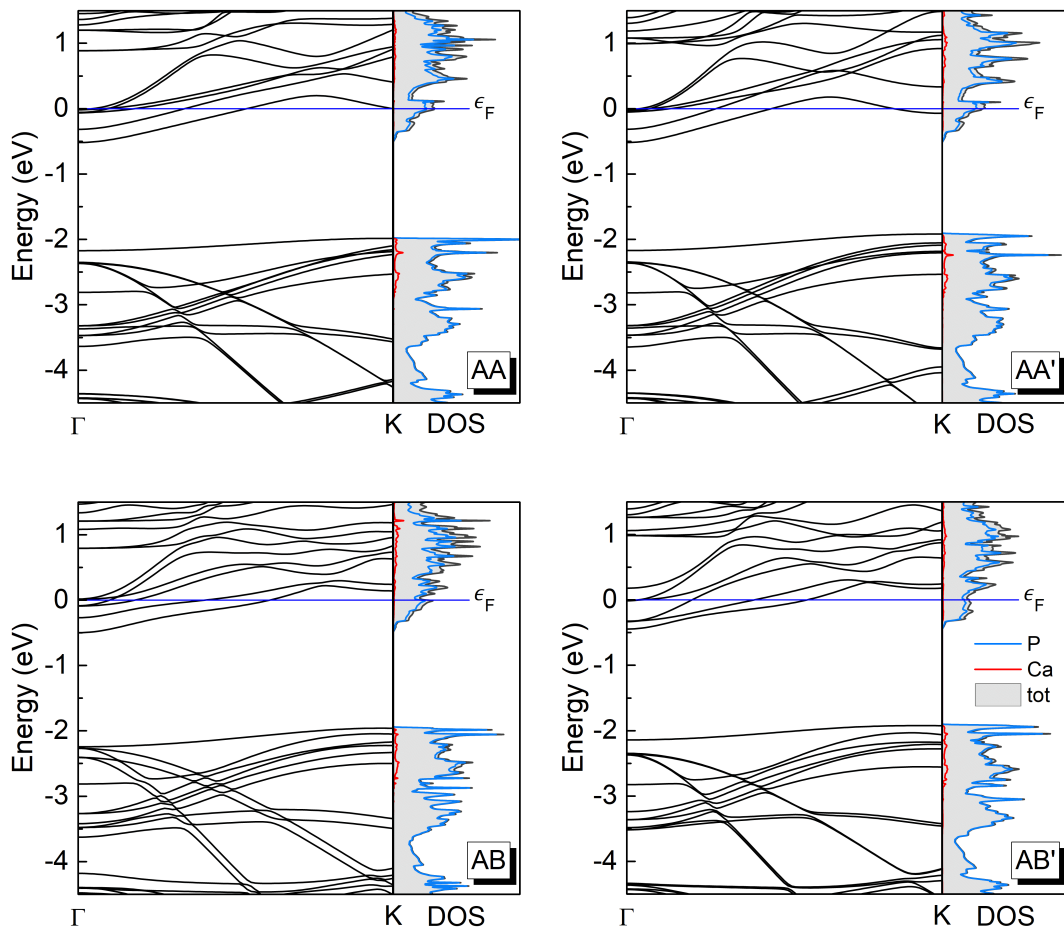
Rysunek VI.3: Wyniki energii całkowitych układu dwóch warstw niebieskiego fosforenu w czterech schematach konfiguracji, w zależności od odległości pomiędzy warstwami. Rzut boczny schematu struktury, do którego wyniki się odnoszą, zaprezentowany jest powyżej danej krzywej.

Z powyższego rysunku można odczytać, że najmniejsza energia całkowita jest niewiele niższa od

wartości  $-284,7$  Ry i prawie wcale się nie różni pomiędzy układami, odmiennie niż w przypadku odległości międzypłaszczyznowych, dla których występuje minimum energii. Wartości odległości wynoszą odpowiednio:  $4,58$  Å,  $4,68$  Å,  $5,18$  Å i  $4,60$  Å dla konfiguracji: AA, AA', AB oraz AB'. Taka rozbieżność wyników oznacza, że schemat ułożenia warstw może mieć decydujący wpływ na stabilność struktury w przypadku wprowadzenia atomów wapnia pomiędzy dwie płaszczyzny niebieskiego fosforenu.

### Struktura elektronowo-fononowa

Minimalizacja energii pozwoliła wyznaczyć optymalne lokalizacje wszystkich atomów w komórce elementarnej, co jest wymogiem obliczeń struktury elektronowej. Jej obraz w postaci pasm dyspersyjnych elektronów oraz funkcji DOS ukazany jest na rysunku VI.4.

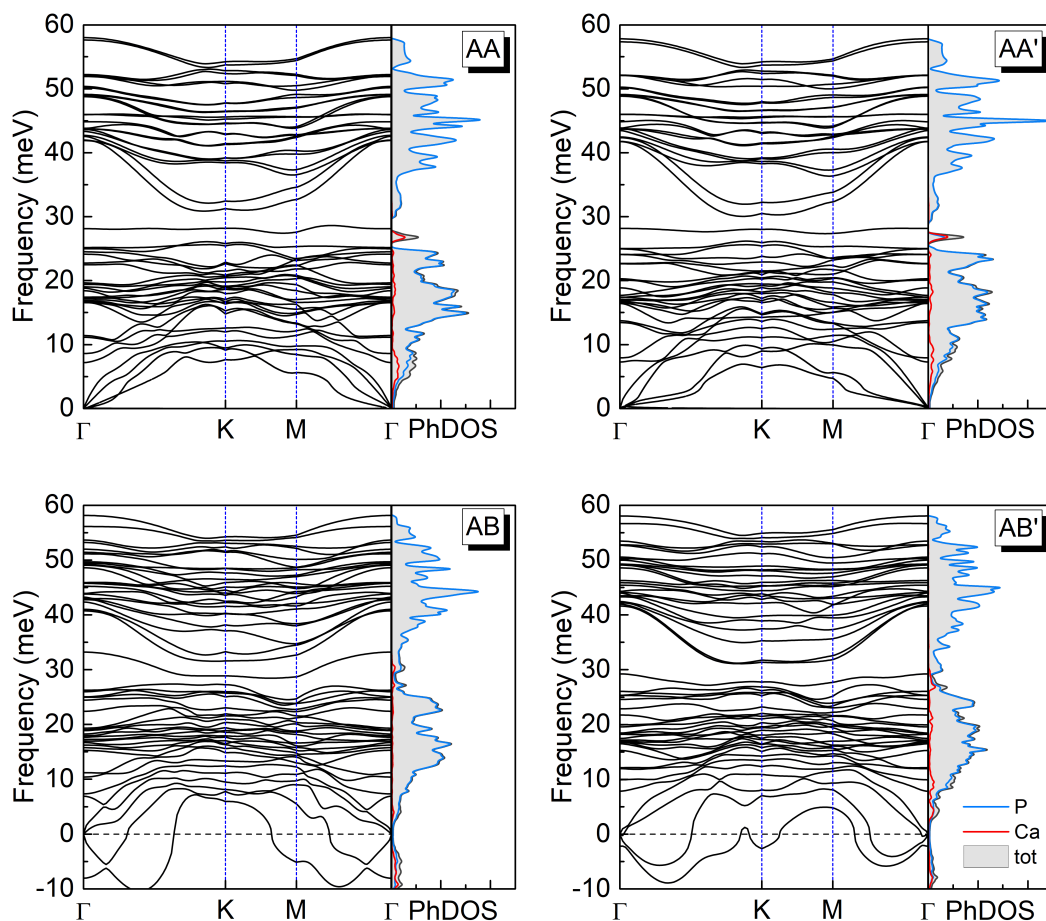


Rysunek VI.4: Diagramy struktury elektronowej badanych warstw  $P_8CaP_8$  w czterech konfiguracjach ułożeń atomów. Na wykresie elektronowej gęstości stanów widoczny jest także przebieg funkcji DOS ukazujących wpływ poszczególnych pierwiastków na ilość dostępnych stanów elektronowych. Relacje dyspersji elektronów są wykreślone wzdłuż kierunku  $\Gamma$ -K punktów krytycznych, w obszarze którym występuje skośna przerwa energetyczna.

Pojedyncza warstwa niebieskiego fosforenu, bez defektów sieci (w tym domieszki) jest półprzewodnikiem ze skośną przerwą energetyczną o szerokości 2 eV. Wyniki ukazane na diagramach

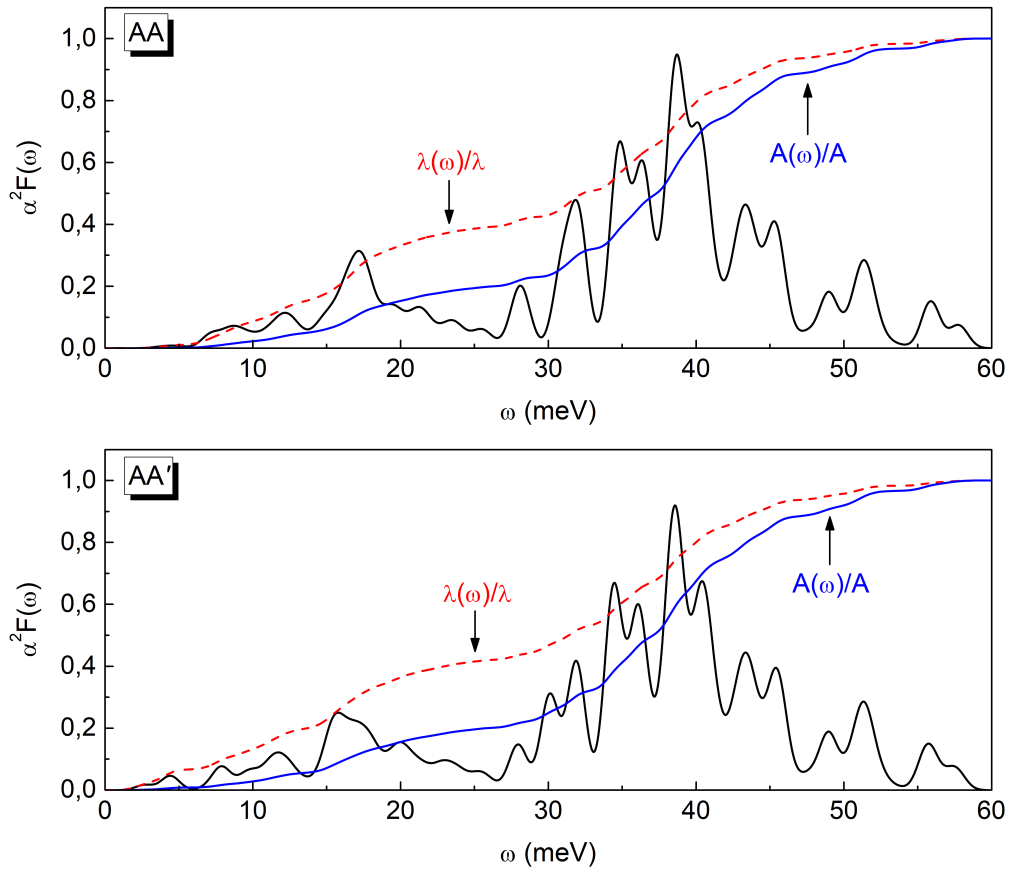
struktury elektronowej pokazują, że owa przerwa w badanych układach także występuje, lecz jest przesunięta w niższy zakres energii względem poziomu Fermiego. Wiąże się to z występowaniem niezerowej ilości dostępnych stanów elektronowych na powierzchni Fermiego co sprawia, że wszystkie układy są przewodnikami. Pasma dyspersji elektronów przybierają zbliżony kształt we wszystkich konfiguracjach struktur, wiodąc do bardzo podobnych przebiegów funkcji DOS pomiędzy nimi. Warto podkreślić fakt występowania rozszczepienia się pasm w obrazie struktury elektronowej w układzie o konfiguracji AB (oraz w mniejszym stopniu w konfiguracji AB'), charakterystycznego dla układów warstwowych z dużą odległością międzypłaszczyznową. Aby upewnić się jakie znaczenie obok przesunięcia energii Fermiego ma domieszka wapnia, przeprowadzono obliczenia częściowej gęstości elektronowej obu pierwiastków występujących w strukturach. Można zauważyć, że pierwiastek wapnia ma znikomy wpływ na zwiększenie ilości dostępnych stanów elektronowych na powierzchni Fermiego. Niewielki wzrost funkcji DOS występuje w przedziale od -2 eV do -3 eV (dokładnie poniżej pasma wzbronionego) oraz powyżej energii Fermiego.

Struktura fononowa reprezentowana funkcją fononowej gęstości stanów i diagramem relacji dyspersji fononów sporządzona dla kierunku  $\Gamma$ -K-M- $\Gamma$  w pierwszej strefie Brillouina ukazana jest na rysunku VI.5.



Rysunek VI.5: Diagram pasm dyspersji fononów wykreślonych w kierunku  $\Gamma$ -K-M- $\Gamma$ , ukazany wraz z wykresami całkowitej i częściowej gęstości stanów fononowych, reprezentuje obraz struktury fononowej układu  $P_8CaP_8$  w czterech badanych konfiguracjach.

Stabilność układu atomowego jest wynikiem odpowiedniego rozkładu fononów w przestrzeni pędów. Rezultat ukazujący niefizyczne wyniki oznacza brak stabilności struktury, w której występują drgania sieci krystalicznej. Z takim stanem mamy do czynienia w przypadku struktur zbudowanych w konfiguracji AB oraz AB'. Układy te cechują silnie zdeformowane krzywe dyspersyjne w regionie częstości poniżej zera. Oznacza to, że program obliczeniowy nie mógł doprowadzić ich częstości do wartości rzeczywistych\*, powodując występowanie niefizycznych wyników pomimo ustalonej wysokiej precyzji obliczeń. Poprzednia część badania pokazała brak nakładania się pasm elektronowych w układach w konfiguracjach AB i AB'. Mając to na względzie można stwierdzić, że te warstwy niebieskiego fosforenu nie mogłyby zachować swojej postaci pod wpływem drgań atomów sieci. Z drugiej strony, konfiguracje AA i AA' zapewniają koherentny obraz pasmowej struktury elektronowej i stabilność dynamiczną ukazaną na obrazie struktury fononowej. Analizując wykres funkcji częściowej gęstości fononowej można zauważyć, że w ich przypadku wpływ domieszki wapniowej istnieje w zakresie niskich częstości (do 20 meV) z pikami funkcji dla częstości poniżej 30 meV. Jest to dobra perspektywa, biorąc pod uwagę możliwość zwiększenia siły oddziaływań elektron-fonon.



Rysunek VI.6: Funkcja spektralna Eliashberga wykreślona dla układów zbudowanych w schemacie AA i AA' wraz z krzywymi zrenormalizowanego współczynnika sprzężenia elektron-fonon  $\lambda(\omega)/\lambda$  oraz zrenormalizowanego pola pod krzywą  $\alpha^2 F$  ( $A(\omega)/A$ ).

\*Obliczenia dokonywane są na płaszczyźnie zespolonej. Gdy część urojona nie zostanie zredukowana w procesie obliczeniowym, doprowadzi to do negatywnych wartości częstości pasm dyspersji fononów [168].

Ze względu na niestabilność struktur utworzonych w schematach AB i AB', uznano dalsze obliczenia z nimi związane oraz ich analizę za bezcelowe, zatem w dalszej części rozprawy zostały one pominięte. Funkcje  $\alpha^2 F(\omega)$  otrzymane dla pozostałych, stabilnych układów w konfiguracji AA i AA', zaprezentowane są na rysunku VI.6. Obok funkcji spektralnej  $\alpha^2 F(\omega)$  na rysunku VI.6 wykreślono przebieg zależności zredukowanej stałej sprzężenia elektron-fonon  $\lambda(\omega)/\lambda$  przy wartościach  $\lambda$  równych: 0,759 dla układu w schemacie AA oraz 0,798 dla układu w konfiguracji AA'. W ten sposób można prześledzić, dla których częstości wzrost funkcji  $\lambda$  jest największy. Już na pierwszy rzut oka widać, że dla obu analizowanych struktur ten przyrost jest podobny z niewielkim wypłaszczeniem w obszarze częstotliwości bliskich 25 meV. Taki trend oznacza, że w niemal całym zakresie energii fononów ich wpływ na możliwość tworzenia par Coopera jest podobny. Warto zaznaczyć, że otrzymane wartości stałej sprzężenia leżą zdecydowanie poniżej umownej granicy ( $\lambda \approx 1$ ) oddziaływań określanych mianem silnie parujących. Wpływ domieszki wapnia na strukturę fononową występuje nieco poniżej 30 meV w każdym przypadku oraz w niewielkim stopniu w obszarze najmniejszych częstości, do 5 meV. Nieduże różnice w przebiegu obu funkcji spektralnych  $\alpha^2 F(\omega)$  ukazują, w jakim stopniu konfiguracja ułożeń atomów będzie ingerowała w strukturę elektronowo-fononową. Ogólny kształt funkcji spektralnej jest podobny dla obu układów. Przebieg znormalizowanego pola pod krzywą funkcji spektralnej  $A(\omega)/A$  odzwierciedla sumaryczny wpływ fononów o danej częstotliwości na strukturę elektronowo-fononową systemu.

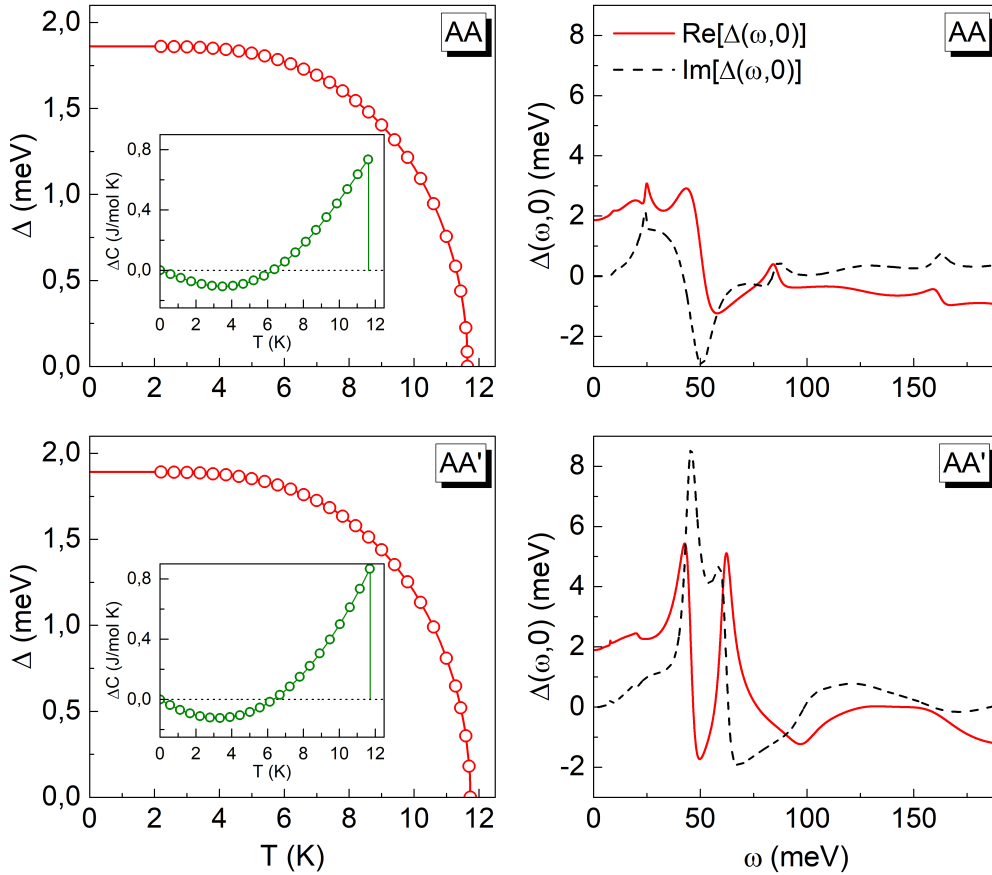
## Analiza stanu nadprzewodzącego

Wartości stałej sprzężenia  $\lambda$  są mniejsze od 1 w stabilnych układach, z tego względu zrezygnowano z obliczeń numerycznych większości własności termodynamicznych stanu nadprzewodzącego na rzecz tych, które w warunkach laboratoryjnych są najprostsze do eksperymentalnego potwierdzenia. Wykorzystano do tego formalizm równań Eliashberga przyjmując wartość pseudopotencjału kulombowskiego  $\mu^*$  na poziomie 0,15. Wykresy rzeczywistej funkcji parametru porządku zależnej od temperatury można prześledzić na rysunku VI.7, wartości tej funkcji pokazują, że temperatura krytyczna wynosi odpowiednio 11,63 K oraz 11,74 K dla układów w konfiguracji AA i AA'. Z tych samych wykresów można wyczytać także wartości  $\Delta(0)$  potrzebne do określenia stałej  $R_\Delta$ . Aby opisać stabilność termodynamiczną stanu nadprzewodzącego, wykreślono w drugiej części rysunku przebieg części rzeczywistej i urojonej funkcji parametru porządku w zależności od częstości Matsubary, dla najniższej, stabilnej numerycznie temperatury. Zerowe wartości części urojonej dla częstości w pobliżu zera wskazują na stabilność stanu nadprzewodzącego. Na wykresach funkcji nadprzewodzącej przerwy energetycznej umieszczono także wykresy funkcji różnicy ciepła właściwego ( $\Delta C$ ) w temperaturze przejścia, której skok jest podobny dla obu struktur. Wszystkie istotne wielkości opisujące własności termodynamiczne stanu nadprzewodzącego zebrano w tabeli VI.1

Tabela VI.1: Uzyskane wyniki parametrów termodynamicznych stanu nadprzewodzącego: temperatury krytycznej ( $T_c$ ), szerokości przerwy energetycznej ( $\Delta(0)$ ), stałej  $R_\Delta$  oraz  $R_C$  i wartości skoku ciepła właściwego do ciepła w stanie normalnym ( $\Delta C/C^N$ ).

Układ	$\lambda$	$T_c$ (K)	$\Delta(0)$ (meV)	$R_\Delta$	$R_C$	$\Delta C/C^N$
AA	0,759	11,63	1,86	3,71	0.74	1.61
AA'	0,798	11,74	1,89	3,72	0.87	1.81

Współczynnik  $R_{\Delta}$  wyznaczony w teorii BCS jest równy 3,53 dla układów nie posiadających silnych oddziaływań sprzężeniowych, o konwencjonalnym mechanizmie parowania. Jego wartość otrzymana dla analizowanych układów nie odbiega znacząco od przewidywanej. Wysokość skoku ciepła właściwego może być wykorzystana do wyznaczenia drugiego współczynnika teorii BCS:  $R_C$ , którego przewidywana wielkość wynosi 1,43. Na tym polu, otrzymane wyniki znacząco odbiegają od przewidywań teorii BCS, w szczególności dla układu w schemacie AA'.



Rysunek VI.7: Zestawienie wykresów funkcji termodynamicznych otrzymanych dla stabilnych (w schemacie AA oraz AA') układów domieszkowanej podwójnej warstwy niebieskiego fosforenu.

Aby oszacować zasadność potrzeby wykorzystania formalizmu równań Eliashberga dla badanych struktur, obliczono temperaturę krytyczną także przy pomocy formuły Allena-Dynesa. Wartość  $T_c$  w tym przypadku wynosi odpowiednio 8,37 K i 8,59 K dla konfiguracji AA i AA'. Oznacza to, że uproszczone podejście zdecydowanie zaniża wartość temperatury przejścia w układach podwójnej warstwy niebieskiego fosforenu domieszkowanej wapniem. Biorąc pod uwagę podobnego typu systemy dwuwarstwowe oraz poprzednie doniesienia odnośnie niebieskiego fosforenu, można postawić pytanie, dlaczego temperatura przejścia analizowanych układów jest taka wysoka. Jedną z przyczyn może być wysoka gęstość dostępnych stanów elektronowych na powierzchni Fermiego ( $N(\epsilon_F) = 4,77$  dla AA oraz  $N(\epsilon_F) = 4,86$  dla AA'), ponadto całka z funkcji spektralnej (funkcja  $A(\omega)$ ), odzwierciedlająca ilość oddziaływań elektron-fonon w układzie, sięga stosunkowo wysokich wartości ( $A = 11,217$  dla AA oraz 11,224 dla AA').

# Rozdział VII

## Podsumowanie wyników badań

Cel pracy został w pełni osiągnięty – określono możliwość zwiększenia potencjału oddziaływań elektron-fonon poprzez odpowiednią manipulację i domieszkowanie układów warstw grafenu oraz niebieskiego fosforenu. Duża część badanych struktur przejawia cechę przejścia fazowego w stan nadprzewodzący. We wszystkich układach zauważalny jest wzrost gęstości stanów elektronowych przy wprowadzeniu pierwiastka z I lub II grupy układu okresowego w pobliżu pojedynczej warstwy lub pomiędzy dwie płaszczyzny węgla lub fosforu. Według teorii BCS jednym z najważniejszych czynników pozwalających wzmocnić własności termodynamiczne stanu nadprzewodzącego, w tym temperatury przejścia, jest jak największa ilość dostępnych stanów elektronowych na powierzchni Fermiego, co z pewnością miało miejsce w każdym analizowanym przypadku. Głównym powodem występowania niezerowych wartości funkcji DOS jest przesunięcie obrazu struktury elektronowej względem energii Fermiego, dzięki czemu większość własności elektrycznych powinna zostać zachowana w badanych układach, względem ich jednowarstwowych pierwowzorów. Jak wynika z przebiegu funkcji częściowej gęstości stanów elektronowych, atomy pierwiastka domieszki mogą mieć wpływ na zwiększenie się ilości dostępnych stanów elektronowych na powierzchni Fermiego. Wyniki funkcji PhDOS oraz częściowej gęstości stanów fononowych każdorazowo ukazują wzrost ilości dostępnych stanów, dzięki występowaniu atomów pierwiastka grupy I lub II, które ze względu na większą masę, wprowadzają wiele dostępnych stanów fononowych o niskich częstościach. Ma to bardzo duże znaczenie biorąc pod uwagę fakt, że to właśnie w tym zakresie częstości oddziaływania elektron-fonon wpływają najbardziej na wartość stałej sprzężenia  $\lambda$ .

### Układy podwójnej warstwy grafenu ( $C_6XC_6$ )

Już w początkowej fazie obliczeń, podczas relaksacji struktur, uzyskano rezultat braku stabilności geometrycznej układów w konfiguracji AB, co spowodowało zaprzestanie dalszej ich analizy. Stabilne struktury w układach AA posiadają swoje minima energetyczne dla odległości międzypłaszczyznowych równych odpowiednio: 5,08 Å, 4,46 Å, 5,61 Å oraz 4,81 Å, dla domieszki pierwiastkiem: K, Ca, Rb oraz Sr. Wielkości te są zgodne z trendem wartości promienia atomu pierwiastka pomiędzy płaszczyznami. Przebieg funkcji gęstości elektronowej wykazał znaczące przesunięcie pasm dyspersji elektronów każdego układu względem pojedynczej warstwy grafenu. Oznacza to pojawienie się dostępnych stanów elektronowych na poziomie Fermiego, a zatem wszystkie struktury są przewodnikami elektrycznymi. Funkcje spektralne będące obrazem całej struktury elektronowo-fononowej układów, ukazują ich stabilność dynamiczną ze względu na brak oddziaływań w regionie ujemnych częstości. Ponadto, funkcje te ukazują wpływ atomu domieszki na oddziaływania wewnątrz każdego układu w zakresie najniższych częstości. Wyjątkowym wydaje się być układ  $C_6CaC_6$ , dla którego obserwowalny jest znaczący wpływ domieszki w bardzo szerokim zakresie częstości niskich (do 40 meV) oraz wysokich (od



165 meV). Dla tego układu występuje także największa wartość stałej sprzężenia  $\lambda = 1,16$ .

Do wyznaczenia temperatury krytycznej układów podwójnej warstwy węglowej został zastosowany formalizm równań Eliashberga, dla wartości pseudopotencjału kulombowskiego  $\mu^* = 0,15$ . Pozwoliło to ustalić podstawowe parametry termodynamiczne stanu nadprzewodzącego. Wyniki obliczeń wskazują na prawdopodobne występowanie stanu nadprzewodzącego we wszystkich badanych układach podwójnej warstwy grafenu w konfiguracji AA:  $C_6KC_6$ ,  $C_6CaC_6$ ,  $C_6RbC_6$  i  $C_6SrC_6$ , o temperaturach krytycznych odpowiednio: 8,67 K, 14,56 K, 5,47 K, 8,74 K. Te wartości pokazują jak bardzo schemat ułożenia atomów oraz pierwiastek domieszki mogą wpłynąć na możliwość indukcji stanu nadprzewodzącego. Przebiegi części urojonych funkcji parametru porządku dla temperatury bliskiej zera bezwzględnej potwierdzają stabilność stanu nadprzewodzącego. Wyznaczone wartości parametrów  $R_\Delta$ ,  $R_C$  i  $R_H$  znacząco przekraczają przewidywania teorii BCS. Okazuje się, że układ z domieszką wapnia, posiadający najlepsze własności termodynamiczne spośród reszty warstw, cechuje się najmniejszym osłabianiem fluksonów. Obliczenia numeryczne z poprawkami wierzchołkowymi, których wykorzystanie zasugerowała wartość współczynnika  $\lambda\omega_D/\epsilon_F$ , pokazują niewielką różnicę względem temperatur przejścia uzyskanych standardową metodą Eliashberga, nieznacznie je pomniejszając. Układ domieszkowany atomami rubidu, jako jedyny, posiada zwiększoną temperaturę krytyczną w ujęciu poprawek wierzchołkowych. Należy więc stwierdzić, że poprawki wierzchołkowe pierwszego rzędu nie mają większego znaczenia podczas analizy własności termodynamicznych stanu nadprzewodzącego układów podwójnej warstwy grafenu.

### Pojedyncza warstwa grafenu z różną koncentracją domieszki ( $XC_6$ oraz $XC_8$ )

Relaksacja geometrii układów  $XC_6$  wykazała wzrost stałej sieci  $a$  komórki elementarnej względem czystego grafenu o podobną wartość we wszystkich strukturach, podczas gdy odległość  $d$  atomu domieszki od płaszczyzny przybrała wartości proporcjonalnie do jego promienia atomowego. Związki z grupy  $XC_8$  przybierają podobny trend odległości  $d$  z nieznaczną rozbieżnością stałej sieci  $a$ . Określone energie wiązania dają informacje o termodynamicznej stabilności układów, przy czym analogiczne domieszki grupy  $XC_8$  wykazują wyższe jej wartości. Diagram struktury elektronowej pozwala potwierdzić wpływ wtrąconego pierwiastka na zmianę właściwości elektrycznych na przewodzące. Dzieje się to dzięki przesunięciu pasm przewodzenia w rejon niższych energii, zwiększając ilość dostępnych stanów elektronowych na powierzchni Fermiego. Warto podkreślić, że grupa  $XC_8$  osiąga większą gęstość stanów elektronowych  $N(\epsilon_F)$  od  $XC_6$  dla każdego pierwiastka domieszki, co powinno się przełożyć na ich lepsze własności termodynamiczne stanu nadprzewodzącego. Z diagramu relacji dyspersji fononów, wyznaczonej w kierunku  $\Gamma-K-M-\Gamma$ , można odczytać niewielki wpływ pierwiastka domieszki w przebieg krzywej PhDOS, niemniej gęstość stanów fononowych jest różna pomiędzy grupami, ponownie z większymi wartościami w układach  $XC_8$ .

Pomimo obiecujących wyników struktury elektronowo-fononowej, tylko warstwy domieszkowane wapniem można zaliczyć do potencjalnych nadprzewodników. Najwyższe wartości stałej sprzężenia elektron-fonon dla tych warstw wynoszą  $\lambda^{CaC_6} = 0,35$  oraz  $\lambda^{CaC_8} = 0,42$ . Ze względu na niski potencjał oddziaływań elektron-fonon, temperatury krytyczne wyznaczone przy pomocy formuły Allena-Dynesa dla  $\mu^* = 0,1$ . Wynoszą one dla układów o większym zagęszczeniu ( $XC_6$ ): 0 K, 0,81 K, 0,04 K i 0,08 K oraz dla układów o większej komórce elementarnej ( $XC_8$ ): 0,17 K, 1,86 K, 0,08 K, 0 K, dla pierwiastka domieszki odpowiednio: potasu, wapnia, rubidu i strontu. Ze względu na bardzo niskie wartości, mieszczące się w granicy niepewności metody obliczeniowej, należy stwierdzić, że jedynie układy  $CaC_6$  i  $CaC_8$  mogą dokonać przejścia fazowego do stanu nadprzewodzącego.

## Podwójna warstwa fosforenu domieszkowana atomami wapnia ( $P_8CaP_8$ )

Numeryczna relaksacja układów dwóch warstw niebieskiego fosforenu z wtrąceniem atomu wapnia w konfiguracjach odpowiednio: AA, AA', AB i AB' wykazała statyczną stabilność struktur z odległością międzypłaszczyznową  $d$  równą 4,58 Å, 4,68 Å, 5,18 Å oraz 4,60 Å. Diagramy struktury elektronowej ukazały szeroką przerwę energetyczną poniżej energii Fermiego, podczas gdy na jej poziomie występuje wysoka gęstość stanów elektronowych. Oznacza to, że wszystkie układy są przewodnikami elektrycznymi. Przerwa występująca w pojedynczej warstwie niebieskiego fosforenu, sprawia, że jest on półprzewodnikiem. Można stwierdzić, że zmiana struktury wraz z domieszką ma znaczący wpływ na przesunięcie pasm dyspersyjnych elektronów. Jednakże wykresy DOS ukazują niewielkie zmiany w ilości dostępnych stanów elektronowych, w całym zakresie energii, pochodzących od atomów wapnia pomiędzy płaszczyznami. Pasma relacji dyspersji fononów ukazują niestabilność dynamiczną struktur w konfiguracji AB oraz AB'. W przypadku pozostałych schematów ułożenia atomów, domieszka wapnia wpływa na strukturę fononową tylko w niewielkim stopniu w niskich częstotliwościach. Przebieg wyznaczonej funkcji spektralnej Eliashberga dla układów w konfiguracji AA oraz AA' przekłada się na stabilny wzrost wartości stałej sprzężenia, ukazując równomiernie rozłożony wpływ fononów o danej częstotliwości w strukturę elektronowo-fononową, podczas gdy jej całkowita wartość wynosi  $\lambda^{AA} = 0,759$  oraz  $\lambda^{AA'} = 0,798$ . Obie liczby są zdecydowanie poniżej wartości granicznej otrzymywanej dla układów silno-sprężeniowych.

Wyniki temperatur krytycznych układów w konfiguracji AA i AA', uzyskane metodą Allena-Dynes'a, wykazują niższe wartości (o ponad 3 K, w obu przypadkach) względem rezultatów zastosowania pełnego formalizmu równań Eliashberga, dla którego wynoszą odpowiednio: 11,63 K i 11,74 K, dla wartości pseudopotencjału kulombowskiego  $\mu^* = 0,15$ . Część urojona wykresu funkcji parametru porządku w temperaturze bliskiej zera ukazuje stabilność termodynamiczną stanu nadprzewodzącego w obu konfiguracjach struktury. Wartość parametru  $R_\Delta$  w obu przypadkach obiega tylko nieznacznie od przewidywań teorii BCS, podczas gdy parametr  $R_C$  zdecydowanie się różni od wartości teoretycznej.

## VII.1 Wnioski

Analiza wyników dowodzi znaczącego wpływu, jaki ma stosunkowo niewielka zmiana w schemacie położenia atomów warstwy przy wprowadzeniu jednopierwiastkowej domieszki na przesunięcie energetyczne pasm dyspersyjnych elektronów, a więc całej struktury elektronowej. Pomimo tego, ilość dostępnych stanów elektronowych w całym zakresie energii zmienia się w małym stopniu w porównaniu do układu będącego pierwowzorem. Rezultaty otrzymane podczas badania układów  $C_6XC_6$  pokazują, że promień atomu pierwiastka wtrąconego pomiędzy warstwy ma pośrednie znaczenie na strukturę elektronową, ze względu na silny wpływ na odległość międzypłaszczyznową. Co istotne, promień atomu ma największe znaczenie w przebiegu funkcji gęstości fononowej, przy czym zdecydowanie słabiej na układy zbudowane w oparciu o pojedynczą warstwę grafenu. Oznacza to, że ograniczenie swobody drgań atomu pierwiastka domieszki pomiędzy dwiema warstwami pozytywnie wpływa na obraz struktury fononowej. Wyniki pokazują, że każdy ze sposobów domieszkowania ma wpływ na kształt funkcji fononowej gęstości stanów w obszarze niskich częstotliwości, przez co bezpośrednio na potencjał oddziaływań elektron-fonon w tym zakresie. Zatem to wzrost ilości dostępnych stanów fononowych o niskich częstotliwościach ma decydujący wpływ na zwiększenie możliwości indukcji stanu nadprzewodzącego.

# Spis rysunków

III.1	Diagram rozkładu parametru porządku $ \psi(x) $ w kierunku prostopadłym do przyłożonego pola magnetycznego i spowodowanego tym wniknięcia fluksonu wewnątrz materiału. Należy zwrócić uwagę na zdecydowanie mniejszą wartość długości koherencji od głębokości wnikania, dzięki czemu przyrost wartości $ \psi(x) $ powoduje minimalizację energii układu dokładnie w miejscu fluksonu. . . . .	32
IV.1	Widok od góry na płaszczyznę grafenu, w której realizują się oba typy brzegów: <i>zig-zag</i> i <i>armchair</i> . . . . .	43
IV.2	Schemat budowy pojedynczej płaszczyzny czarnego fosforenu w rzucie bocznym. Zauważalny, nierówny układ struktury jest odpowiedzialny za anizotropię wielu własności fizycznych fosforenu. . . . .	44
IV.3	Schemat blokowy obliczeń metodami DFT i DFPT, które prowadzą do uzyskania struktury elektronowej, struktury fononowej oraz funkcji spektralnej Eliashberga. . . . .	49
IV.4	Schemat blokowy obliczeń, w wyniku których uzyskuje się własności termodynamiczne stanu nadprzewodzącego układów silno-sprężeniowych. . . . .	57
V.1	Schemat budowy układu należącego do grupy analizowanych związków o wzorze sumarycznym $C_6XC_6$ , w ułożeniu AA. W części a) widok ogólny ukazujący orientacyjną wielkość układu; b) rzut z góry dający wgląd w zagęszczenie i rozmieszczenie atomów domieszki; c) rzut z boku, przybliżający odległość międzypłaszczyznową $d$ . . . . .	60
V.2	Wykres energii całkowitej badanych układów w zależności od odległości międzypłaszczyznowej. Skala energii jest unikalna dla każdego pierwiastka domieszki i odpowiada kolorem skali po prawej stronie. . . . .	60
V.3	Otrzymane przebiegi funkcji gęstości stanów elektronowych w pobliżu energii Fermiego ( $\epsilon_F = 0$ ) układów domieszkowanych (czarna, ciągła linia) oraz odpowiadających im podwójnych warstw grafenu przy braku atomów wtrąceń, z zachowaniem odległości międzypłaszczyznowej (czerwona, ciągła linia). Przerwaną linią zaznaczona jest suma przebiegu wartości gęstości stanów elektronowych ( <i>Integrated DOS</i> ) w zależności od energii. . . . .	61
V.4	Naniesione we wspólnym układzie wykresy: funkcji fononowej gęstości stanów (krzywa PhDOS, o zacieniowanym polu), funkcji spektralnej ( $\alpha^2F(\omega)$ , czarna linia), funkcji sprzężenia elektron-fonon ( $\lambda(\omega)$ , przerywana, czerwona linia), dające obraz struktury elektronowo-fononowej badanych układów. . . . .	62

V.5	Zebrane wartości funkcji znormalizowanego paramteru porządku $\Delta$ w części a) oraz funkcji czynnika renormalizującego funkcję falową $Z$ w części b), otrzymane z obliczeń w przestrzeni zespolonej dla pierwszej częstości Matsubary $m = 1$ . Przerwane linie odpowiedniego koloru oznaczają wartości interpolowane (równe są wartości funkcji w temperaturze 2 K) ze względu na spadek precyzji obliczeń w pobliżu temperatury 1 K. . . . .	64
V.6	Otrzymane wyniki dla badanych układów, od lewej strony: przebiegi części rzeczywistej (czarna linia) oraz części urojonej (czerwona, przerywana linia) funkcji parametru porządku $\Delta(\omega, 0)$ dla wszystkich częstości Matsubary w temperaturze 0 K i obok nich: przebieg rzeczywistej funkcji przerwy energetycznej $\Delta(0, T)$ w zależności od temperatury (czarna krzywa z naniesionymi punktami). . . . .	65
V.7	Wykreślone wartości różnicy energii swobodnych (pomiędzy stanem nadprzewodzącym i stanem normalnym), uzyskanych dla domieszkowanych układów. . . . .	67
V.8	Przebieg funkcji różnicy ciepła właściwego pomiędzy stanem normalnym a stanem nadprzewodzącym z widocznym charakterystycznym skokiem w temperaturze krytycznej, otrzymanych dla każdego przypadku domieszkowania. Czarną linią zaznaczona jest wartość ciepła właściwego stanu normalnego w danej temperaturze ( $\Delta C = 0$ ). . . . .	68
V.9	Zestawione przebiegi funkcji termodynamicznego pola krytycznego w zależności od temperatury badanych układów $C_6KC_6$ , $C_6CaC_6$ , $C_6RbC_6$ i $C_6SrC_6$ . . . . .	69
V.10	Wykreślone funkcje różnicy entropii (względem stanu normalnego, dla którego wartość funkcji wynosi 0) badanych układów podwójnych warstw grafenu. . . . .	70
V.11	Wykres funkcji kwadratu zredukowanej Londonowskiej głębokości wnikania względem zredukowanej temperatury naniesionych we wspólnym układzie z krzywą uzyskaną w ramach teorii BCS. . . . .	70
V.12	Schemat położenia atomów struktury $XC_6$ (część a)) i $XC_8$ (część b)) w heksagonalnym układzie krystalograficznym. . . . .	72
V.13	Zestawione diagramy struktur pasmowych z przebiegami funkcji gęstości stanów elektronowych uzyskane dla badanych układów $XC_n$ . Energia Fermiego ( $\epsilon_F$ ), dla każdego przypadku, umiejscowiona jest w zerze na osi energii. . . . .	73
V.14	Wykresy częściowej gęstości stanów elektronowych ukazujących wpływ poszczególnych orbitali elektronowych atomu domieszki na strukturę elektronową w pobliżu energii Fermiego. . . . .	74
V.15	Wykresy struktury pasmowej fononów otrzymanej w kierunku punktów najwyższej symetrii $\Gamma$ -M-K- $\Gamma$ w pierwszej strefie Brillouina, połączone z przebiegiem funkcji gęstości stanów fononowych, otrzymane dla wszystkich układów $XC_n$ . . . . .	75
V.16	Wykreślone krzywe funkcji spektralnej i stałej sprzężenia elektron-fonon (część a)) oraz przebieg wykresu częściowej gęstości stanów fononowych (część b)) dla układów domieszkowanych wapniem będących najbardziej obiecującymi kandydatami do uzyskania indukcji stanu nadprzewodzącego. . . . .	76
VI.1	Schemat ułożenia atomów niebieskiego fosforenu (kolor niebieski) przyrównany do płaszczyzny czarnego fosforenu (kolor czarny) w rzucie bocznym. . . . .	79
VI.2	Schematy wszystkich analizowanych struktur domieszkowanych wapniem, podwójnych warstw niebieskiego fosforenu ukazane w rzucie od góry oraz rzucie bocznym. . . . .	80

---

VI.3 Wyniki energii całkowitych układu dwóch warstw niebieskiego fosforenu w czterech schematach konfiguracji, w zależności od odległości pomiędzy warstwami. Rzut boczny schematu struktury, do którego wyniki się odnoszą, zaprezentowany jest powyżej danej krzywej. . . . .	81
VI.4 Diagramy struktury elektronowej badanych warstw $P_8CaP_8$ w czterech konfiguracjach ułożeń atomów. Na wykresie elektronowej gęstości stanów widoczny jest także przebieg funkcji DOS ukazujących wpływ poszczególnych pierwiastków na ilość dostępnych stanów elektronowych. Relacje dyspersji elektronów są wykreślone wzdłuż kierunku $\Gamma$ -K punktów krytycznych, w obszarze którym występuje skośna przerwa energetyczna. . . . .	82
VI.5 Diagram pasm dyspersji fononów wykreślonych w kierunku $\Gamma$ -K-M- $\Gamma$ , ukazany wraz z wykresami całkowitej i częściowej gęstości stanów fononowych, reprezentuje obraz struktury fononowej układu $P_8CaP_8$ w czterech badanych konfiguracjach. . . . .	83
VI.6 Funkcja spektralna Eliashberga wykreślona dla układów zbudowanych w schemacie AA i AA' wraz z krzywymi znormalizowanego współczynnika sprzężenia elektron-fonon $\lambda(\omega)/\lambda$ oraz znormalizowanego pola pod krzywą $\alpha^2F$ ( $A(\omega)/A$ ). . . . .	84
VI.7 Zestawienie wykresów funkcji termodynamicznych otrzymanych dla stabilnych (w schemacie AA oraz AA') układów domieszkowanej podwójnej warstwy niebieskiego fosforenu. . . . .	86

# Bibliografija

- [1] B. Uchoa, A. Neto. Superconducting states of pure and doped graphene. *Phys. Rev. Lett.* **98**, 146801 (2007).
- [2] G. Profeta, M. Calandra, F. Mauri. Phonon-mediated superconductivity in graphene by lithium deposition. *Nat. Phys.* **8**, 131–134 (2012).
- [3] A. Šolajić, J. Pešić, R. Gajić. Ab-initio calculations of electronic and vibrational properties of Sr and Yb intercalated graphene. *Opt. Quantum. Electron.* **50**, 1–10 (2018).
- [4] M. Xue, G. Chen, H. Yang, Y. Zhu, D. Wang, J. He, T. Cao. Superconductivity in potassium-doped few-layer graphene. *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 6536–6539 (2012).
- [5] S. Yang, J. Sobota, C. Howard, C. Pickard, M. Hashimoto, D. Lu, S. Mo, P. Kirchmann, Z. Shen. Superconducting graphene sheets in CaC<sub>6</sub> enabled by phonon-mediated interband interactions. *Nat. Commun.* **5**, 1–5 (2014).
- [6] L. De Broglie. Waves and quanta. *Nature* **112**, 540–540 (1923).
- [7] E. Schrödinger. An undulatory theory of the mechanics of atoms and molecules. *Phys. Rev.* **28**, 1049 (1926).
- [8] P. Dirac. A new notation for quantum mechanics. In *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, vol. 35, 416–418 (Cambridge University Press, 1939).
- [9] M. Born, R. Oppenheimer. Zur quantentheorie der molekeln. *Ann. Phys.* **389**, 457–484 (1927).
- [10] D. Hartree. The wave mechanics of an atom with a non-Coulomb central field. Part I. Theory and methods. In *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, vol. 24, 89–110 (Cambridge university press, 1928).
- [11] D. Hartree. The wave mechanics of an atom with a non-Coulomb central field. Part II. Some results and discussion. In *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, vol. 24, 111–132 (Cambridge University Press, 1928).
- [12] J. Slater. The theory of complex spectra. *Phys. Rev.* **34**, 1293 (1929).
- [13] J. Townsend, J. Kirkland, K. Vogiatzis. Post-Hartree-Fock methods: configuration interaction, many-body perturbation theory, coupled-cluster theory. In *Mathematical Physics in Theoretical Chemistry*, 63–117 (Elsevier, 2019).
- [14] I. Shavitt. The method of configuration interaction. In *Methods of electronic structure theory*, 189–275 (Springer, 1977).
- [15] C. Møller, M. Plesset. Note on an approximation treatment for many-electron systems. *Phys. Rev.* **46**, 618 (1934).

- 
- [16] W. Thiel. Semiempirical quantum-chemical methods. *Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.* **4**, 145–157 (2014).
- [17] E. Hückel. Die freien Radikale der organischen Chemie. *Z. Phys.* **83**, 632–668 (1933).
- [18] R. Pariser, R. Parr. A semi-empirical theory of the electronic spectra and electronic structure of complex unsaturated molecules. I. *J. Chem. Phys.* **21**, 466–471 (1953).
- [19] R. Pariser, R. Parr. A semi-empirical theory of the electronic spectra and electronic structure of complex unsaturated molecules. II. *J. Chem. Phys.* **21**, 767–776 (1953).
- [20] J. Pople. Electron interaction in unsaturated hydrocarbons. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **49**, 1375–1385 (1953).
- [21] M. Kolb, W. Thiel. Beyond the MNDO model: Methodical considerations and numerical results. *J. Comput. Chem.* **14**, 775–789 (1993).
- [22] W. Weber, W. Thiel. Orthogonalization corrections for semiempirical methods. *Theor. Chem. Acc.* **103**, 495–506 (2000).
- [23] L. Thomas. The calculation of atomic fields. In *Mathematical proceedings of the Cambridge philosophical society*, vol. 23, 542–548 (Cambridge University Press, 1927).
- [24] E. Fermi. Un metodo statistico per la determinazione di alcune proprietà dell'atomo. *Rend. Accad. Naz. Lincei* **6**, 32 (1927).
- [25] P. Hohenberg, W. Kohn. Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev.* **136**, B864–B871 (1964).
- [26] W. Kohn, L. Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev.* **140**, A1133–A1138 (1965).
- [27] L. Sham, W. Kohn. One-particle properties of an inhomogeneous interacting electron gas. *Phys. Rev.* **145**, 561 (1966).
- [28] D. Langreth, M. Mehl. Beyond the local-density approximation in calculations of ground-state electronic properties. *Phys. Rev. B* **28**, 1809 (1983).
- [29] A. Becke. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Phys. Rev. A* **38**, 3098 (1988).
- [30] A. Becke. Density-functional thermochemistry. I. The effect of the exchange-only gradient correction. *J. Chem. Phys.* **96**, 2155–2160 (1992).
- [31] C. Lee, W. Yang, R. Parr. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Phys. Rev. B* **37**, 785 (1988).
- [32] W. Meissner, R. Ochsenfeld. Ein neuer effekt bei eintritt der supraleitfähigkeit. *Naturwissenschaften* **21**, 787–788 (1933).
- [33] H. K. Onnes. The discovery of superconductivity. *Commun. Phys. Lab* **12**, 120 (1911).
- [34] M. Wu, J. Ashburn, C. Torng, P. Hor, R. Meng, L. Gao, Z. Huang, Y. Wang, C. Chu. Superconductivity at 93 K in a new mixed-phase Y-Ba-Cu-O compound system at ambient pressure. *Phys. Rev. Lett.* **58**, 908 (1987).
- [35] J. Bednorz, K. Müller. Possible high  $T_c$  superconductivity in the Ba-La-Cu-O system. *Z. Phys. B: Condens. Matter* **64**, 189–193 (1986).
- [36] A. Abrikosov. The magnetic properties of superconducting alloys. *J. Phys. Chem. Solids* **2**, 199–208 (1957).

- 
- [37] E. Maxwell. Isotope effect in the superconductivity of mercury. *Phys. Rev.* **78**, 477 (1950).
- [38] J. Bardeen, L. Cooper, J. Schrieffer. Theory of superconductivity. *Phys. Rev.* **108**, 1175 (1957).
- [39] H. Fröhlich. Theory of the superconducting state. I. The ground state at the absolute zero of temperature. *Phys. Rev.* **79**, 845 (1950).
- [40] H. Fröhlich. Electrical breakdown in solid crystals. In *Proc. Roy. Soc.*, vol. 160, 230–238 (1937).
- [41] L. Landau. Über die bewegung der elektronen in kristalgitter. *Phys. Z. Sowjetunion* **3**, 644–645 (1933).
- [42] T. Lee, F. Low, D. Pines. The motion of slow electrons in a polar crystal. *Phys. Rev.* **90**, 297 (1953).
- [43] J. Bardeen, D. Pines. Electron-phonon interaction in metals. *Phys. Rev.* **99**, 1140 (1955).
- [44] J. Valatin. Comments on the theory of superconductivity. *Il Nuovo Cimento* **7**, 843–857 (1958).
- [45] P. Anderson. Random-phase approximation in the theory of superconductivity. *Phys. Rev.* **112**, 1900 (1958).
- [46] D. Bohm, D. Pines. A collective description of electron interactions. I. Magnetic interactions. *Phys. Rev.* **82**, 625 (1951).
- [47] D. Pines, D. Bohm. A collective description of electron interactions: II. Collective vs individual particle aspects of the interactions. *Phys. Rev.* **85**, 338 (1952).
- [48] D. Pines. A collective description of electron interactions: IV. Electron interaction in metals. *Phys. Rev.* **92**, 626 (1953).
- [49] N. Bogoliubov, V. Tolmachev, D. Shirkov, R. Lindsay. A new method in the theory of superconductivity. *Phys. Today* **13**, 44 (1960).
- [50] P. De Gennes. Coupling between ferromagnets through a superconducting layer. *Phys. Lett.* **23**, 10–11 (1966).
- [51] P. De Gennes, G. Sarma. Some properties of high field superconductors with magnetic impurities. *Solid State Commun.* **4**, 449–451 (1966).
- [52] L. Gor’Kov. On the energy spectrum of superconductors. *Sov. Phys. JETP* **7**, 158 (1958).
- [53] A. Abrikosov, A. Galanin, L. Gorkov, L. Landau, I. Pomeranchuk, K. Ter-Martirosyan. Possibility of formulation of a theory of strongly interacting fermions. *Phys. Rev.* **111**, 321 (1958).
- [54] C. Tsuei, J. Kirtley. Pairing symmetry in cuprate superconductors. *Rev. Mod. Phys.* **72**, 969 (2000).
- [55] A. Migdal. Vzaimodeystviye elektronov s kolebaniyami reshetki v normal’nom metalle. *Zh. Eksp. Teor. Fiz* **34**, 1438–1446 (1958).
- [56] J. Lifszyc, L. Pitajewski. *Fizyka Statystyczna*, 40–45 (Wydawnictwo Naukowe PWN, 2011).
- [57] T. Matsubara. A new approach to quantum-statistical mechanics. *Prog. Theor. Exp. Phys.* **14**, 351–378 (1955).



- 
- [58] F. Marsiglio, J. Carbotte. Electron-phonon superconductivity. In *Supercond.*, 73–162 (Springer, 2008).
- [59] B. Brockhouse, T. Arase, G. Caglioti, K. Rao, A. Woods. Crystal dynamics of lead. I. Dispersion curves at 100 K. *Phys. Rev.* **128**, 1099 (1962).
- [60] R. Stedman, L. Almqvist, G. Nilsson, G. Raunio. Dispersion Relations for Phonons in Lead at 80 and 300 K. *Phys. Rev.* **162**, 545 (1967).
- [61] G. Eliashberg. Interactions between electrons and lattice vibrations in a superconductor. *Sov. Phys. JETP* **11**, 696–702 (1960).
- [62] G. Eliashberg. Temperature Green's function for electrons in a superconductor. *Sov. Phys. JETP* **12**, 1000–1002 (1961).
- [63] Y. Nambu. Quasi-particles and gauge invariance in the theory of superconductivity. *Phys. Rev.* **117**, 648 (1960).
- [64] P. Morel, P. Anderson. Calculation of the superconducting state parameters with retarded electron-phonon interaction. *Phys. Rev.* **125**, 1263 (1962).
- [65] D. Scalapino, J. Schrieffer, J. Wilkins. Strong-coupling superconductivity. I. *Phys. Rev.* **148**, 263 (1966).
- [66] R. Peierls. Remarks on transition temperatures. In *Selected Scientific Papers Of Sir Rudolf Peierls: (With Commentary)*, 137–138 (World Scientific, 1997).
- [67] Y. Imry, L. Gunther. Fluctuations and physical properties of the two-dimensional crystal lattice. *Phys. Rev. B* **3**, 3939 (1971).
- [68] J. Dash, M. Bretz. Short-range order and melting anomalies in thin films. *J. Low Temp. Phys.* **9**, 291–306 (1972).
- [69] J. Kosterlitz, D. Thouless. Ordering, metastability and phase transitions in two-dimensional systems. *J. Phys. C* **6**, 1181 (1973).
- [70] A. Novaco. Cluster Expansion for Superlattice Physisorption: Helium Adsorbed upon Graphite. *Phys. Rev. A* **7**, 1653 (1973).
- [71] C. Oshima, A. Nagashima. Ultra-thin epitaxial films of graphite and hexagonal boron nitride on solid surfaces. *J. Phys.: Condens. Matter* **9**, 1 (1997).
- [72] X. Lu, M. Yu, H. Huang, R. Ruoff. Tailoring graphite with the goal of achieving single sheets. *Nanotechnology* **10**, 269 (1999).
- [73] E. Rokuta, Y. Hasegawa, A. Itoh, K. Yamashita, T. Tanaka, S. Otani, C. Oshima. Vibrational spectra of the monolayer films of hexagonal boron nitride and graphite on faceted Ni (755). *Surf. Sci.* **427**, 97–101 (1999).
- [74] J. Bernal. The structure of graphite. *Proc. R. Soc. London. Ser. A* **106**, 749–773 (1924).
- [75] A. Affoune, B. Prasad, H. Sato, T. Enoki, Y. Kaburagi, Y. Hishiyama. Experimental evidence of a single nano-graphene. *Chem. Phys. Lett.* **348**, 17–20 (2001).
- [76] S. Horiuchi, T. Gotou, M. Fujiwara, R. Sotooaka, M. Hirata, K. Kimoto, T. Asaka, T. Yokosawa, Y. Matsui, K. Watanabe, et al. Carbon nanofilm with a new structure and property. *Jpn. J. Appl. Phys.* **42**, L1073 (2003).
- [77] S. Horiuchi, T. Gotou, M. Fujiwara, T. Asaka, T. Yokosawa, Y. Matsui. Single graphene

- sheet detected in a carbon nanofilm. *Appl. Phys. Lett.* **84**, 2403–2405 (2004).
- [78] K. Novoselov, A. Geim, S. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. Dubonos, I. Grigorieva, A. Firsov. Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science* **306**, 666–669 (2004).
- [79] D. Chung. Exfoliation of graphite. *J. Mater. Sci.* **22**, 4190–4198 (1987).
- [80] L. Liang, J. Wang, W. Lin, B. Sumpter, V. Meunier, M. Pan. Electronic bandgap and edge reconstruction in phosphorene materials. *Nano Lett.* **14**, 6400–6406 (2014).
- [81] K. Novoselov, V. Fal, L. Colombo, P. Gellert, M. Schwab, K. Kim, et al. A roadmap for graphene. *Nature* **490**, 192–200 (2012).
- [82] Y. Lin, C. Dimitrakopoulos, K. Jenkins, D. Farmer, H. Chiu, A. Grill, P. Avouris. 100-GHz transistors from wafer-scale epitaxial graphene. *Science* **327**, 662–662 (2010).
- [83] M. Liu, X. Yin, E. Ulin-Avila, B. Geng, T. Zentgraf, L. Ju, F. Wang, X. Zhang. A graphene-based broadband optical modulator. *Nature* **474**, 64–67 (2011).
- [84] K. Kim, Y. Zhao, H. Jang, S. Lee, J. Kim, K. Kim, J. Ahn, P. Kim, J. Choi, B. Hong. Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes. *Nature* **457**, 706–710 (2009).
- [85] L. Zhang, X. Zhao, M. Stoller, Y. Zhu, H. Ji, S. Murali, Y. Wu, S. Perales, B. Clevenger, R. Ruoff. Highly conductive and porous activated reduced graphene oxide films for high-power supercapacitors. *Nano Lett.* **12**, 1806–1812 (2012).
- [86] M. El-Kady, V. Strong, S. Dubin, R. Kaner. Laser scribing of high-performance and flexible graphene-based electrochemical capacitors. *Science* **335**, 1326–1330 (2012).
- [87] X. Yang, M. Xu, W. Qiu, X. Chen, M. Deng, J. Zhang, H. Iwai, E. Watanabe, H. Chen. Graphene uniformly decorated with gold nanodots: in situ synthesis, enhanced dispersibility and applications. *J. Mater. Chem.* **21**, 8096–8103 (2011).
- [88] S. Feng, Z. Lin, X. Gan, R. Lv, M. Terrones. Doping two-dimensional materials: ultra-sensitive sensors, band gap tuning and ferromagnetic monolayers. *Nanoscale horiz.* **2**, 72–80 (2017).
- [89] S. Heerema, C. Dekker. Graphene nanodevices for DNA sequencing. *Nature Nanotech.* **11**, 127–136 (2016).
- [90] C. Lee, X. Wei, J. Kysar, J. Hone. Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene. *Science* **321**, 385–388 (2008).
- [91] T. Jacqmin, I. Carusotto, I. Sagnes, M. Abbarchi, D. Solnyshkov, G. Malpuech, E. Galopin, A. Lemaître, J. Bloch, A. Amo. Direct observation of Dirac cones and a flatband in a honeycomb lattice for polaritons. *Phys. Rev. Lett.* **112**, 116402 (2014).
- [92] A. Castro Neto, H. Antonio, F. Guinea, N. Peres, K. Novoselov, A. Geim. The electronic properties of graphene. *Rev. Mod. Phys.* **81**, 109–162 (2009).
- [93] A. Carvalho, A. Rodin, A. Neto. Phosphorene nanoribbons. *EPL* **108**, 47005 (2014).
- [94] Y. Kobayashi, K. Fukui, T. Enoki, K. Kusakabe. Edge state on hydrogen-terminated graphite edges investigated by scanning tunneling microscopy. *Phys. Rev. B* **73**, 125415 (2006).
- [95] A. Mombrú, H. Pardo, R. Faccio, O. De Lima, E. Leite, G. Zanelatto, A. Lanfredi,

- C. Cardoso, F. Araújo-Moreira. Multilevel ferromagnetic behavior of room-temperature bulk magnetic graphite. *Phys. Rev. B* **71**, 100404 (2005).
- [96] C. Tao, L. Jiao, O. Yazyev, Y. Chen, J. Feng, X. Zhang, R. Capaz, J. Tour, A. Zettl, S. Louie, et al. Spatially resolving edge states of chiral graphene nanoribbons. *Nat. Phys.* **7**, 616–620 (2011).
- [97] R. Hultgren, N. Gingrich, B. Warren. The atomic distribution in red and black phosphorus and the crystal structure of black phosphorus. *J. Chem. Phys.* **3**, 351–355 (1935).
- [98] P. Bridgman. Two new modifications of phosphorus. *J. Am. Chem. Soc.* **36**, 1344–1363 (1914).
- [99] J. Wittig, B. Matthias. Superconducting phosphorus. *Science* **160**, 994–995 (1968).
- [100] R. Keyes. The electrical properties of black phosphorus. *Phys. Rev.* **92**, 580 (1953).
- [101] A. Castellanos-Gomez. Black phosphorus: narrow gap, wide applications. *J. Phys. Chem. Lett.* **6**, 4280–4291 (2015).
- [102] A. Morita. Semiconducting black phosphorus. *Appl. Phys. A* **39**, 227–242 (1986).
- [103] A. Carvalho, M. Wang, X. Zhu, A. Rodin, H. Su, A. Neto. Phosphorene: from theory to applications. *Nat. Rev. Mat.* **1**, 1–16 (2016).
- [104] A. Rodin, A. Carvalho, A. Neto. Strain-induced gap modification in black phosphorus. *Phys. Rev. Lett* **112**, 176801 (2014).
- [105] J. Kim, S. Baik, S. Ryu, Y. Sohn, S. Park, B.-G. Park, J. Denlinger, Y. Yi, H. Choi, K. Kim. Observation of tunable band gap and anisotropic Dirac semimetal state in black phosphorus. *Science* **349**, 723–726 (2015).
- [106] H. Yuan, X. Liu, F. Afshinmanesh, W. Li, G. Xu, J. Sun, B. Lian, A. Curto, G. Ye, Y. Hikita, et al. Polarization-sensitive broadband photodetector using a black phosphorus vertical p-n junction. *Nat. Nanotechnol.* **10**, 707–713 (2015).
- [107] R. Fei, A. Faghaninia, R. Soklaski, J.-A. Yan, C. Lo, L. Yang. Enhanced thermoelectric efficiency via orthogonal electrical and thermal conductances in phosphorene. *Nano. Lett.* **14**, 6393–6399 (2014).
- [108] D. He, Y. Wang, Y. Huang, Y. Shi, X. Wang, X. Duan. High-performance black phosphorus field-effect transistors with long-term air stability. *Nano Lett.* **19**, 331–337 (2018).
- [109] G.-Q. Huang, Z.-W. Xing. Superconductivity of bilayer phosphorene under interlayer compression. *Chin. Phys. B* **25**, 027402 (2016).
- [110] G.-Q. Huang, Z.-W. Xing, D. Xing. Prediction of superconductivity in Li-intercalated bilayer phosphorene. *Appl. Phys. Lett.* **106**, 113107 (2015).
- [111] P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, G. Chiarotti, M. Cococcioni, I. Dabo, et al. QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. *J. Phys. Condens. Matter* **21**, 395502 (2009).
- [112] P. Giannozzi, O. Andreussi, T. Brumme, O. Bunau, M. Nardelli, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, M. Cococcioni, et al. Advanced capabilities for materials modelling with Quantum ESPRESSO. *J. Phys. Condens. Matter* **29**, 465901 (2017).
- [113] D. Vanderbilt. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism.

- Phys. Rev. B* **41**, 7892 (1990).
- [114] P. Blöchl. Projector augmented-wave method. *Phys. Rev. B* **50**, 17953 (1994).
- [115] H. Monkhorst, J. Pack. Special points for Brillouin-zone integrations. *Phys. Rev. B* **13**, 5188 (1976).
- [116] J. Pack, H. Monkhorst. "Special points for Brillouin-zone integrations" – a reply. *Phys. Rev. B* **16**, 1748 (1977).
- [117] S. Baroni, S. De Gironcoli, A. Dal Corso, P. Giannozzi. Phonons and related crystal properties from density-functional perturbation theory. *Rev. Mod. Phys.* **73**, 515 (2001).
- [118] J. Carbotte, F. Marsiglio. Electron-phonon superconductivity. In *The Physics of Superconductors*, 233–345 (Springer, 2003).
- [119] J. Schrieffer, D. Scalapino, J. Wilkins. Effective tunneling density of states in superconductors. *Phys. Rev. Lett.* **10**, 336 (1963).
- [120] P. Allen, B. Mitrović. Theory of superconducting  $T_c$ . *Solid State Phys.* **37**, 1–92 (1983).
- [121] L. Pietronero, S. Strässler, C. Grimaldi. Nonadiabatic superconductivity. I. Vertex corrections for the electron-phonon interactions. *Phys. Rev. B* **52**, 10516 (1995).
- [122] P. Miller, J. Freericks, E. Nicol. Possible experimentally observable effects of vertex corrections in superconductors. *Phys. Rev. B* **58**, 14498 (1998).
- [123] J. Freericks, E. Nicol, A. Liu, A. Quong. Vertex-corrected tunneling inversion in electron-phonon mediated superconductors: Pb. *Phys. Rev. B* **55**, 11651 (1997).
- [124] P. Allen, R. Dynes. Transition temperature of strong-coupled superconductors reanalyzed. *Phys. Rev. B* **12**, 905 (1975).
- [125] W. McMillan. Transition temperature of strong-coupled superconductors. *Phys. Rev.* **167**, 331 (1968).
- [126] J. Luttinger, J. Ward. Ground-state energy of a many-fermion system. II. *Phys. Rev.* **118**, 1417 (1960).
- [127] G. Eliashberg. The low temperature specific heat of metals. *J. Exp. Theor. Phys.* **16**, 780 (1963).
- [128] J. Bardeen, M. Stephen. Free-energy difference between normal and superconducting states. *Phys. Rev.* **136**, A1485 (1964).
- [129] Y. Cao, V. Fatemi, S. Fang, K. Watanabe, T. Taniguchi, E. Kaxiras, P. Jarillo-Herrero. Unconventional superconductivity in magic-angle graphene superlattices. *Nature* **556**, 43–50 (2018).
- [130] J. Zhou, Q. Sun, Q. Wang, P. Jena. High-temperature superconductivity in heavily N- or B-doped graphene. *Phys. Rev. B* **92**, 064505 (2015).
- [131] E. Margine, F. Giustino. Two-gap superconductivity in heavily n-doped graphene: Ab initio Migdal-Eliashberg theory. *Phys. Rev. B* **90**, 014518 (2014).
- [132] B. Ludbrook, G. Levy, P. Nigge, M. Zonno, M. Schneider, D. Dvorak, C. Veenstra, S. Zhdanovich, D. Wong, P. Dosanjh, et al. Evidence for superconductivity in Li-decorated monolayer graphene. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **112**, 11795–11799 (2015).
- [133] J. Chapman, Y. Su, C. Howard, D. Kundys, A. Grigorenko, F. Guinea, A. Geim, I. Gri-

- gorieva, R. Nair. Superconductivity in Ca-doped graphene laminates. *Sci. Rep.* **6**, 1–6 (2016).
- [134] J. Zheng, E. Margine. First-principles calculations of the superconducting properties in Li-decorated monolayer graphene within the anisotropic Migdal-Eliashberg formalism. *Phys. Rev. B* **94**, 064509 (2016).
- [135] E. Margine, H. Lambert, F. Giustino. Electron-phonon interaction and pairing mechanism in superconducting Ca-intercalated bilayer graphene. *Sci. Rep.* **6**, 1–6 (2016).
- [136] Y. Liu, H. Liang, Z. Xu, J. Xi, G. Chen, W. Gao, M. Xue, C. Gao. Superconducting continuous graphene fibers via calcium intercalation. *ACS nano* **11**, 4301–4306 (2017).
- [137] S. Ichinokura, K. Sugawara, A. Takayama, T. Takahashi, S. Hasegawa. Superconducting calcium-intercalated bilayer graphene. *Acs Nano* **10**, 2761–2765 (2016).
- [138] D. Guzman, H. Alyahyaei, R. Jishi. Superconductivity in graphene-lithium. *2D Mater.* **1**, 021005 (2014).
- [139] K. Kishimoto, S. Okada. Electronic structure of bilayer graphene with defects under an external electric field. *Jpn. J. Appl. Phys.* **56**, 06GE01 (2017).
- [140] N. Emery, C. Hérold, M. d’Astuto, V. Garcia, C. Bellin, J. Marêché, P. Lagrange, G. Lupias. Superconductivity of bulk  $\text{CaC}_6$ . *Phys. Rev. Lett.* **95**, 087003 (2005).
- [141] T. Weller, M. Ellerby, S. Saxena, R. Smith, N. Skipper. Superconductivity in the intercalated graphite compounds  $\text{C}_6\text{Yb}$  and  $\text{C}_6\text{Ca}$ . *Nat. Phys.* **1**, 39–41 (2005).
- [142] C. Grimaldi, L. Pietronero, M. Scattoni. The physical origin of the electron-phonon vertex correction. *Eur. Phys. J. B* **10**, 247–255 (1999).
- [143] C. Grimaldi, L. Pietronero, S. Strässler. Nonadiabatic superconductivity. II. Generalized Eliashberg equations beyond Migdal’s theorem. *Phys. Rev. B* **52**, 10530 (1995).
- [144] L. Pietronero, S. Strässler. Theory of nonadiabatic superconductivity. *EPL* **18**, 627 (1992).
- [145] J. Carbotte. Properties of boson-exchange superconductors. *Rev. Mod. Phys.* **62**, 1027 (1990).
- [146] J. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof. Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
- [147] C. Broyden. The convergence of a class of double-rank minimization algorithms I. General considerations. *IMA Journal of Applied Mathematics* **6**, 76–90 (1970).
- [148] C. Broyden. The convergence of a class of double-rank minimization algorithms II. The new algorithm. *IMA J. Appl. Math.* **6**, 222–231 (1970).
- [149] R. Fletcher. A new approach to variable metric algorithms. *Comput. J.* **13**, 317–322 (1970).
- [150] D. Goldfarb. A family of variable-metric methods derived by variational means. *Math. Comput.* **24**, 23–26 (1970).
- [151] D. Shanno. Conditioning of quasi-Newton methods for function minimization. *Math. Comput.* **24**, 647–656 (1970).
- [152] C. Tresca, N. Verbitskiy, A. Grüneis, G. Profeta. Ab initio study of the  $(2\times 2)$  phase of

- barium on graphene. *Eur. Phys. J. B* **91**, 1–7 (2018).
- [153] J. Zhou, S. Zhang, Q. Wang, Y. Kawazoe, P. Jena. Self-assembly of metal atoms (Na, K, Ca) on graphene. *Nanoscale* **7**, 2352–2359 (2015).
- [154] C. Xu, L. Balents. Topological superconductivity in twisted multilayer graphene. *Phys. Rev. Lett.* **121**, 087001 (2018).
- [155] J. Pešić, R. Gajić, K. Hingerl, M. Belić. Strain-enhanced superconductivity in Li-doped graphene. *EPL* **108**, 67005 (2014).
- [156] Z. Zhu, D. Tománek. Semiconducting layered blue phosphorus: a computational study. *Phys. Rev. Lett.* **112**, 176802 (2014).
- [157] W. Zhang, H. Enriquez, Y. Tong, A. Bendounan, A. Kara, A. Seitsonen, A. Mayne, G. Dujardin, H. Oughaddou. Epitaxial synthesis of blue phosphorene. *Small* **14**, 1804066 (2018).
- [158] Y. Li, X. Chen. Dirac fermions in blue-phosphorus. *2D Mater.* **1**, 031002 (2014).
- [159] C. Wang, Q. Xia, Y. Nie, G. Guo. Strain-induced gap transition and anisotropic Dirac-like cones in monolayer and bilayer phosphorene. *J. Appl. Phys.* **117**, 124302 (2015).
- [160] J. Dai, X. C. Zeng. Bilayer phosphorene: effect of stacking order on bandgap and its potential applications in thin-film solar cells. *J. Phys. Chem. Lett.* **5**, 1289–1293 (2014).
- [161] A. Manjanath, A. Samanta, T. Pandey, A. Singh. Semiconductor to metal transition in bilayer phosphorene under normal compressive strain. *Nanotechnology* **26**, 075701 (2015).
- [162] J.-J. Zhang, S. Dong. Prediction of above 20 K superconductivity of blue phosphorus bilayer with metal intercalations. *2D Mater.* **3**, 035006 (2016).
- [163] Q.-F. Li, C.-G. Duan, X. Wan, J.-L. Kuo. Theoretical prediction of anode materials in Li-ion batteries on layered black and blue phosphorus. *J. Phys. Chem. C* **119**, 8662–8670 (2015).
- [164] D. Ospina, C. Duque, J. Correa, E. Morell. Twisted bilayer blue phosphorene: A direct band gap semiconductor. *Superlattices Microstruct.* **97**, 562–568 (2016).
- [165] I. Khan, J. Son, J. Hong. Metal adsorption on monolayer blue phosphorene: a first principles study. *Phys. Lett.* **382**, 205–209 (2018).
- [166] F. İyikanat, E. Torun, R. Senger, H. Sahin. Stacking-dependent excitonic properties of bilayer blue phosphorene. *Phys. Rev. B* **100**, 125423 (2019).
- [167] R. Pontes, R. Miwa, A. da Silva, A. Fazzio, J. Padilha. Layer-dependent band alignment of few layers of blue phosphorus and their van der Waals heterostructures with graphene. *Phys. Rev. B* **97**, 235419 (2018).
- [168] G. Peckham. *Phonon Dispersion Relations in Crystals*. Ph.D. thesis, University of Cambridge (1964).