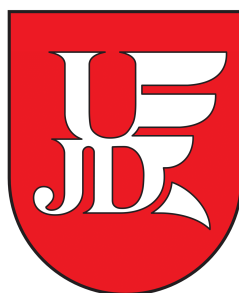


UNIwersytet
HUMANISTYCZNO – PRZYRODNICZY
IM. JANA DŁUGOSZA W CZĘSTOCHOWIE

WYDZIAŁ NAUK ŚCISŁYCH, PRZYRODNICZYCH i TECHNICZNYCH

KATEDRA FIZYKI TEORETYCZNEJ



ROZPRAWA DOKTORSKA

Kamila Agnieszka Krok

**Analiza stanu nadprzewodzącego poza standardowym
schematem Eliashberga**

*Analysis of superconducting state beyond the standard
Eliashberg scheme*

Promotor:

dr hab. Radosław Szczęśniak, prof. nadzw.

Promotor pomocniczy:

Dr inż. Ewa Drzazga-Szczeniak

*„Naukę tworzy się z faktów, tak jak dom buduje się z kamieni,
lecz zbiór faktów nie jest nauką, tak jak stos kamieni nie jest domem”*

Henri Poincaré

Składam serdeczne podziękowania:

Panu dr hab. Radosławowi Szczęśniakowi, prof. nadzw.
oraz Pani dr inż. Ewie Drzazdze - Szczęśniak za przekazaną wiedzę,
opiekę, cenne uwagi oraz motywację.

Panu dr Dominikowi Szczęśniakowi za owocne dyskusje naukowe.

Panu dr inż. Marcinowi Jarosikowi
oraz Pani dr Annie Bujak za wszelką okazaną pomoc.

Mojemu tacie Mariuszowi Szewczyk, mężowi Kordianowi Krok
oraz siostrze Monice Szczepaniec za wsparcie w dążeniu do celu.

Dorobek naukowy autora rozprawy

Publikacje, na których opiera się rozprawa doktorska:

1. K. M. Szcześniak, R. Szcześniak, D. Szcześniak, K. A. Szewczyk, A. M. Duda, I. A. Domagalska
Study of superconducting phase in cubic anti-perovskite Cr_3RhN ,
Physica C: Superconductivity and its Applications **541**, 10 (2017).
2. A. M. Duda, K. A. Szewczyk, M. W. Jarosik, K. M. Szcześniak, M. A. Sowińska, D. Szcześniak,
Characterization of the superconducting state in hafnium hydride under high pressure,
Physica B: Condensed Matter **536**, 275-279 (2018).
3. K. A. Szewczyk, R. Szcześniak, D. Szcześniak,
Unbalanced superconductivity induced by the constant electron-phonon coupling on a square lattice,
Annalen der Physik **530**, 1800139 (2018).
4. K. A. Szewczyk, E. A. Drzazga-Szcześniak, M. W. Jarosik, K. M. Szcześniak, S. M. Binek
The characteristic of the s -wave symmetry superconducting state in BaGe_3 compound,
Symmetry **11**, 977 (2019).
5. K. A. Szewczyk, I. A. Domagalska, A. P. Durajski, R. Szcześniak,
Nonadiabatic superconductivity in Li-intercalated hexagonal boron nitride bilayer,
Beilstein Journal of Nanotechnology **11**, 1178-1189 (2020).
6. K. A. Szewczyk, M. W. Jarosik, A. P. Durajski, R. Szcześniak,
The unbalanced phonon-induced superconducting state on a square lattice beyond the static boundary,
Physica B: Condensed Matter **600**, 412613 (2021).

Dorobek poboczny:

1. D. Szczęśniak, I. Wrona, E. A. Drzazga, A. Kaczmarek, K. A. Szewczyk,
On the critical temperature discontinuity at the theoretical bcc-fcc phase transition in compressed selenium and tellurium superconductors,
Journal of Physics: Condensed Matter **29**, 445602 (2017).
2. D. Szczęśniak, A. Z. Kaczmarek, E. A. Drzazga, K. A. Szewczyk, R. Szczęśniak,
On the superconducting state in $\text{Ba}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{BiO}_3$ perovskite oxide,
Physica B: Condensed Matter **536**, 676-681 (2018).
3. A. M. Bujak, K. A. Szewczyk, M. Kostrzewa, K. M. Szczęśniak, M. A. Sowińska,
Influence of strong-coupling and retardation effects on superconducting state in YB_6 compound,
Physica B: Condensed Matter **546**, 44-48 (2018).
4. K. A. Szewczyk, A. Z. Kaczmarek, E. A. Drzazga,
The thermodynamic critical field and specific heat of superconducting state in phosphorene under strain,
Modern Physics Letters B **530**, 1800139 (2018).
5. I. A. Wrona, M. W. Jarosik, R. Szczęśniak, K. A. Szewczyk, M. K. Stala, W. Leoński,
Interaction of the hydrogen molecule with the environment: stability of the system and the \mathcal{PT} symmetry breaking,
Scientific Reports **10**, 215 (2020).
6. A. P. Durajski, M. W. Jarosik, K. P. Kosk-Joniec, I. A. Wrona, M. Kostrzewa,
K. A. Szewczyk, R. Szczęśniak,
Phonon-induced superconducting state: from metallic hydrogen to LaH_{10} ,
Acta Physica Polonica A **138**, 715-727 (2020).

Rozdziały w monografiach:

1. K. A. Szewczyk, A. M. Duda, A. Kosiacka,
Diagnostyka współliniowości w modelu regresji liniowej,
[w:] Aplikacyjne metody obliczeniowe oraz zarządzanie danymi, Wydawnictwo Naukowe TYGIEL, Lublin 2017.
2. A. Woźniak, K. A. Szewczyk, A. M. Duda, E. A. Drzazga,
The characteristics of selected hydrogen compounds,
[w:] Nowe technologie i osiągnięcia w metalurgii, inżynierii materiałowej, inżynierii produkcji i fizyce, Częstochowa 2017.
3. I. A. Domagalska, K. A. Szewczyk, A. M. Duda, E. A. Drzazga,
Characteristics of the energy gap and electron effective mass in vanadium,
[w:] Nowe technologie i osiągnięcia w metalurgii, inżynierii materiałowej, inżynierii produkcji i fizyce, Częstochowa 2017.

Spis treści

Abstract	8
Streszczenie pracy	11
Wstęp	14
1 Formalizm Eliashberga	16
1.1 Wyprowadzenie pełnych równań Eliashberga	16
1.2 Izotropowy formalizm Eliashberga	22
1.2.1 Analiza stanu nadprzewodzącego w związku BaGe ₃	25
1.2.2 Właściwości termodynamiczne stanu nadprzewodzącego w Cr ₃ RhN	30
1.2.3 Wysokociśnieniowy stan nadprzewodzący w HfH ₂	36
2 Pędowa postać równań Eliashberga	43
2.1 Niezbalansowany stan nadprzewodzący	43
2.2 Wyprowadzenie pędowych równań Eliashberga	45
2.3 Wyniki uzyskane dla sieci kwadratowej	47
3 Pełne równania Eliashberga dla do połowy wypełnionego pasma elektronowego	52
3.1 Wprowadzenie	52
3.2 Stan nadprzewodzący w przybliżeniu izotropowym: podejście analityczne	55
3.3 Niezbalansowany stan nadprzewodzący na sieci kwadratowej - przybliżenie izotropowe	57
3.4 Niezbalansowany stan nadprzewodzący - pełne równania Eliashberga	58
4 Efekty nieadiabaticzne w stanie nadprzewodzącym	64
4.1 Efekty nieadiabaticzne w dwuwarstwie Li-hBN	64
4.1.1 Stan nadprzewodzący w Li-hBN	64
4.1.2 Izotropowe równania Eliashberga uwzględniające poprawki wierzchołkowe do oddziaływania elektron-fonon	66
4.1.3 Rezultaty uzyskane dla związku Li-hBN	68
4.1.4 Podsumowanie i dyskusja wyników otrzymanych dla Li-hBN	73
4.2 Pełne równania Eliashberga z uwzględnieniem poprawek wierzchołkowych oddziaływania elektron-fonon	75

4.3 Znaczenie poprawek wierzchołkowych rzędów wyższych niż g^4	79
Podsumowanie	83
Bibliografia	87
Spis rysunków	102
Spis tabel	106

Abstract

The superconducting state is a phenomenon that has amazed and fascinated scientists from its discovery in 1911 [1] to the present day. Theories describing the superconducting state, such as the Bardeen-Cooper-Schrieffer mean-field theory (BCS) [2, 3] and its generalization, the standard Migdal-Eliashberg theory [4], were a great achievement in solid-state physics. These models made it possible to describe the properties of many superconductors. This fact is due to the fact that a very large group of materials has a relatively simple structure, which leads to a comparatively simple description of their electronic, phonon and electron-phonon properties. Therefore, in order to show how many different physical systems can be described by the standard (isotropic) Migdal-Eliashberg theory, in my doctoral dissertation I presented an analysis of the superconducting state in three materials: BaGe₃ [5, 6], HfH₂ [7, 8] i Cr₃RhN [9, 10, 11]. These superconductors differ in many aspects, such as the electron and phonon crystal structure, the electron-phonon coupling constant (λ) and the value of the critical temperature (T_C). In my doctoral dissertation, I showed that these systems can be described very accurately using the isotropic Migdal-Eliashberg theory, i.e. one in which the self-reconciliation of solutions to Eliashberg equations occurs only in relation to electron and phonon energy.

However, not all superconductors fit into the isotropic description framework. There are materials for which the theoretically determined properties of the superconducting state do not agree with the experimental results. This may be caused by too far-reaching approximations used in the standard Eliashberg formalism, such as: assuming a constant electron density of states [12, 13], omitting the dependence of the Eliashberg equations on the electronic wave vector (\mathbf{k}) [14, 15], taking into account the Coulomb pseudopotential (μ^*) [16, 17] - parameter, which for low values is interpreted as the effective Coulomb interaction between electrons. It is also worth mentioning the approximation of the infinitely wide electron band and the assumption of a half-filled electron band [17]. It is also of considerable importance to take into account the theorem of Migdal [18], which assumes that the vertex corrections to the electron-phonon interaction are negligible. Many of these approximations can significantly affect the properties of the superconducting state of unconventional superconductors.

There are many approximations in the standard Migdal-Eliashberg theory, and omitting them all is an extremely difficult and complicated task. Therefore, in my dissertation, I presented the first steps to go beyond the standard Eliashberg scheme, namely I presented a self-consistent analysis of the properties of the superconducting state, taking into account the electron and phonon wave vector in the calculations and the non-adiabatic effects resulting from the vertex corrections of the electron-phonon interaction.

In the first step, I derived the Eliashberg equations dependent only on the electron momentum, investigating the anisotropic properties of the superconducting state [19]. In this case, I analyzed the superconducting state for a different number of electron band fills $\langle n \rangle \in \langle 0, 2; 1 \rangle$. Then I presented the analysis of the superconducting state taking into account the independent variables in Eliashberg's theory: the electron and phonon wave vector and the Matsubara frequency [20]. In this case, due to the higher complexity of the system of equations, I assumed a half-filled electron band. The difficulty in studying both types of the discussed equations is to take into account all the anisotropic properties of the tested materials. Therefore, I analyze a relatively simple physical system: a two-dimensional square lattice. This allowed for a very detailed study of the anisotropic properties of the superconducting state. The most important and unprecedented result of this analysis in the literature is the information about the existence of an unbalanced superconducting state when the dependence of the equations on the wave vector is taken into account. An unbalanced superconducting state is a state for which the value of the coupling constant in the diagonal self-energy channel is different from the value of the coupling constant in the Cooper channel (non-diagonal self-energy channel). In my doctoral dissertation, I showed that the wave vector-dependent solutions of Eliashberg's equations are characterized by significant heterogeneity in the momentum space. This fact is very often overlooked in the discussion of the superconducting state induced by the linear electron-phonon interaction. However, it may be particularly important in a situation when the vertex corrections to the electron-phonon interaction are large, because their significance is determined by the momentum dependence of the functions $\Delta_{\mathbf{k}}$, $Z_{\mathbf{k}}$ and $\chi_{\mathbf{k}}$, which are solutions to the Eliashberg equations [21, 22, 23, 24].

In the next stage, I took into account the commonly used theorem of Migdal [18], justifying the omission of contributions from the vertex corrections of the electron-phonon interaction in the Eliashberg equations. This theorem states that if the characteristic energy of phonons in the examined physical system is much lower than the characteristic energy of electrons, then the non-adiabatic effects are insignificant. However, studies of the superconducting state show that there are systems such as fullerene systems [25, 26], the high- T_C cuprates [27, 28, 29], the heavy fermion compounds [30], the superconductors under high magnetic fields [31] and low-dimensional materials [32, 33, 34, 35, 36, 37], which do not meet the above condition, due to the relatively low energy of electrons in relation to the energy of phonons, or a high value the electron-phonon coupling constant. An example of a low-dimensional material in which a non-adiabatic superconducting state is induced is the Li-hBN bilayer - a system composed of two hexagonal planes consisting of boron and nitrogen atoms intercalated by lithium atoms [38]. Analysis of electron and phonon structures showed that this material has Fermi energy and Debye frequency of $\varepsilon_F = 417.58$ meV and $\omega_D = 165.56$ meV, respectively [39, 40]. The coupling between electrons and phonons reaches the value of $\lambda = 1.17$ [41]. Consequently, this leads to a high value of the Migdal dimensionless ratio: $\lambda\omega_D/\varepsilon_F \sim 0.46$. This result made me decide to investigate the non-adiabatic superconducting state of Li-hBN using the generalized isotropic Eliashberg equations available in the literature, taking into account the vertex corrections to the electron-phonon interaction in the lowest order [42]. I compared the obtained results with the standard Eliashberg's formalism, showing that the properties of the superconducting state in this type of materials should be determined with the use of formalism explicitly taking into account

the vertex corrections, due to the risk of a significant overestimation of the critical temperature [43]. Besides, I proved on the example of the discussed compound that taking into account the successive, higher orders of vertex corrections for the electron-phonon interaction is redundant due to insignificant changes in the critical temperature.

The results obtained during the analysis of the non-adiabatic superconducting state prompted me to go beyond the standard Eliashberg scheme, namely to determine the full Eliashberg equations depending on momentum and energy and taking into account the vertex corrections of the electron-phonon interaction in the lowest order. To derive the aforementioned system of equations, I used the formalism of the thermodynamic Green functions, in this case developing the Green matrix function with respect to the equations of motion of the Matsubara type in the second order. These calculations led to a coherent, self-consistent model of a non-adiabatic superconducting state, not present in the literature so far. The analysis of the presented equations shows that omitting Migdal theorem not only causes the existence of additional terms in Eliashberg equations, corresponding to taking into account the next order of vertex corrections, but also modifies the standard terms of the equations under consideration. This result was not included in the isotropic Eliashberg equations [4], which makes this result original and unconventional.

Streszczenie

Stan nadprzewodzący jest zjawiskiem, które zadziwia i fascynuje naukowców od czasów jego odkrycia w roku 1911 [1], aż po dzień dzisiejszy. Teorie, opisujące stan nadprzewodzący, takie jak: średniopolowa teoria Bardeena, Coopera i Schrieffera (BCS) [2, 3] oraz jej uogólnienie, czyli standardowa teoria Migdala-Eliashberga [4], były wielkim osiągnięciem fizyki ciała stałego. Modele te pozwoliły opisać właściwości wielu nadprzewodników. Fakt ten wynika stąd, że bardzo duża grupa materiałów posiada względnie prostą budowę strukturalną, co prowadzi do stosunkowo łatwego opisu ich właściwości elektronowych, fononowych i oddziaływania elektron-fonon. W związku z tym, aby pokazać jak wiele różnych układów fizycznych może być opisanych standardową (izotropową) teorią Migdala-Eliashberga, w pracy doktorskiej zaprezentowałam analizę stanu nadprzewodzącego w trzech materiałach: BaGe_3 [5, 6], HfH_2 [7, 8] i Cr_3RhN [9, 10, 11]. Nadprzewodniki te różnią się między sobą wieloma aspektami, takimi jak strukturą krystaliczną, strukturą elektronową oraz fononową. W pracy doktorskiej pokazałam, że układy te bardzo dokładnie mogą zostać opisane za pomocą izotropowej teorii Migdala-Eliashberga, czyli takiej w której samouzgodnienie rozwiązań równań Eliashberga występuje jedynie względem energii elektronicznej oraz fononowej.

Nie wszystkie jednak nadprzewodniki wpisują się w ramy opisu izotropowego. Istnieją materiały, dla których teoretycznie wyznaczone właściwości stanu nadprzewodzącego nie zgadzają się z wynikami doświadczalnymi. Spowodowane to może być zbyt daleko idącymi przybliżeniami stosowanymi w standardowym formalizmie Eliashberga, takimi jak: przyjęcie stałej elektronicznej gęstości stanów [12, 13], pominięcie zależności równań Eliashberga od elektronicznego wektora falowego (\mathbf{k}) [14, 15], uwzględnienie pseudopotencjału kulombowskiego (μ^*) - parametru, który dla niskich wartości interpretowany jest jako efektywne oddziaływanie Coulomba pomiędzy elektronami [16, 17]. Warto również wspomnieć o przybliżeniu nieskończenie szerokiego pasma elektronicznego oraz założeniu do połowy wypełnionego pasma elektronicznego [17]. Niebagatelne znaczenie ma też uwzględnienie twierdzenia Migdala [18], które zakłada, że poprawki wierzchołkowe do oddziaływania elektron-fonon są nieistotne. Wiele z wymienionych czynników może znacząco wpływać na właściwości stanu nadprzewodzącego niekonwencjonalnych nadprzewodników.

Przybliżeń występujących w standardowej teorii Migdala-Eliashberga występuje wiele, a pominięcie ich wszystkich jest zadaniem niezwykle trudnym i skomplikowanym. W związku z tym w pracy doktorskiej zaprezentowałam pierwsze kroki wyjścia poza standardowy schemat Eliashberga. Mianowicie przedstawiłam samouzgodnioną analizę właściwości stanu nadprzewodzącego uwzględniając w obliczeniach elektroniczny i fononowy wektor falowy oraz biorąc pod uwagę efekty nieadiabacyjne pochodzące od poprawek wierzchołkowych oddziaływania elektron-fonon.

W pierwszym kroku wyprowadziłam równania Eliashberga zależne jedynie od pędu elektronowego, badając anizotropowe właściwości stanu nadprzewodzącego [19]. W tym przypadku przeanalizowałam stan nadprzewodzący dla zróżnicowanego wypełnienia pasma elektronowego $\langle n \rangle \in \langle 0, 2; 1 \rangle$. Następnie zaprezentowałam analizę stanu nadprzewodzącego uwzględniając zmienne niezależne w teorii Eliashberga: elektronowy i fononowy wektor falowy oraz częstość Matsubary [20]. W tym przypadku przyjąłam, ze względu na wyższy poziom skomplikowania układu równań, do połowy wypełnione pasmo elektronowe. Trudność w badaniu obu typów omawianych równań polega na wzięciu pod uwagę wszystkich anizotropowych właściwości rozważanych materiałów. Dlatego poddałam analizie względnie prosty układ fizyczny: dwuwymiarową sieć kwadratową. Pozwoliło to na bardzo dokładne zbadanie anizotropowych właściwości stanu nadprzewodzącego. Najważniejszym i niespotykanym dotąd w literaturze wynikiem tej analizy jest informacja o istnieniu niezbalansowanego stanu nadprzewodzącego w przypadku, gdy bierze się pod uwagę zależność równań od wektora falowego. Niezbalansowany stan nadprzewodzący, to stan dla którego wartość stałej sprzężenia w kanale diagonalnym energii własnej jest różna od wartości stałej sprzężenia w kanale Coopera (kanale niediagonalnym energii własnej). W pracy doktorskiej wykazałam, że rozwiązania równań Eliashberga zależne od wektora falowego charakteryzują się istotną niejednorodnością w przestrzeni pędu. Fakt ten jest bardzo często pomijany w rozważaniach dotyczących stanu nadprzewodzącego indukowanego przez liniowe oddziaływanie elektron-fonon. Może on być jednak szczególnie ważny w sytuacji, gdy poprawki wierzchołkowe do oddziaływania elektron-fonon są duże, ponieważ ich znaczenie determinowane jest przez zależność pędową funkcji $\Delta_{\mathbf{k}}$, $Z_{\mathbf{k}}$ oraz $\chi_{\mathbf{k}}$, będących rozwiązaniami równań Eliashberga [21, 22, 23, 24].

W następnym etapie wzięłam pod uwagę powszechnie stosowane twierdzenie Migdala [18], uzasadniające pominięcie w równaniach Eliashberga wkładów pochodzących od poprawek wierzchołkowych oddziaływania elektron-fonon. Twierdzenie to mówi, że jeśli charakterystyczna energia fononów w badanym układzie fizycznym jest dużo mniejsza od energii charakterystycznej elektronów, to efekty nieadiabaticzne są nieistotne. Jednakże badania stanu nadprzewodzącego pokazują, że istnieją układy, takie jak układy fullerenowe [25, 26], wysokotemperaturowe miedziany [27, 28, 29], ciężko-fermionowe związki [30], nadprzewodniki znajdujące się pod wpływem silnego pola magnetycznego [31], czy też niskowymiarowe materiały [32, 33, 34, 35, 36, 37], które nie spełniają powyższego warunku, ze względu na relatywnie niską energię elektronów w stosunku do energii fononów, czy też wysoką wartość stałej sprzężenia elektron-fonon. Przykładem niskowymiarowego materiału, w którym indukuje się nieadiabaticzny stan nadprzewodzący, jest dwuwarstwowy Li-hBN - układ złożony z dwóch heksagonalnych płaszczyzn składających się z atomów boru i azotu, interkalowanych atomami litu [38]. Analiza struktur elektronowych i fononowych pokazała, że materiał ten posiada energię Fermiego i częstość Debye'a wynoszącą odpowiednio $\varepsilon_F = 417,58$ meV i $\omega_D = 165,56$ meV [39, 40]. Sprzężenie pomiędzy elektronami i fononami osiąga wartość $\lambda = 1,17$ [41]. W konsekwencji prowadzi to do wysokiej wartości bezwymiarowego stosunku Migdala: $\lambda\omega_D/\varepsilon_F \sim 0,46$. Wynik ten sprawił, że postanowiłam zbadać nieadiabaticzny stan nadprzewodzący Li-hBN za pomocą dostępnych w literaturze uogólnionych izotropowych równań Eliashberga, uwzględniających poprawki wierzchołkowe do oddziaływania elektron-fonon w najniższym rzędzie [42]. Otrzymane rezultaty porównałam z wynikami uzyskanymi w ramach standardowego formalizmu Eliashberga, pokazując tym samym, że właściwości stanu nadprze-

wodzącego w tego typu materiałach powinny być wyznaczone przy pomocy formalizmu jawnie uwzględniającego poprawki wierzchołkowe, ze względu na ryzyko znacznego przeszacowania temperatury krytycznej [43]. Poza tym udowodniłam na przykładzie omawianego związku, że uwzględnienie kolejnych, wyższych rzędów poprawek wierzchołkowych do oddziaływania elektron-fonon jest zbędne, ze względu na nieznaczące zmiany w temperaturze krytycznej.

Rezultaty uzyskane podczas analizy nieadiabatyicznego stanu nadprzewodzącego skłoniły mnie do wyjścia poza standardowy schemat Eliashberga, a mianowicie wyznaczenia pełnych równań Eliashberga zależnych od pędu i energii oraz uwzględniających poprawki wierzchołkowe oddziaływania elektron-fonon w najniższym rzędzie. Do wyprowadzenia wspomnianego układu równań wykorzystałam formalizm termodynamicznych funkcji Greena, rozwijając w tym przypadku macierzową funkcję Greena względem równań ruchu typu Matsubary w drugim rzędzie. Obliczenia te doprowadziły mnie do uzyskania spójnego, samouzgodnionego modelu nieadiabatyicznego stanu nadprzewodzącego, nie omawianego do tej pory w literaturze. Analiza przedstawionych równań pokazuje, że pominięcie twierdzenie Migdala, nie tylko powoduje istnienie dodatkowych członów w równaniach Eliashberga, odpowiadających uwzględnieniu kolejnemu rzędowi poprawek wierzchołkowych, ale również modyfikuje standardowe człony rozważanych równań. Wyniku tego nie uwzględniono w izotropowych równaniach Eliashberga [4], co czyni rezultat ten oryginalnym i niekonwencjonalnym.

Wstęp

Rozprawa doktorska dotyczy uogólnienia standardowej, izotropowej teorii Eliashberga [4], powszechnie stosowanej do opisu właściwości termodynamicznych stanu nadprzewodzącego indukowanego przez oddziaływanie elektron-fonon. W szczególności teorię Eliashberga wykorzystuje się w przypadku pierwiastków lub związków chemicznych wykazujących znaczne efekty retardacyjne oraz sprzężeniowe [4]. Standardowy formalizm Eliashberga bierze pod uwagę jedynie liniowe oddziaływanie elektron-fonon [44, 45]. Pozostałe oddziaływania, istotne z fizycznego punktu widzenia, albo się zupełnie pomija, albo uwzględnia się tylko w funkcji Eliashberga - stanowiącej funkcję wejściową do równań (np. oddziaływanie spin-orbita [46, 47]). Oddziaływanie kulombowskie [16] wprowadza się do modelu parametrycznie. Poza powyższym istnieje również szeroka grupa nadprzewodników, w których występują inne czynniki, nieuwzględnione w standardowym schemacie Eliashberga, które znacznie modyfikują właściwości stanu nadprzewodzącego, na przykład znaczne efekty anizotropowe [14, 15, 25], anharmoniczne [48] lub nieadiabaticzne [41, 49, 50, 51, 52]. W związku z tym, materiały te nie mogą być opisane w ramach standardowego formalizmu Eliashberga. Ze względu na to w pracy doktorskiej rozszerzyłam standardowy, izotropowy opis stanu nadprzewodzącego, poprzez uwzględnienie właściwości anizotropowych oraz nieadiabaticznych.

Rozprawa doktorska składa się z czterech rozdziałów.

W pierwszym rozdziale omówiłam szczegółowo wyprowadzenie pełnych równań Eliashberga oraz stosowane przybliżenia doprowadzające do ich postaci izotropowej. Ma to na celu wprowadzenie czytelnika w formalizm Eliashberga oraz ułatwienie zrozumienia stosowanych uogólnień związanych z wyjściem poza standardowy schemat rozumowania. Następnie przedstawiłam szczegółową analizę właściwości termodynamicznych stanu nadprzewodzącego uzyskaną w ramach standardowych (izotropowych) równań Eliashberga dla związków: BaGe_3 , Cr_3RhN oraz HfH_2 . Jednym z głównych celów zaprezentowanych rozważań jest pokazanie czytelnikowi, że izotropowe równania Eliashberga poprawnie przewidują właściwości stanu nadprzewodzącego dla bardzo różnorodnej grupy materiałów. Jednak standardowy schemat Eliashberga należy stosować bardzo ostrożnie dla należycie uzasadnionych przypadków.

Drugi rozdział poświęcony jest omówieniu analizy anizotropowego stanu nadprzewodzącego. Rozważania zaczęłam od zaprezentowania procedury wyprowadzenia równań Eliashberga samozgodzonych po wektorach falowych. Następnie przedstawiłam analizę właściwości termodynamicznych anizotropowego stanu nadprzewodzącego na modelowej, dwuwymiarowej sieci kwadratowej przyjmując szeroki zakres wypełnienia pasma elektronowego $\langle n \rangle \in \langle 0, 2; 1 \rangle$.

W rozdziale trzecim zaprezentowałam rozważania dotyczące pełnego modelu Eliashberga dla

sieci kwadratowej. Rozwiązania równań uzyskałam w sposób samouzgodniony zarówno po pędzie, jak i energii. Badania przeprowadziłam dla przypadku do połowy wypełnionego pasma elektrowego, co pozwoliło mi na wzięcie pod uwagę jedynie dwóch pierwszych z czterech równań, opisujących parametr porządku oraz czynnik renormalizujący funkcję falową.

Rozdział czwarty dotyczy analizy stanu nadprzewodzącego uwzględniającego efekty nieadiabatyczne. Pod uwagę wzięłam związek Li-hBN, dla którego bezwymiarowy stosunek Migdala przyjmuje wysoką wartość. Badania nieadiabatycznego stanu nadprzewodzącego w Li-hBN pokazały, że nie należy spodziewać się wysokiej temperatury krytycznej przejścia do stanu nadprzewodzącego przewidywanej przez standardowy formalizm Eliashberga. Pominięcie efektów nieadiabatycznych może doprowadzić do przeszacowania temperatury krytycznej nawet o około 40%. Dodatkowo w rozdziale zostało omówione wyprowadzenie pełnych równań Eliashberga, które uwzględniają efekty nieadiabatyczne, poprzez wzięcie pod uwagę poprawek wierzchołkowych oddziaływania elektron-fonon w najniższym rzędzie. Ostatnia część rozdziału czwartego dotyczy analizy znaczenia poprawek wierzchołkowych oddziaływania elektron-fonon w wyższych rzędach.

Pracę doktorską kończy podsumowanie omawiające najistotniejsze wyniki otrzymane podczas badań prowadzonych w ramach rozprawy.

Dysertacja zawiera również obszerny spis literatury przedmiotu, spis rysunków oraz tabel ujętych w pracy.

Rozdział 1

Formalizm Eliashberga

W rozdziale prezentuję wyprowadzenie klasycznych równań Eliashberga. Analiza ta jest znana i szeroko omawiana w literaturze przedmiotu. Zdecydowałam się na zamieszczenie tego rozdziału ze względu na fakt, że w dalszych częściach rozprawy omawiam uogólnienie klasycznego formalizmu Eliashberga. Łatwiej więc będzie można zrozumieć w jakim kierunku prowadzę rozważania.

1.1 Wyprowadzenie pełnych równań Eliashberga

Pełna teoria, opisująca właściwości termodynamiczne fononowo-indukowanego nadprzewodnictwa, została przedstawiona w 1960 roku przez Gerasima Eliashberga [4]. Teoria ta pozwala na opis właściwości termodynamicznych stanu nadprzewodzącego na poziomie ilościowym. Jest jednym z największych osiągnięć teoretycznych i głównym narzędziem stosowanym w dziedzinie fononowo-indukowanego nadprzewodnictwa. Eliashberg uogólnił model BCS na przypadki, w których należy uwzględnić znaczne efekty retardacyjne i silno-sprzężeniowe. Efekty te występują w większości badanych obecnie materiałach, takich jak układy znajdujące się pod działaniem wysokiego ciśnienia: H_2S , H_3S , LaH_{10} , [53, 54, 55, 56], układy węglowe: grafen [32, 33, 57, 58], fullereny (K_3C_{60} , RbC_{60}) [25, 26], układy wielopasmowe: MgB_2 , CaC_6 [59, 60] oraz układy niskowymiarowe: silicen, fosforen, borofen [34, 36, 37, 61, 35], itp.

Równania Eliashberga wyprowadza się wychodząc od hamiltonianu Fröhlicha. Operator ten jawnie modeluje liniowe sprzężenie pomiędzy podukładem elektronowym i fononowym [44, 45]:

$$H = \sum_{\mathbf{k}\sigma} \bar{\varepsilon}_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma} + \sum_{\mathbf{q}} \omega_{\mathbf{q}} b_{\mathbf{q}}^\dagger b_{\mathbf{q}} + \sum_{\mathbf{k}\mathbf{q}\sigma} g_{\mathbf{k},\mathbf{k}+\mathbf{q}} c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma} (b_{-\mathbf{q}}^\dagger + b_{\mathbf{q}}). \quad (1.1)$$

W powyższym wyrażeniu $\bar{\varepsilon}_{\mathbf{k}}$ określa funkcję $\bar{\varepsilon}_{\mathbf{k}} = \varepsilon_{\mathbf{k}} - \mu$, która modeluje energię pasmową $\varepsilon_{\mathbf{k}}$ jednocząstkowego stanu elektronowego, przy czym μ oznacza potencjał chemiczny. Funkcja $\omega_{\mathbf{q}}$ określa energię drgań fononów (fononową relację dyspersyjną). Symbole $c_{\mathbf{k}\sigma}^{(\dagger)}$, $b_{\mathbf{q}}^{(\dagger)}$ to operatory anihilacji (krecacji) odpowiednio elektronu w stanie Blocha o pędzie \mathbf{k} i spinie $\sigma \in \{\uparrow, \downarrow\}$ oraz fononu o pędzie \mathbf{q} .

Pierwszy człon hamiltonianu Fröhlicha opisuje ruch elektronów w statycznej sieci krystalicznej (tzw. model Drudego) [62]. Drugi człon modeluje gaz nieoddziałujących fononów (tzw. model

Debye'a) [63]. Ostatni człon charakteryzuje liniowe sprzężenie pomiędzy elektronami a fononami, gdzie symbol $g_{\mathbf{k},\mathbf{k}+\mathbf{q}}$ reprezentuje elementy macierzowe oddziaływania.

Zapiszę hamiltonian Fröhlicha w notacji macierzowej:

$$H = \sum_{\mathbf{k}} \bar{\epsilon}_{\mathbf{k}} \Psi_{\mathbf{k}}^{\dagger} \tau_3 \Psi_{\mathbf{k}} + \sum_{\mathbf{q}} \omega_{\mathbf{q}} b_{\mathbf{q}}^{\dagger} b_{\mathbf{q}} + \sum_{\mathbf{k}\mathbf{q}} g_{\mathbf{k},\mathbf{k}+\mathbf{q}} \Psi_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^{\dagger} \tau_3 \Psi_{\mathbf{k}} \phi_{\mathbf{q}}, \quad (1.2)$$

gdzie $\Psi_{\mathbf{k}}^{\dagger}, \Psi_{\mathbf{k}}$ to spinory Nambu, które przyjmują postać:

$$\Psi_{\mathbf{k}}^{\dagger} = \begin{pmatrix} c_{\mathbf{k}\uparrow}^{\dagger} & c_{-\mathbf{k}\downarrow} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} c_{\mathbf{k}\uparrow}^{\dagger} & c_{-\mathbf{k}\downarrow} \\ 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad (1.3)$$

$$\Psi_{\mathbf{k}} = \begin{pmatrix} c_{\mathbf{k}\uparrow} \\ c_{-\mathbf{k}\downarrow}^{\dagger} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} c_{\mathbf{k}\uparrow} & 0 \\ c_{-\mathbf{k}\downarrow}^{\dagger} & 0 \end{pmatrix}. \quad (1.4)$$

Zakłada się, że operatory $\Psi_{\mathbf{k}}$ i $\Psi_{\mathbf{k}}^{\dagger}$ spełniają relację antykomutacji [64]:

$$\{\Psi_{\mathbf{k}}, \Psi_{\mathbf{k}'}^{\dagger}\} = \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \tau_0, \quad (1.5)$$

gdzie symbol $\delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}$ reprezentuje deltę Kroneckera [65]. Macierze Pauliego mają postać [66]:

$$\tau_0 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad \tau_1 = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \tau_2 = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \tau_3 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}. \quad (1.6)$$

Ostatni symbol w hamiltonianie (1.2) nazywa się operatorem propagatora fononowego:

$$\phi_{\mathbf{q}} = b_{-\mathbf{q}}^{\dagger} + b_{\mathbf{q}}. \quad (1.7)$$

W dalszych rozważaniach będę wykorzystywać równania ruchu dla funkcji termodynamicznych [67]. W przypadku fermionowym równania przyjmują postać:

$$i\omega_n \langle\langle A|B \rangle\rangle_{i\omega_n} = \langle\{A,B\}\rangle + \langle\langle [A,H] |B \rangle\rangle_{i\omega_n} \quad (1.8)$$

lub

$$i\omega_n \langle\langle A|B \rangle\rangle_{i\omega_n} = \langle\{A,B\}\rangle - \langle\langle A | [B,H] \rangle\rangle_{i\omega_n}, \quad (1.9)$$

gdzie częstości Matsubary wyrażają się wzorem: $\omega_n = \frac{\pi}{\beta}(2n-1)$, $n \in \mathbb{Z}$. Z drugiej strony dla bozonów równania ruchu wyrażają się wzorami:

$$i\omega_l \langle\langle A|B \rangle\rangle_{i\omega_l} = \langle[A,B]\rangle + \langle\langle [A,H] |B \rangle\rangle_{i\omega_l} \quad (1.10)$$

lub

$$i\omega_l \langle\langle A|B \rangle\rangle_{i\omega_l} = \langle[A,B]\rangle - \langle\langle A | [B,H] \rangle\rangle_{i\omega_l}, \quad (1.11)$$

gdzie $\omega_l = 2\pi l/\beta$, $l \in \mathbb{Z}$. Symbol $\beta = 1/k_B T$. W powyższym zapisie występują komutatory

i antykomutatory:

$$[A, B] = AB - BA, \quad \{A, B\} = AB + BA. \quad (1.12)$$

W celu skonstruowania równań Eliashberga, należy wyprowadzić macierzowe równanie Dysona. W pierwszym kroku definiuje się macierzową funkcję Greena:

$$\left\langle \left\langle \Psi_{\mathbf{k}} | \Psi_{\mathbf{k}}^\dagger \right\rangle \right\rangle_{i\omega_n} = \begin{pmatrix} \left\langle \left\langle c_{\mathbf{k}\uparrow} | c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger \right\rangle \right\rangle_{i\omega_n} & \left\langle \left\langle c_{\mathbf{k}\uparrow} | c_{-\mathbf{k}\downarrow} \right\rangle \right\rangle_{i\omega_n} \\ \left\langle \left\langle c_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger | c_{\mathbf{k}\uparrow} \right\rangle \right\rangle_{i\omega_n} & \left\langle \left\langle c_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger | c_{-\mathbf{k}\downarrow} \right\rangle \right\rangle_{i\omega_n} \end{pmatrix}.$$

Powyżej temperatury krytycznej elementy diagonalne macierzy $\left\langle \left\langle \Psi_{\mathbf{k}} | \Psi_{\mathbf{k}}^\dagger \right\rangle \right\rangle_{i\omega_n}$ determinują właściwości stanu normalnego. Poniżej T_C wszystkie elementy odnoszą się do stanu nadprzewodzącego. Wyprowadzenie równania Dysona [68] dla funkcji Greena $\left\langle \left\langle \Psi_{\mathbf{k}} | \Psi_{\mathbf{k}}^\dagger \right\rangle \right\rangle_{i\omega_n}$ rozpoczyna się od skorzystania z pierwszego równania ruchu (1.8). Po wykonaniu rachunków otrzymałam:

$$(i\omega_n \tau_0 - \bar{\epsilon}_{\mathbf{k}} \tau_3) \left\langle \left\langle \Psi_{\mathbf{k}} | \Psi_{\mathbf{k}}^\dagger \right\rangle \right\rangle_{i\omega_n} = \tau_0 + \sum_{\mathbf{q}} g_{\mathbf{k}-\mathbf{q}, \mathbf{k}} \tau_3 \left\langle \left\langle \Psi_{\mathbf{k}-\mathbf{q}} \phi_{\mathbf{q}} | \Psi_{\mathbf{k}}^\dagger \right\rangle \right\rangle_{i\omega_n}. \quad (1.13)$$

W trakcie obliczeń wykorzystywałam następujące zależności:

$$\left[\Psi_{\mathbf{k}}, \Psi_{\mathbf{k}}^\dagger \tau_3 \Psi_{\mathbf{k}'} \right] = \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \tau_3 \Psi_{\mathbf{k}'}, \quad (1.14)$$

$$\left[\Psi_{\mathbf{k}}, \Psi_{\mathbf{k}'+\mathbf{q}}^\dagger \tau_3 \Psi_{\mathbf{k}'} \right] = \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'+\mathbf{q}} \tau_3 \Psi_{\mathbf{k}'}. \quad (1.15)$$

Nieznaną funkcję Greena $\left\langle \left\langle \Psi_{\mathbf{k}-\mathbf{q}} \phi_{\mathbf{q}} | \Psi_{\mathbf{k}}^\dagger \right\rangle \right\rangle_{i\omega_n}$ z równania (1.13) obliczamy biorąc pod uwagę drugie równanie ruchu (1.9). W trakcie obliczeń wykorzystywałam następujące zależności:

$$\left[\Psi_{\mathbf{k}}^\dagger, \Psi_{\mathbf{k}'}^\dagger \tau_3 \Psi_{\mathbf{k}'} \right] = -\Psi_{\mathbf{k}'}^\dagger \tau_3 \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}, \quad (1.16)$$

$$\left[\Psi_{\mathbf{k}}^\dagger, \Psi_{\mathbf{k}'+\mathbf{q}}^\dagger \tau_3 \Psi_{\mathbf{k}'} \right] = -\Psi_{\mathbf{k}'+\mathbf{q}}^\dagger \tau_3 \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}. \quad (1.17)$$

Po kilku prostych przekształceniach dostajemy uzupełniające równanie ruchu:

$$(i\omega_n \tau_0 - \bar{\epsilon}_{\mathbf{k}} \tau_3) \left\langle \left\langle \Psi_{\mathbf{k}-\mathbf{q}} \phi_{\mathbf{q}} | \Psi_{\mathbf{k}}^\dagger \right\rangle \right\rangle_{i\omega_n} = \sum_{\mathbf{q}'} g_{\mathbf{k}, \mathbf{k}+\mathbf{q}'} \tau_3 \left\langle \left\langle \Psi_{\mathbf{k}-\mathbf{q}} \phi_{\mathbf{q}} | \Psi_{\mathbf{k}-\mathbf{q}'}^\dagger \phi_{\mathbf{q}'} \right\rangle \right\rangle_{i\omega_n}. \quad (1.18)$$

Wprowadzamy oznaczenia pomocnicze:

$$\begin{aligned} G_{\mathbf{k}}(i\omega_n) &= \left\langle \left\langle \Psi_{\mathbf{k}} | \Psi_{\mathbf{k}}^\dagger \right\rangle \right\rangle_{i\omega_n}, \\ G_{0\mathbf{k}}(i\omega_n) &= (i\omega_n \tau_0 - \bar{\epsilon}_{\mathbf{k}} \tau_3)^{-1}. \end{aligned} \quad (1.19)$$

Biorąc pod uwagę wyrażenia (1.13) oraz (1.18) otrzymujemy równanie typu Dysona:

$$G_{\mathbf{k}}(i\omega_n) = G_{0\mathbf{k}}(i\omega_n) + G_{0\mathbf{k}}(i\omega_n) M_{\mathbf{k}}(i\omega_n) G_{0\mathbf{k}}(i\omega_n). \quad (1.20)$$

W powyższym wyrażeniu symbol $M_{\mathbf{k}}(i\omega_n)$ należy utożsamić z macierzą energii własnej, która dla

oddziaływania elektron-fonon ma postać:

$$M_{\mathbf{k}}(i\omega_n) = \sum_{\mathbf{q}\mathbf{q}'} g_{\mathbf{k}-\mathbf{q},\mathbf{k}} g_{\mathbf{k},\mathbf{k}+\mathbf{q}'} \tau_3 \left\langle \left\langle \Psi_{\mathbf{k}-\mathbf{q}} \phi_{\mathbf{q}} | \Psi_{\mathbf{k}+\mathbf{q}'}^\dagger \phi_{\mathbf{q}'} \right\rangle \right\rangle_{i\omega_n} \tau_3. \quad (1.21)$$

Funkcję $\left\langle \left\langle \Psi_{\mathbf{k}-\mathbf{q}} \phi_{\mathbf{q}} | \Psi_{\mathbf{k}+\mathbf{q}'}^\dagger \phi_{\mathbf{q}'} \right\rangle \right\rangle_{i\omega_n}$ należy uprościć, w celu zastosowania metody samouzgodnienia. Przechodzę do reprezentacji czasowej:

$$\langle \langle A|B \rangle \rangle_\tau = -\langle T_\tau A(\tau) B(0) \rangle, \quad (1.22)$$

gdzie: $A(\tau) = e^{\tau H} A e^{-\tau H}$, to operator zależny od czasu τ . T_τ reprezentuje operator chronologicznego ustawienia w czasie. Symbol $\langle X \rangle$ określa średnią termodynamiczną (gdzie w miejsce X należy wstawić operator):

$$\langle X \rangle = \frac{Tr(e^{-\beta H} X)}{Tr(e^{-\beta H})}, \quad (1.23)$$

wielkość $Tr(Y)$ oznacza ślad macierzy Y . Zatem prawa strona równania (1.22) dana jest wyrażeniem:

$$\langle T_\tau A(\tau) B(0) \rangle = \theta(\tau) A(\tau) B(0) - \theta(-\tau) B(0) A(\tau), \quad (1.24)$$

gdzie $\theta(\tau)$ jest dystrybucją Theta-Heaviside'a [65].

Zwracam uwagę, że związek pomiędzy reprezentacją czasową i energetyczną określa transformacja Fouriera:

$$G_{\mathbf{k}\sigma}(\tau) = \frac{1}{\beta} \sum_n e^{-i\omega_n \tau} G_{\mathbf{k}\sigma}(i\omega_n), \quad (1.25)$$

$$G_{\mathbf{k}\sigma}(i\omega_n) = \int_0^\beta d\tau e^{i\omega_n \tau} G_{\mathbf{k}\sigma}(\tau). \quad (1.26)$$

Dodatkowo, z ortogonalności bazy fourierowskiej wynika następująca równość:

$$\frac{1}{\beta} \int_0^\beta d\tau e^{i(\omega_n - \omega_m)\tau} = \delta_{\omega_n \omega_m}. \quad (1.27)$$

Zatem interesująca nas funkcja Greena w reprezentacji czasowej ma postać:

$$\left\langle \left\langle \Psi_{\mathbf{k}-\mathbf{q}} \phi_{\mathbf{q}} | \Psi_{\mathbf{k}+\mathbf{q}'}^\dagger \phi_{\mathbf{q}'} \right\rangle \right\rangle_\tau = -\left\langle T_\tau \Psi_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}(\tau) \phi_{\mathbf{q}}(\tau) \Psi_{\mathbf{k}+\mathbf{q}'}^\dagger(0) \phi_{\mathbf{q}'}(0) \right\rangle. \quad (1.28)$$

Stosuję twierdzenie Wicka [68], które pozwala uprościć wyrażenie (1.28):

$$\begin{aligned} \left\langle T_\tau \Psi_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}(\tau) \phi_{\mathbf{q}}(\tau) \Psi_{\mathbf{k}+\mathbf{q}'}^\dagger(0) \phi_{\mathbf{q}'}(0) \right\rangle &\simeq \left\langle T_\tau \Psi_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}(\tau) \Psi_{\mathbf{k}+\mathbf{q}'}^\dagger(0) \right\rangle \delta_{\mathbf{k}-\mathbf{q},\mathbf{k}+\mathbf{q}'} \left\langle T_\tau \phi_{\mathbf{q}}(\tau) \phi_{\mathbf{q}'}(0) \right\rangle \\ &= \delta_{-\mathbf{q}\mathbf{q}'} \left\langle \left\langle \Psi_{\mathbf{k}-\mathbf{q}} | \Psi_{\mathbf{k}+\mathbf{q}'}^\dagger \right\rangle \right\rangle_\tau \left\langle \left\langle \phi_{\mathbf{q}} | \phi_{\mathbf{q}'} \right\rangle \right\rangle_\tau, \end{aligned} \quad (1.29)$$

przy czym funkcja $\left\langle \left\langle \phi_{\mathbf{q}} | \phi_{\mathbf{q}'} \right\rangle \right\rangle_\tau$ reprezentuje propagator fononowy. W kolejnym kroku należy wrócić do reprezentacji energetycznej:

$$\left\langle \left\langle \Psi_{\mathbf{k}-\mathbf{q}} \phi_{\mathbf{q}} | \Psi_{\mathbf{k}+\mathbf{q}'}^\dagger \phi_{\mathbf{q}'} \right\rangle \right\rangle_{i\omega_n} \simeq -\delta_{-\mathbf{q}\mathbf{q}'} \frac{1}{\beta} \sum_{\omega_l} G_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}(i\omega_l) \left\langle \left\langle \phi_{\mathbf{q}} | \phi_{-\mathbf{q}} \right\rangle \right\rangle_{i\omega_n - i\omega_l}. \quad (1.30)$$

Uwzględniając powyższe wyrażenie w równaniu na operator masowy, otrzymałam:

$$M(i\omega_n) = \frac{1}{\beta} \sum_{\omega_l} \sum_{\mathbf{q}} g_{\mathbf{k}-\mathbf{q},\mathbf{k}} g_{\mathbf{k},\mathbf{k}-\mathbf{q}} \tau_3 G_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}(i\omega_m) \tau_3 \langle\langle \phi_{\mathbf{q}} | \phi_{-\mathbf{q}} \rangle\rangle_{i\omega_n - i\omega_l}. \quad (1.31)$$

Propagator fononowy obliczyłam w ramach modelu nieoddziałujących fononów ($H = \sum_{\mathbf{q}} \omega_{\mathbf{q}} b_{\mathbf{q}}^{\dagger} b_{\mathbf{q}}$), przy czym założyłam symetryczną relację dyspersyjną ($\omega_{\mathbf{q}} = \omega_{-\mathbf{q}}$). Jego postać jest następująca:

$$\langle\langle \phi_{\mathbf{q}} | \phi_{-\mathbf{q}} \rangle\rangle_{i\omega_n - i\omega_l} = -\frac{2\omega_{\mathbf{q}}}{(\omega_n - \omega_l)^2 + \omega_{\mathbf{q}}^2}. \quad (1.32)$$

Następnie zastosowałam procedurę samouzgodnienia do energii własnej. Rozkład operatora masowego w bazie macierzy Pauliego ma postać:

$$M_{\mathbf{k}}(i\omega_n) = i\omega_n[1 - Z_{\mathbf{k}}(i\omega_n)]\tau_0 + \chi_{\mathbf{k}}(i\omega_n)\tau_3 + \varphi_{\mathbf{k}}(i\omega_n)\tau_1 + \bar{\varphi}_{\mathbf{k}}(i\omega_n)\tau_2, \quad (1.33)$$

gdzie parametr porządku należy zdefiniować wzorem:

$$\Delta_{\mathbf{k}}(i\omega_n) = \frac{\varphi_{\mathbf{k}}(i\omega_n) + i\bar{\varphi}_{\mathbf{k}}(i\omega_n)}{Z_{\mathbf{k}}(i\omega_n)}. \quad (1.34)$$

W równaniu (1.33) symbol $Z_{\mathbf{k}}(i\omega_n)$ reprezentuje czynnik renormalizujący funkcję falową. Fizycznie funkcja $Z_{\mathbf{k}}(i\omega_n)$ wiąże się bezpośrednio z masą efektywną elektronu $Z_{\mathbf{k}}(i\omega_n) \sim m_e^*/m_e$, gdzie m_e^* oznacza masę efektywną elektronu z uwzględnieniem oddziaływania elektron-fonon, m_e reprezentuje masę pasmową elektronu. Wielkość $\chi_{\mathbf{k}}(i\omega_n)$ nazywa się funkcją przesunięcia energii. Funkcja ta renormalizuje energię pasmową elektronu. Wielkości $\varphi_{\mathbf{k}}(i\omega_n)$ i $\bar{\varphi}_{\mathbf{k}}(i\omega_n)$ to niezrenormalizowane funkcje parametru porządku. W dalszych rozważaniach funkcję $\bar{\varphi}_{\mathbf{k}}(i\omega_n)$ można pominąć, ponieważ $\bar{\varphi}_{\mathbf{k}}(i\omega_n) = \varphi_{\mathbf{k}}(i\omega_n)$. Na podstawie tego co podałam widać, że parametr porządku dla stanu nadprzewodzącego jest dużo bardziej skomplikowany (funkcja o wartościach zespolonych) niż parametr uporządkowania magnetycznego. Z tego powodu wiąże się on z wielkościami mierzalnymi fazy nadprzewodzącej w subtelniejszy sposób. Mianowicie, iloczyn $\Delta_{\mathbf{k}}(i\omega_{n=1})\Delta_{\mathbf{k}}^*(i\omega_{n=1})$ należy powiązać z połówkową szerokością przerwy energetycznej na powierzchni Fermiego.

W kolejnym kroku wyznaczyłam jawną postać funkcji Greena $G_{\mathbf{k}}(i\omega_n)$, w tym celu posłużyłam się pełnym równaniem Dysona. Stąd:

$$G_{\mathbf{k}}^{-1}(i\omega_n) = G_{0\mathbf{k}}^{-1}(i\omega_n) - M_{\mathbf{k}}(i\omega_n). \quad (1.35)$$

Wstawiam następnie do powyższego równania wzór (1.33):

$$G_{\mathbf{k}}^{-1}(i\omega_n) = \begin{pmatrix} i\omega_n Z_{\mathbf{k}}(i\omega_n) - [\bar{\epsilon}_{\mathbf{k}} + \chi_{\mathbf{k}}(i\omega_n)] & -\varphi_{\mathbf{k}}(i\omega_n) \\ -\varphi_{\mathbf{k}}(i\omega_n) & i\omega_n Z_{\mathbf{k}}(i\omega_n) + [\bar{\epsilon}_{\mathbf{k}} + \chi_{\mathbf{k}}(i\omega_n)] \end{pmatrix}. \quad (1.36)$$

Wyznaczam funkcję odwrotną do funkcji $G_{\mathbf{k}}^{-1}(i\omega_n)$:

$$\det[G_{\mathbf{k}}^{-1}(i\omega_n)] = -[\omega_l Z_{\mathbf{k}}(i\omega_n)]^2 - [\bar{\epsilon}_{\mathbf{k}} + \chi_{\mathbf{k}}(i\omega_n)]^2 - [\varphi_{\mathbf{k}}(i\omega_n)]^2 = -D_{\mathbf{k}}(i\omega_n). \quad (1.37)$$

Stąd:

$$G_{\mathbf{k}}(i\omega_n) = -D_{\mathbf{k}}^{-1}(i\omega_n) [i\omega_n Z_{\mathbf{k}}(i\omega_n)\tau_0 + [\bar{\varepsilon}_{\mathbf{k}} + \chi_{\mathbf{k}}(i\omega_n)]\tau_3 + \varphi_{\mathbf{k}}(i\omega_n)\tau_1]. \quad (1.38)$$

Podstawiając równanie (1.38) do wyrażenia (1.31) otrzymałam:

$$\begin{aligned} M_{\mathbf{k}}(i\omega_n) &= \frac{1}{\beta} \sum_{\omega_m, \mathbf{q}} g_{\mathbf{k}-\mathbf{q}, \mathbf{k}} g_{\mathbf{k}, \mathbf{k}-\mathbf{q}} \frac{i\omega_m Z_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}(i\omega_m)}{D_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}(i\omega_m)} \tau_0 \langle \langle \phi_{\mathbf{q}} | \phi_{-\mathbf{q}} \rangle \rangle_{i\omega_n - i\omega_m} \\ &+ \frac{1}{\beta} \sum_{\omega_m, \mathbf{q}} g_{\mathbf{k}-\mathbf{q}, \mathbf{k}} g_{\mathbf{k}, \mathbf{k}-\mathbf{q}} \frac{\bar{\varepsilon}_{\mathbf{k}-\mathbf{q}} + \chi_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}(i\omega_m)}{D_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}(i\omega_m)} \tau_3 \langle \langle \phi_{\mathbf{q}} | \phi_{-\mathbf{q}} \rangle \rangle_{i\omega_n - i\omega_m} \\ &- \frac{1}{\beta} \sum_{\omega_m, \mathbf{q}} g_{\mathbf{k}-\mathbf{q}, \mathbf{k}} g_{\mathbf{k}, \mathbf{k}-\mathbf{q}} \frac{\varphi_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}(i\omega_m)}{D_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}(i\omega_m)} \tau_1 \langle \langle \phi_{\mathbf{q}} | \phi_{-\mathbf{q}} \rangle \rangle_{i\omega_n - i\omega_m}. \end{aligned} \quad (1.39)$$

Porównując wzór (1.39) ze wzorem (1.33) można uzyskać ogólną postać równań Eliashberga:

$$Z_{\mathbf{k}}(i\omega_n) = 1 + \frac{\omega_m}{\omega_n \beta} \sum_{\omega_m, \mathbf{q}} g_{\mathbf{k}-\mathbf{q}, \mathbf{k}} g_{\mathbf{k}, \mathbf{k}-\mathbf{q}} \frac{2\omega_{\mathbf{q}}}{(\omega_n - \omega_m)^2 + \omega_{\mathbf{q}}^2} \frac{\omega_m Z_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}(i\omega_m)}{D_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}(i\omega_m)}, \quad (1.40)$$

$$\chi_{\mathbf{k}}(i\omega_n) = -\frac{1}{\beta} \sum_{\omega_m, \mathbf{q}} g_{\mathbf{k}-\mathbf{q}, \mathbf{k}} g_{\mathbf{k}, \mathbf{k}-\mathbf{q}} \frac{2\omega_{\mathbf{q}}}{(\omega_n - \omega_m)^2 + \omega_{\mathbf{q}}^2} \frac{\bar{\varepsilon}_{\mathbf{k}-\mathbf{q}} + \chi_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}(i\omega_m)}{D_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}(i\omega_m)}, \quad (1.41)$$

$$\varphi_{\mathbf{k}}(i\omega_n) = \frac{1}{\beta} \sum_{\omega_m, \mathbf{q}} g_{\mathbf{k}-\mathbf{q}, \mathbf{k}} g_{\mathbf{k}, \mathbf{k}-\mathbf{q}} \frac{2\omega_{\mathbf{q}}}{(\omega_n - \omega_m)^2 + \omega_{\mathbf{q}}^2} \frac{\varphi_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}(i\omega_m)}{D_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}(i\omega_m)}, \quad (1.42)$$

Podany powyżej układ powinno się uzupełnić równaniem na potencjał chemiczny:

$$\langle n \rangle = 1 - \frac{2}{\beta} \sum_{\mathbf{k}, m} \frac{\bar{\varepsilon}_{\mathbf{k}} + \chi_{\mathbf{k}}(i\omega_m)}{D_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}(i\omega_m)}. \quad (1.43)$$

Równania Eliashberga tworzą nieliniowy układ algebraiczny, przy pomocy którego można wyznaczyć paramter porządku stanu nadprzewodzącego $\Delta_{\mathbf{k}}(i\omega_n)$, czynnik renormalizujący funkcję falową $Z_{\mathbf{k}}(i\omega_n)$, funkcję przesunięcia energii pasmowej $\chi_{\mathbf{k}}(i\omega_n)$ oraz potencjał chemiczny μ .

Równań (1.40)-(1.43) nie można rozwiązać w sposób analityczny. Znane są tylko samouzgodnione rozwiązania numeryczne w przybliżeniu izotropowym: $\Delta_{\mathbf{k}}(i\omega_n) \rightarrow \Delta(i\omega_n) \equiv \Delta_n$. Jakkolwiek ich uzyskanie nie jest proste i wymaga zastosowania skomplikowanych pakietów numerycznych. W pracy doktorskiej wielokrotnie rozwiązywałam izotropowe równania Eliashberga opierające się na oprogramowaniu stworzonym w zespole badawczym prowadzonym przez promotora pracy doktorskiej prof. Radosława Szczęśniaka [69]. Mój wkład w rozwój metod badawczych opracowanych do analizy stanu nadprzewodzącego polegał na samodzielnym opracowaniu sposobu rozwiązywania pełnych równań Eliashberga [20] oraz równań Eliashberga w przybliżeniu pędownym: $\Delta_{\mathbf{k}}(i\omega_n) \rightarrow \Delta_{\mathbf{k}}(i\omega_{n=1}) \equiv \Delta_{\mathbf{k}}$ [19].

1.2 Izotropowy formalizm Eliashberga

Ogólna postać równań Eliashberga (1.40)-(1.43) jest bardzo skomplikowana, dlatego równania upraszcza się do modelu izotropowego. W tym celu:

(i) przyjmuje się do połowy wypełnione pasmo elektronowe $\langle n \rangle = 1$, wówczas $\chi_{\mathbf{k}}(i\omega_n) = 0$ oraz $\mu = 0$. Należy zwrócić uwagę, że warunek $\langle n \rangle = 1$ dla większości nadprzewodników wynika z bardzo szerokiego pasma elektronowego;

(ii) zastępuje się sumowanie po wektorach falowych \mathbf{k} całkowaniem po energii ε , przy czym energię ε eliminujemy korzystając w twierdzenia o residuach [70].

Właściwości termodynamiczne stanu nadprzewodzącego są analizowane wykorzystując następujące równania Eliashberga określone na osi urojonej [4]:

$$\Delta_n Z_n = \pi k_B T \sum_{m=-M}^M \frac{[K(i\omega_n - i\omega_m) - \mu^*(\omega_m)]}{\sqrt{\omega_m^2 + \Delta_m^2}} \Delta_m, \quad (1.44)$$

$$Z_n = 1 + \pi k_B T \sum_{m=-M}^M \frac{K(i\omega_n - i\omega_m) \omega_m}{\sqrt{\omega_m^2 + \Delta_m^2} \omega_n}. \quad (1.45)$$

Funkcja $K(z)$ przyjmuje postać:

$$K(z) = 2 \int_0^{\omega_D} d\omega \frac{\omega}{\omega^2 - z^2} \alpha^2 F(\omega), \quad (1.46)$$

gdzie $\alpha^2 F(\omega)$ oznacza funkcję Eliashberga, która może być wyznaczona z eksperymentu tunelowego lub przy pomocy teorii funkcjonału gęstości (DFT) [71]:

$$\alpha^2 F(\omega) = \frac{1}{2\pi\rho(\varepsilon_F)} \sum_{\mathbf{q}\nu} \delta(\omega - \omega_{\mathbf{q}\nu}) \frac{\gamma_{\mathbf{q}\nu}}{\omega_{\mathbf{q}\nu}} \quad (1.47)$$

oraz

$$\gamma_{\mathbf{q}\nu} = 2\pi\omega_{\mathbf{q}\nu} \sum_{ij} \int \frac{d^3k}{\Omega_{BZ}} |g_{\mathbf{q}\nu}(\mathbf{k}, i, j)|^2 \delta(\varepsilon_{\mathbf{q},i}) \delta(\varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q},j}), \quad (1.48)$$

przy czym $\rho(\varepsilon_F)$ oznacza elektronową gęstość stanów na powierzchni Fermiego, Ω_{BZ} to objętość I strefy Brillouina.

Deparujące korelacje elektronowe są modelowane funkcją: $\mu^*(\omega_m) = \mu^* \theta(\omega_C - |\omega_m|)$, gdzie μ^* to pseudopotencjał kulombowski, a ω_C oznacza częstość odcięcia. Parametr μ^* jest dany wzorem [16]:

$$\mu^* = \frac{\mu}{1 + \mu \ln\left(\frac{\omega_e}{\omega_{ph}}\right)}. \quad (1.49)$$

Dodatkowo $\mu = \rho(\varepsilon_F) U$, symbol U to całka kulombowska. Wielkości ω_e i ω_{ph} to odpowiednio charakterystyczna częstość elektronowa i fononowa.

Równania Eliashberga określone na osi urojonej pozwalają wyznaczyć wprost większość właściwości termodynamicznych fazy nadprzewodzącej, jednak niekiedy wymagana jest bardziej sub-

telna analiza. W celu określenia fizycznej wartości parametru porządku, należy rozwiązać równania Eliashberga w reprezentacji mieszanej. Równania Eliashberga w reprezentacji mieszanej można otrzymać przy pomocy metody analitycznej kontynuacji [72]:

$$\begin{aligned} \varphi(\omega + i\delta) &= \pi k_B T \sum_{m=-M}^M [K(\omega - i\omega_m) - \mu^* \theta(\omega_c - |\omega_m|)] \frac{\varphi_m}{\sqrt{\omega_m^2 Z_m^2 + \varphi_m^2}} \\ &+ i\pi \int_0^{+\infty} d\omega' \alpha^2 F(\omega') \frac{[f_{BE}(\omega') + f_{FD}(\omega' - \omega)] \varphi(\omega - \omega' + i\delta)}{\sqrt{(\omega - \omega')^2 Z^2(\omega - \omega' + i\delta) - \varphi^2(\omega - \omega' + i\delta)}} \\ &+ i\pi \int_0^{+\infty} d\omega' \alpha^2 F(\omega') \frac{[f_{BE}(\omega') + f_{FD}(\omega' + \omega)] \varphi(\omega + \omega' + i\delta)}{\sqrt{(\omega + \omega')^2 Z^2(\omega + \omega' + i\delta) - \varphi^2(\omega + \omega' + i\delta)}} \end{aligned} \quad (1.50)$$

oraz

$$\begin{aligned} Z(\omega + i\delta) &= 1 + \frac{i}{\omega} \pi k_B T \sum_{m=-M}^M K(\omega - i\omega_m) \frac{\omega_m Z_m}{\sqrt{\omega_m^2 Z_m^2 + \varphi_m^2}} \\ &+ \frac{i\pi}{\omega} \int_0^{+\infty} d\omega' \alpha^2 F(\omega') \frac{[f_{BE}(\omega') + f_{FD}(\omega' - \omega)] (\omega - \omega') Z(\omega - \omega' + i\delta)}{\sqrt{(\omega - \omega')^2 Z^2(\omega - \omega' + i\delta) - \varphi^2(\omega - \omega' + i\delta)}} \\ &+ \frac{i\pi}{\omega} \int_0^{+\infty} d\omega' \alpha^2 F(\omega') \frac{[f_{BE}(\omega') + f_{FD}(\omega' + \omega)] (\omega + \omega') Z(\omega + \omega' + i\delta)}{\sqrt{(\omega + \omega')^2 Z^2(\omega + \omega' + i\delta) - \varphi^2(\omega + \omega' + i\delta)}}, \end{aligned} \quad (1.51)$$

gdzie symbole $f_{BE}(\omega)$ oraz $f_{FD}(\omega)$ reprezentują odpowiednio funkcję Bosego-Einsteina oraz funkcję Fermiego-Diraca.

Należy zauważyć, że wyniki uzyskane przy pomocy równań Eliashberga, dla parametru porządku, mogą być sparametryzowane w następujący sposób:

$$\Delta_{n=1}(T) = \Delta_{n=1}(0) \sqrt{1 - \left(\frac{T}{T_C}\right)^\Gamma}. \quad (1.52)$$

Dodatkowo, czynnik renormalizujący funkcję falową można w przybliżeniu odtworzyć, korzystając ze wzoru:

$$Z_{n=1}(T) = Z_{n=1}(0) + [Z_{n=1}(T_C) - Z_{n=1}(0)] \left(\frac{T}{T_C}\right)^\Gamma. \quad (1.53)$$

Termodynamika stanu nadprzewodzącego jest całkowicie zdeterminowana przez funkcję parametru porządku oraz czynnik renormalizujący funkcję falową. Różnica energii swobodnej pomiędzy stanem nadprzewodzącym i normalnym wynosi:

$$\frac{\Delta F}{\rho(\varepsilon_F)} = -2\pi k_B T \sum_{n=1}^M \left[\sqrt{\omega_n^2 + (\Delta_n)^2} - |\omega_n| \right] \left[Z_n^{(S)} - Z_n^{(N)} \frac{|\omega_n|}{\sqrt{\omega_n^2 + (\Delta_n)^2}} \right]. \quad (1.54)$$

W powyższym wzorze symbole $Z_n^{(S)}$ i $Z_n^{(N)}$ reprezentują odpowiednio czynnik renormalizujący funkcję falową dla stanu nadprzewodzącego (S) oraz normalnego (N).

Znajomość zależności energii swobodnej od temperatury pozwala na oszacowanie kolejnych istotnych wielkości termodynamicznych. W szczególności termodynamiczne pole krytyczne jest dane wzorem:

$$\frac{H_C}{\sqrt{\rho(\varepsilon_F)}} = \sqrt{-8\pi \frac{\Delta F}{\rho(\varepsilon_F)}}. \quad (1.55)$$

Różnica ciepła właściwego pomiędzy stanem nadprzewodzącym a normalnym ma postać:

$$\frac{\Delta C(T)}{k_B \rho(\varepsilon_F)} = -\frac{1}{\beta} \frac{d^2 [\Delta F / \rho(\varepsilon_F)]}{d(k_B T)^2}. \quad (1.56)$$

Ciepło właściwe stanu normalnego może być określone przy użyciu formuły: $C^N / k_B \rho(\varepsilon_F) = \gamma_S / \beta$, gdzie $\gamma_S = \frac{2}{3} \pi^2 (1 + \lambda)$ jest stałą Sommerfelda.

Bezwymiarowe parametry termodynamiczne stanu nadprzewodzącego wyznacza się ze wzorów: $R_\Delta = 2\Delta(0)/k_B T_C$, $R_C = \Delta C(T_C)/C^N(T_C)$ i $R_H = T_C C^N(T_C)/H_C^2(0)$, gdzie $\Delta(0) \simeq \Delta(T_0)$ oraz $H_C^2(0) \simeq H_C^2(T_0)$. Symbol T_0 oznacza najniższą wartość temperatury braną pod uwagę w obliczeniach numerycznych. Standardowa teoria BCS przewiduje, że stosunki te są zawsze stałe i wynoszą [2, 3]:

$$[R_\Delta]_{BCS} = 3,53, \quad (1.57)$$

$$[R_C]_{BCS} = 1,43,$$

$$[R_H]_{BCS} = 0,168.$$

Tablica 1.1: Charakterystyka stanu nadprzewodzącego dla związków omawianych w rozdziale 1. Stałą sprzężenia elektron-fonon wyznacza się ze wzoru $\lambda = 2 \int_0^{\omega_D} d\omega \alpha^2 F(\omega) / \omega$, logarytmiczną częstość fononową za pomocą wyrażenia $\omega_{\ln} = \exp \left[(2/\lambda) \int_0^{+\infty} d\omega \ln(\omega) \alpha^2 F(\omega) / \omega \right]$ oraz parametr $r = k_B T_C / \omega_{\ln}$.

Związek	Struktura	λ	ω_{\ln} (meV)	T_C (K)	r	μ^*	R_Δ	R_C	R_H
BaGe ₃	<i>P6₃/mmc</i>	0,73	10,548	4,0	0,033	0,122	3,68	1,55	0,168
	<i>Amm2</i>	0,86	8,21	4,5	0,047		3,8	1,71	0,16
	<i>I4/mmm</i>	0,86	10,01	5,5	0,047		3,8	1,75	0,158
Cr ₃ RhN	<i>Pm$\bar{3}$m</i>	1,03	22,004	21,55	0,084	0,1	4,06	2,13	0,147
				16,96	0,066	0,2	3,94	1,89	0,156
				14,24	0,056	0,3	3,86	1,82	0,158
HfH ₂	<i>Cmma</i>	0,643	25,23	8,0	0,03	0,1	3,65	1,6	–
	<i>P2₁/m</i>	0,871	20,0	13,0	0,06		3,87	1,86	–

Poniżej zaprezentuję szczegółową analizę stanu nadprzewodzącego wykonaną w ramach izotropowego formalizmu Eliashberga. Wezmę pod uwagę stan nadprzewodzący indukujący się w układach takich jak: BaGe₃, Cr₃RhN oraz HfH₂. W tabeli 1.1 przedstawiłam wybrane wartości parametrów stanu nadprzewodzącego tych związków. Łatwo można zauważyć, że standardowy formalizm Eliashberga może być zastosowany do analizy fazy nadprzewodzącej istniejącej w bardzo

różnych materiałach. Jakkolwiek, w dalszych rozdziałach pracy doktorskiej, zostanie pokazane, że izotropowe równania Eliashberga należy stosować bardzo ostrożnie.

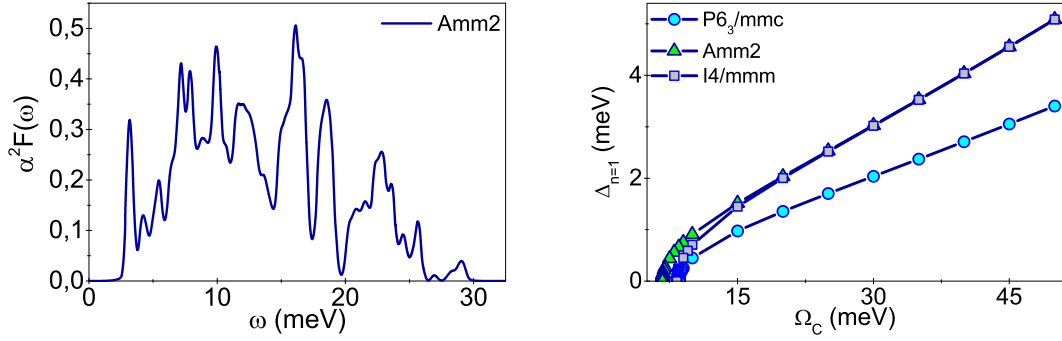
1.2.1 Analiza stanu nadprzewodzącego w związku BaGe₃

Z technologicznego punktu widzenia związku typu Ba-Ge są intensywnie badane ze względu na ich możliwe zastosowania w urządzeniach termoelektrycznych [73, 74]. Urządzenia termoelektryczne są opracowywane z myślą o pozyskiwaniu energii ze źródeł ciepła odpadowego np. z procesów przemysłowych lub chemicznych [75].

Jakkolwiek, związki te, zwracają również uwagę ze względu na interesujące niskotemperaturowe właściwości termodynamiczne, w tym nadprzewodzące [76, 77]. W szczególności, układ Ba₂₄Ge₁₀₀ przechodzi w stan nadprzewodzący w temperaturze 0,24 K [78, 79, 80] - analogicznie do Ba₂₄Si₁₀₀. W związku z tym odkryciem zostało przeprowadzonych wiele badań dotyczących właściwości fizycznych materiału Ba₂₄Ge₁₀₀ [81, 82]. Badania te dotyczyły między innymi grzechotających fononów (z ang. *the rattling phonons*) [74]. Drgają one z inną częstotliwością niż otaczające je „sąsiednie” fonony. Wprowadza to zaburzenie w harmonicznym drganiu całego układu. Zjawisko to jest bardzo często spotykane w związkach klatkowych złożonych z dużej liczby atomów. Stwierdzono również, że obecność grzechotania zwiększa temperaturę krytyczną przejścia metal-nadprzewodnik oraz poprawia własności termoelektryczne. Uważa się, że wysokowydajna konwersja termoelektryczna realizowana przez wyjątkowo niską przewodność cieplną w tych materiałach jest ściśle związana z grzechotającymi fononami. Wyjaśnienie tej koncepcji, jak również jej zastosowanie w urządzeniach termoelektrycznych, jest jednym z najbardziej intrygujących zagadnień badawczych ostatnich 20 lat [83, 74]. Zwróćmy uwagę, że stan nadprzewodzący w związku Ba₂₄Ge₁₀₀ jest również indukowany przez grzechotające fonony.

W innym przypadku, w związku BaGe₃ o strukturze krystalicznej $P6_3/mmc$ zaobserwowano eksperymentalnie indukcję fazy nadprzewodzącej w temperaturze 4 K [84]. Stwierdzono również istnienie stanu nadprzewodzącego w związkach typu CaGe₃ oraz SiGe₃, przy czym wartość temperatury krytycznej zawiera się w przedziale od 4 K do 7,4 K. Przeprowadzone obliczenia *ab initio* wskazują, że omawiany materiał należy do rodziny nadprzewodników o elektronowo-fononowym mechanizmie parowania [85, 86]. Nadprzewodnictwo w związku BaGe₃ jest indukowane przez pośrednie sprzężenie elektron-fonon, które równoważy niską wartość logarytmicznej częstości fononowej (patrz tabela 1.1). Mała wartość ω_{ln} wynika z dużych mas (M) atomów Ba i Ge ($\omega_{\text{ln}} \sim 1/\sqrt{M}$). Kształt funkcji Eliashberga $\alpha^2F(\omega)$ dla struktury $Amm2$ został pokazany na rysunku 1.1 z lewej strony. Stwierdzono ponadto wysoką wartość elektronowej gęstości stanów na poziomie Fermiego ($\rho(\epsilon_F) \in \{3,02; 2,1; 1,73\} \text{ eV}^{-1}$ odpowiednio dla struktury $P6_3/mmc$, $Amm2$ oraz $I4/mmm$), która ułatwia tworzenie się kondensatu par Coopera. Obliczenia przeprowadzono w programie VASP przy użyciu metody skończonych przemieszczeń (z ang. *the finite displacement method*) i za pomocą programu ABINIT z zastosowaniem metody odpowiedzi liniowej (z ang. *the linear response method*) [84, 5].

Dodatkowo dla związku BaGe₃ przeprowadzono również symulacje ciśnieniowe. Stwierdzono, że wartość stałej sprzężenia elektron-fonon λ oraz temperatury krytycznej T_C maleje wraz ze wzorstem ciśnienia [5, 87]. Co ciekawe, pod wysokim ciśnieniem (nie przekraczającym 15 GPa),



Rysunek 1.1: (lewa strona) Izotopowa funkcja Eliashberga dla struktury *Amm2* oraz (prawa strona) zależność parametru porządku od charakterystycznej częstości fononowej ($T = T_C$).

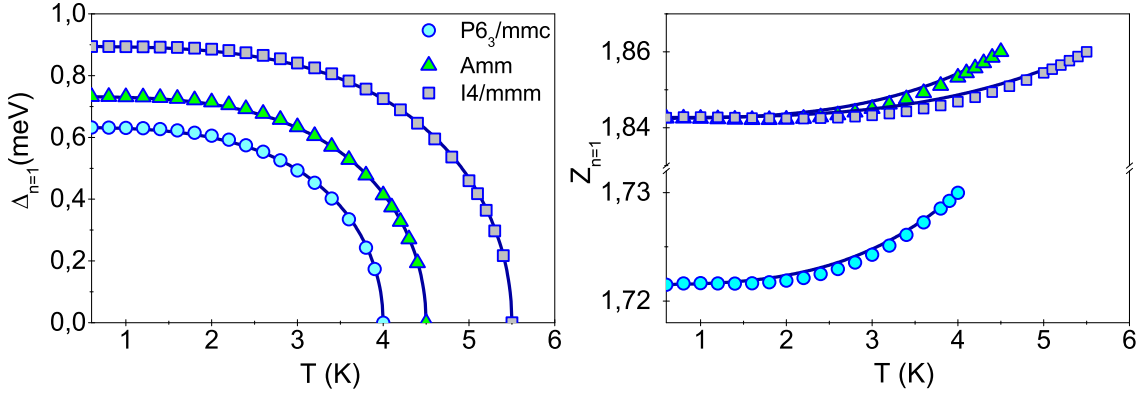
przewidziano możliwość krystalizacji BaGe_3 w dwóch różnych strukturach: *Amm2* oraz *I4/mmm* [84, 5], które pozostają metastabilne nawet po wyrównaniu ciśnienia do ciśnienia normalnego. Dwie nowoodkryte struktury *Amm2* oraz *I4/mmm* mają interesujące właściwości. W obu indukuje się stan nadprzewodzący odpowiednio w temperaturze krytycznej 4,5 K oraz 5,5 K. Faza *Amm2* jest dynamicznie stabilna. Składa się z klastrów złożonych z atomów Ge oraz trójkątnych graniastosłupów, zbudowanych przez atomy Ba i interkalowanych atomami Ge [5]. Struktura ta nie została zaobserwowana w żadnym innym związku tej grupy, co wyróżnia fazę *Amm2*. Struktura *I4/mmm* jest bardzo podobna do wcześniej zaobserwowanej struktury związków CaGe_3 oraz XSi_3 , gdzie $X = \text{Ca}$, Y i Lu [86]. W tej strukturze krystalicznej dimery Ge_2 formują się w kwadratowe graniastosłupy. Przewidywania teoretyczne wskazują, że faza *I4/mmm* jest dynamicznie stabilna w warunkach normalnych.

Najnowsze badania eksperymentalne dotyczące związku BaGe_3 zostały przeprowadzone w roku 2016 [88]. Układ zsyntetyzowano pod wysokim ciśnieniem i w wysokiej temperaturze ($p = 15$ GPa, $T = 1300$ K) oraz zaobserwowano powstanie nowej struktury *tI32*. Stwierdzono istnienie przewodnictwa elektrycznego typu metalicznego oraz przejście do stanu nadprzewodzącego w temperaturze 6,5 K, która do tej pory pozostaje najwyższą znaną temperaturą krytyczną dla tego związku.

W podrozdziale wyznaczę i omówię wszystkie interesujące właściwości termodynamiczne stanu nadprzewodzącego indukującego się w związku BaGe_3 dla struktur krystalicznych *P6₃/mmc*, *Amm2* oraz *I4/mmm*.

Oddziaływanie elektron-fonon w związku BaGe_3 przyjmuje pośrednią wartość, co potwierdzają wartości stałej sprzężenia elektron-fonon: $\lambda = 0,73$, dla struktury *P6₃/mmc* oraz $\lambda = 0,86$ dla dwóch pozostałych struktur: *Amm2* oraz *I4/mmm* [5] (tabela 1.1). Z tego powodu do określenia właściwości termodynamicznych stanu nadprzewodzącego w badanych układach wykorzystałam izotropowy formalizm Eliashberga [2, 3]. Warto wspomnieć, że klasyczna teoria BCS przewiduje poprawne wyniki jedynie w granicy słabego sprzężenia elektron-fonon ($\lambda < 0,3$).

W rozważaniach przyjąłam wartość pseudopotencjału kulombowskiego $\mu^* = 0,122$, która została otrzymana poprzez dopasowanie T_C do wartości eksperymentalnych [84]. W teorii Eliashberga wartość charakterystycznej częstości odcięcia powinna zawierać się w przedziale



Rysunek 1.2: Zależność parametru porządku od temperatury (wykres po lewej stronie). Czynniki renormalizujący funkcję falową (wykres po prawej stronie). Wyniki uzyskane w ramach formalizmu Eliashberga zostały oznaczone symbolami. Ciemnoniebieskie ciągłe linie to parametryzacja rezultatów uzyskana na podstawie wzorów (1.52) i (1.53).

$\omega_c \in \langle 3\omega_D, 10\omega_D \rangle$. W obliczeniach przyjąłem $\omega_c = 3\omega_D$. Maksymalna częstość fononowa jest równa $\Omega_{\max} = 30$ meV, dla trzech rozważanych w pracy struktur krystalicznych.

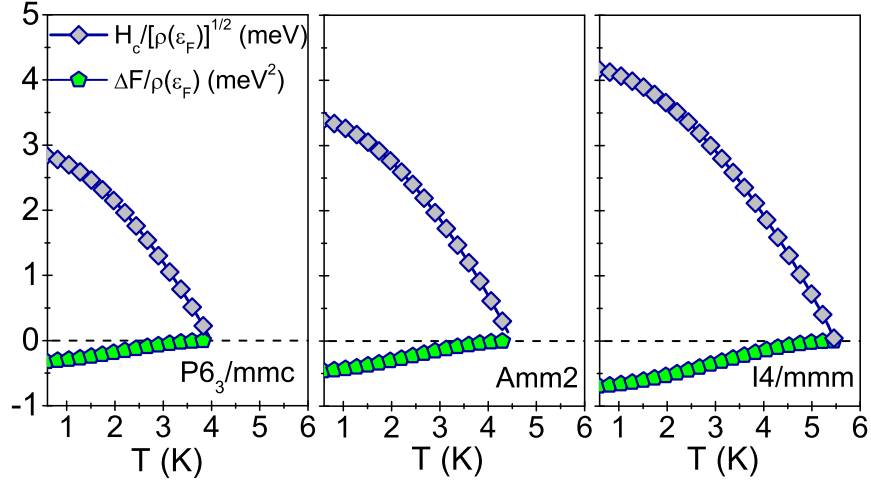
Funkcja Eliashberga i pseudopotencjał kulombowski reprezentują dwa parametry wejściowe do równań Eliashberga. W rozważanym układzie funkcje Eliashberga zostały zastąpione przez odpowiadające stałe sprzężenia (przedstawione w tabeli 1.1). Wprowadzono również charakterystyczną częstość fononową (Ω_C), która pełni rolę parametru dopasowania modelu do danych eksperymentalnych (do temperatury krytycznej). Analizę właściwości stanu nadprzewodzącego rozpoczęłam od wyznaczenia charakterystycznej częstości fononowej Ω_C korzystając z równania: $[\Delta_{n=1}(\Omega_C)]_{T=T_C} = 0$. Otrzymałam następujące wartości: 8,5 meV, 6,7 meV oraz 8,3 meV, odpowiednio dla struktury $P6_3/mmc$, $Amm2$ oraz $I4/mmm$. Pełne wyniki numeryczne zostały zaprezentowane na rysunku 1.1 z prawej strony.

Równania Eliashberga zostały rozwiązane numerycznie. Skorzystałam z metody siecznych dla układu równań nieliniowych. Przyjąłem $M = 1100$, podobnie jak w pracach [8, 89, 90, 91]. Uzyskałam odpowiednią postać rozwiązań równań Eliashberga w przedziale temperatury od $T_0 = 0,6$ K do T_C .

Równania Eliashberga rozwiązałam na osi urojonej. Zainteresowana byłam zależnością parametru porządku $\Delta_{n=1}(T)$ oraz czynnika renormalizującego funkcję falową $Z_{n=1}(T)$ od temperatury (rysunek 1.2). Jak wiadomo, parametr porządku przyjmuje wartości zerowe dla $T \geq T_C$, co pozwala odtworzyć wartość temperatury krytycznej. Odpowiednie wartości wynoszą: $T_C = 4,0$ K dla $P6_3/mmc$, $T_C = 4,5$ K dla $Amm2$ oraz $T_C = 5,5$ K dla struktury $I4/mmm$.

Korzystając z równania (1.52) odtworzyłam postać parametru porządku, przyjmując: $\Gamma = 3,3$ dla $P6_3/mmc$ i $\Gamma = 3,35$ dla pozostałych struktur. Warto tutaj zaznaczyć, że w standardowej teorii BCS, parametr $\Gamma = 3$ [92]. Dodatkowo, $\Delta_{n=1}(0) \in \{0,63; 0,73; 0,89\}$ meV odpowiednio dla $P6_3/mmc$, $Amm2$ oraz $I4/mmm$.

Na prawym rysunku 1.2 zaprezentowałam czynnik renormalizujący funkcję falową, którego wartości nieznacznie wzrastają wraz ze wzrostem temperatury i osiągają maksimum w T_C . War-



Rysunek 1.3: Na górnym panelu termodynamiczne pole krytyczne. Na dolnym panelu różnica energii swobodnej pomiędzy stanem nadprzewodzącym a normalnym.

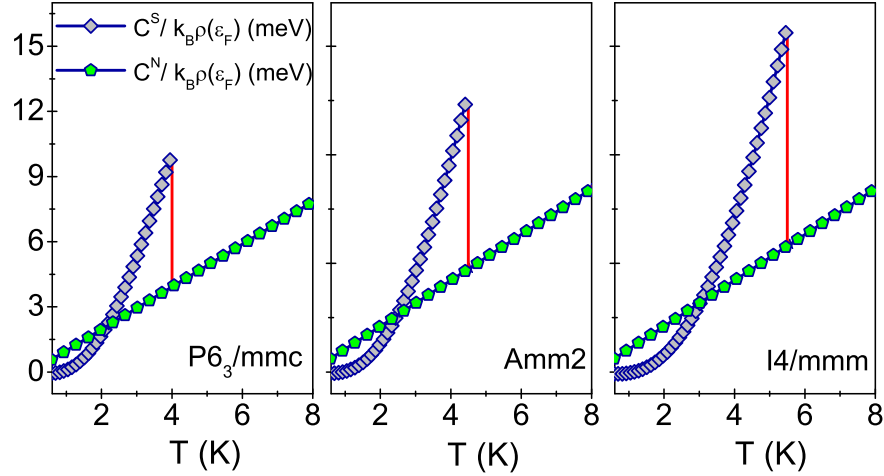
tość ta jest porównywalna z wartością uzyskaną przy pomocy wzoru: $Z_{n=1}(T_C) = \lambda + 1$. W badanym przypadku: $Z_{n=1}(T_C) = 1,73$ dla struktury $P6_3/mmc$ oraz $Z_{n=1}(T_C) = 1,86$ dla dwóch pozostałych struktur. Wyniki te są zgodne z rezultatami numerycznymi, które otrzymałam w ramach formalizmu Eliashberga (rysunek 1.2). Dodatkowo, pełny przebieg czynnika renormalizującego funkcję falową odtworzyłam korzystając ze wzoru (1.53), gdzie $Z_{n=1}(0) = 1,72$ dla $P6_3/mmc$ i $Z_{n=1}(0) = 1,84$ dla pozostałych struktur.

Następnie obliczyłam zależność różnicy energii swobodnej pomiędzy stanem nadprzewodzącym i normalnym od temperatury, przy pomocy formuły (1.54). Ujemne wartości różnicy energii swobodnej dla całego zakresu temperatur ($T_0 \leq T \leq T_C$), przedstawione na rysunku 1.3 (dolny panel), potwierdzają termodynamiczną stabilność fazy nadprzewodzącej dla rozważanych struktur krystalicznych.

W kolejnym etapie wykorzystałam wzór (1.55) w celu obliczenia termodynamicznego pola krytycznego. Przebieg jego wartości w zależności od temperatury przedstawia rysunek 1.3 (górnny panel). Można z niego wywnioskować, że wartości termodynamicznego pola krytycznego maleją wraz ze wzrostem temperatury, przy czym wartość termodynamicznego pola krytycznego spada do zera w T_C . Wyniki przedstawione na rysunku są zgodne z eksperymentem przeprowadzonym dla struktury $P6_3/mmc$, w którym efekt Meissnera zaobserwowano w temperaturze $T = 4,0$ K [84].

Korzystając z formuły (1.56) wyznaczyłam różnicę ciepła właściwego ($\Delta C = C^S - C^N$) między stanem nadprzewodzącym (S) i normalnym (N). Wyniki numeryczne zostały zaprezentowane na rysunku 1.4. Przy wzroście temperatury widać eksponencyjny wzrost ciepła właściwego w stanie nadprzewodzącym. Następnie w temperaturze krytycznej obserwujemy skok, po którym przebieg ciepła właściwego jest analogiczny do fazy nadprzewodzącej.

Kolejnym etapem obliczeń było rozwiązanie równań Eliashberga w reprezentacji mieszanej. Rozwiązując te równania, uzyskałam funkcję parametru porządku i czynnika renormalizującego funkcję falową na osi rzeczywistej co pozwala analizować efekty tłumienia. Otrzymanie fizycznej wartości parametru porządku jest możliwe przy użyciu formuły: $\Delta(T) = \text{Re}[\Delta(\omega = \Delta(T), T)]$. Re-

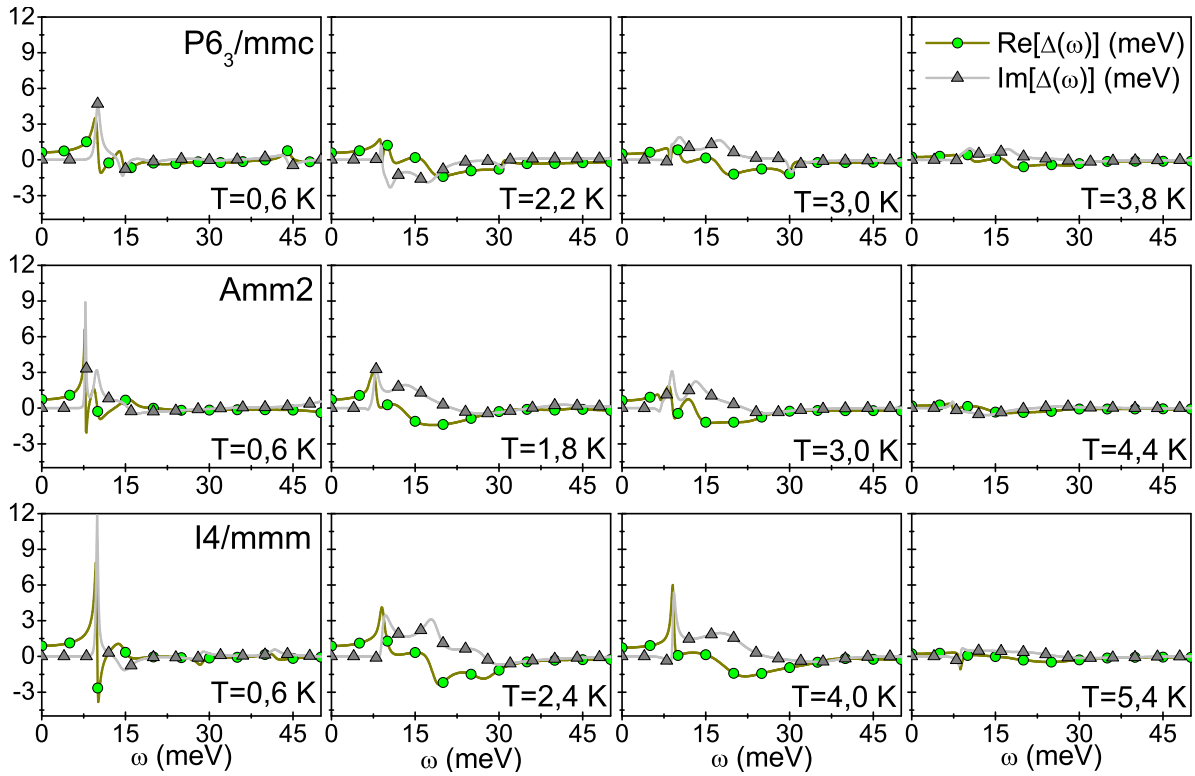


Rysunek 1.4: Ciepło właściwe stanu nadprzewodzącego (C^S) i normalnego (C^N) w funkcji temperatury. Pionowa czerwona linia oznacza charakterystyczny skok ciepła w T_C .

zultaty zostały przedstawione na rysunku 1.5. Każdy rząd wykresów odpowiada innej strukturze. Przyjęłam zakres częstości od 0 do 50 meV. Przedział ten został wybrany ze względu na strukturę funkcji Eliashberga podanej dla $Amm2$ [5], która przyjmuje wartości niezerowe w granicach częstości od 2 do 30 meV. Na przedstawionych rysunkach widać, że dla niskich częstości (poniżej 8 meV), jedynie część rzeczywista parametru porządku przyjmuje wartości niezerowe. Świadczy to o istnieniu par Coopera o nieskończenie długim czasie życia [93]. Dla wyższych częstości, również część urojona parametru porządku przyjmuje niezerowe wartości. Oznacza to istnienie par Coopera o skończonym czasie życia. Szybki wzrost efektów tłumienia jest widoczny szczególnie dla częstości od 8 meV do 30 meV, który wynika ze znacznego sprzężenia elektron-fonon w tym przedziale.

Wartości numeryczne uzyskane dla parametru porządku na osi rzeczywistej $\text{Re}[\Delta(\omega)]$ (rysunek 1.5) są zgodne z wartościami na osi urojonej $\Delta_{n=1}$ (rysunek 1.2), co potwierdza poprawność przeprowadzonych obliczeń.

W ostatnim kroku wyznaczyłam bezwymiarowe parametry termodynamiczne stanu nadprzewodzącego. Na podstawie wyników zawartych w tabeli 1.1 można zauważyć, że rezultaty dla struktury $P6_3/mmc$ są bliskie przewidywaniom teorii BCS podanym w poprzednim podrozdziale. Większe odstępstwa zaobserwowano dla dwóch pozostałych struktur. Widoczne różnice są bezpośrednio powiązane z obecnością efektów retardacyjnych i silno-sprężeniowych, które charakteryzuje parametr r (uzyskane rezultaty zebrałam w tabeli 1.1). Dla struktury $P6_3/mmc$, $r = 0,03$ oraz $r = 0,05$ dla pozostałych struktur (brak wspomnianych efektów w teorii BCS powoduje, że $r \rightarrow 0$).



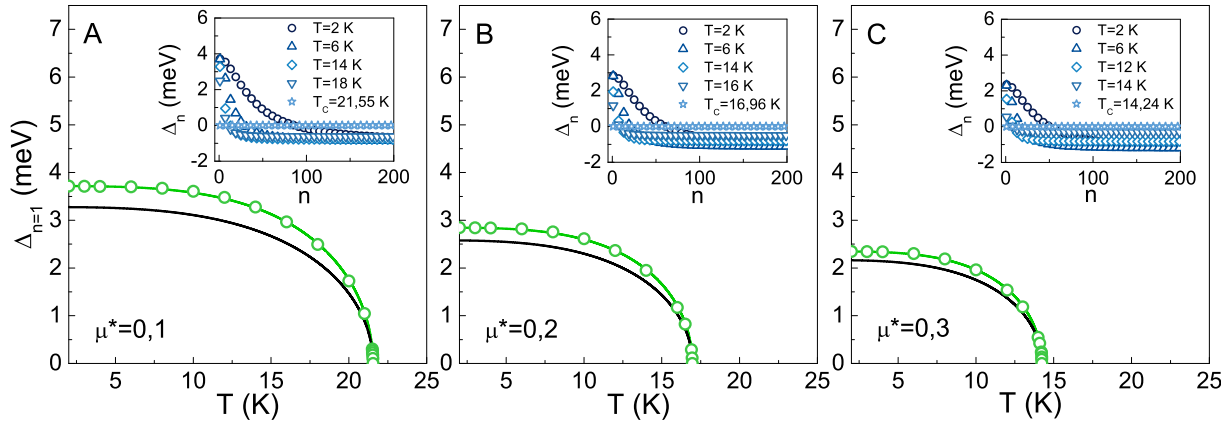
Rysunek 1.5: Część rzeczywista i urojona parametru porządku dla wybranych wartości temperatur.

1.2.2 Właściwości termodynamiczne stanu nadprzewodzącego w Cr_3RhN

W zakresie niskich wartości temperatury niektóre związki chemiczne o strukturze antyperowskitu charakteryzują się interesującymi właściwościami fizycznymi [94]. W szczególności, należy w tym miejscu zwrócić uwagę na MgCNi_3 , który przechodzi w stan nadprzewodzący w temperaturze około 8 K [95, 96]. Okazuje się, że obserwowana eksperymentalnie, stosunkowo wysoka, jak na tego typu układy, wartość temperatury krytycznej wynika z dużego udziału w stałej sprzężenia elektron-fonon najniższej gałęzi fononowej, charakteryzującej się anomalną dyspersją wzdłuż głównych kierunków symetrii [97, 98, 99]. Jakkolwiek, ze względu na dużą zawartość atomów niklu w tym materiale, niektórzy badacze sugerują również wpływ oddziaływań magnetycznych na stan nadprzewodzący [100].

Należy zauważyć, że wstępne rozważania teoretyczne sugerowały porównywalne wartości temperatury krytycznej (7-15 K) dla rodziny antyperowskitów Sc_3XB ($\text{X}=\text{In}, \text{Tl}, \text{Ga}, \text{Al}$) [101]. Niestety, w przypadku Sc_3AlB późniejsze obliczenia [102] wykazały skrajnie niską wartość stałej sprzężenia elektron-fonon ($\lambda = 0,06$), co w zasadzie wyklucza istnienie fazy nadprzewodzącej w tym związku chemicznym.

W przypadku izostrukuralnych kubicznych antyperowskitów XCNi_3 ($\text{X}=\text{Cd}, \text{Zn}, \text{Al}, \text{Ga}$), właściwości nadprzewodzące wykazuje tylko układ CdCNi_3 [103]. W toku dalszych badań stwierdzono, że jest to nadprzewodnik o klasycznym fononowym mechanizmie parowania ze sprzężeniem elektron-fonon o pośredniej wartości [104].



Rysunek 1.6: Maksymalna wartość parametru porządku w funkcji temperatury dla wybranych wartości pseudopotencjału kulombowskiego. Rezultaty uzyskane w ramach teorii Eliashberga reprezentują okręgi, wyniki analityczne uzyskane na podstawie wzoru (1.52) oznaczono zieloną linią, wyniki teorii BCS - linią czarna. Na wstawkach pierwsze dwieście wartości parametru porządku na osi urojonej dla wybranych wartości temperatury.

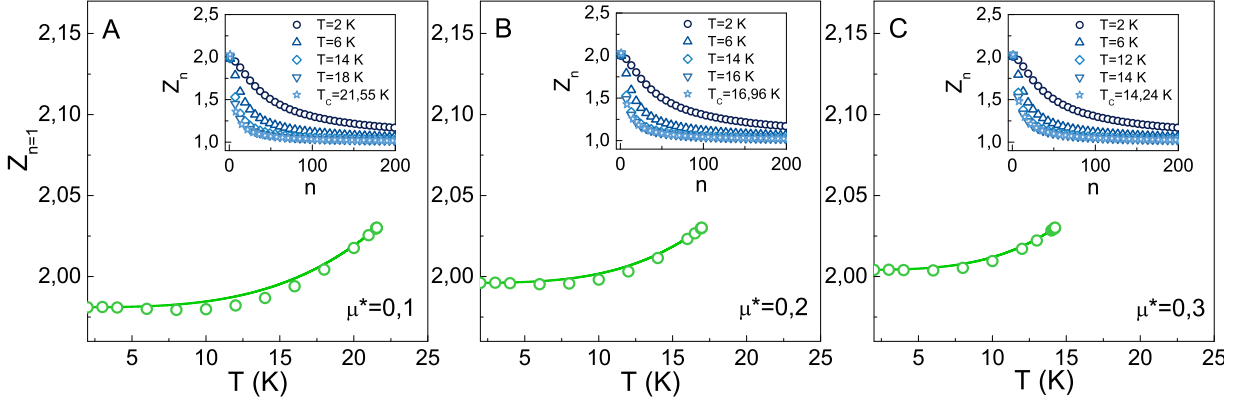
Poinformowano również o istnieniu stanu nadprzewodzącego w antyperowskicie ZnNNi_3 [105, 106]. Niestety wartość temperatury krytycznej jest bardzo niska ($T_C \sim 3$ K).

W literaturze przedmiotu szczególną uwagę zwracają na siebie antyperowskity bazujące na chromie o wzorach Cr_3RhN oraz Cr_3GaN , dla których przewidziano możliwość przejścia w stan nadprzewodzący w temperaturze znacznie wyższej niż wynosi T_C dla MgCNi_3 [9]. Co ważne wstępne wyniki potwierdzono ponownie teoretycznie dla związku Cr_3RhN w oparciu o pełnoskalowe obliczenia widma fononowego i parametru sprzężenia elektron-fonon [10]. W szczególności wykazano, że dla związku Cr_3RhN temperatura krytyczna jest równa około 17 K, co od strony fizycznej należy wiązać z dwoma efektami: (i) wysoką wartością elektronowej gęstości stanów na poziomie Fermiego (w przypadku Cr_3RhN wynosi ona 6,16 stany/eV, natomiast dla MgCNi_3 otrzymano tylko 3,75 stany/eV) oraz (ii) istnieniem silnego sprzężenia pomiędzy elektronami i fononami o niskiej częstotliwości. W rezultacie stała sprzężenia elektron-fonon dla związku Cr_3RhN wynosi 1,03. Należy zauważyć, że drugi z omawianych związków (Cr_3GaN) nie charakteryzuje się wysoką wartością temperatury krytycznej. Obliczenia *ab initio* dały oszacowanie T_C na poziomie około 4 K, co wynika ze stosunkowo niskiej wartości stałej sprzężenia elektron-fonon ($\lambda = 0,53$) [107]. Dodatkowo pokazano, że przyłożenie ciśnienia zewnętrznego do Cr_3GaN ($p < 100$ GPa) powoduje spadek gęstości stanów na poziomie Fermiego i wzrost energii fononów, co skutkuje monotonicznym spadkiem T_C .

W podrozdziale zaprezentuję wszystkie istotne parametry termodynamiczne stanu nadprzewodzącego indukującego się w związku Cr_3RhN , który ma najwyższą wartość temperatury krytycznej w rozpatrywanej grupie materiałów.

Rysunki 1.6 i 1.7 prezentują rozwiązania równań Eliashberga na osi urojonej dla wybranych wartości pseudopotencjału kulombowskiego i temperatury.

W szczególności, na rysunku 1.6 wykreśliłam maksymalną wartość parametru porządku $\Delta_{n=1}$



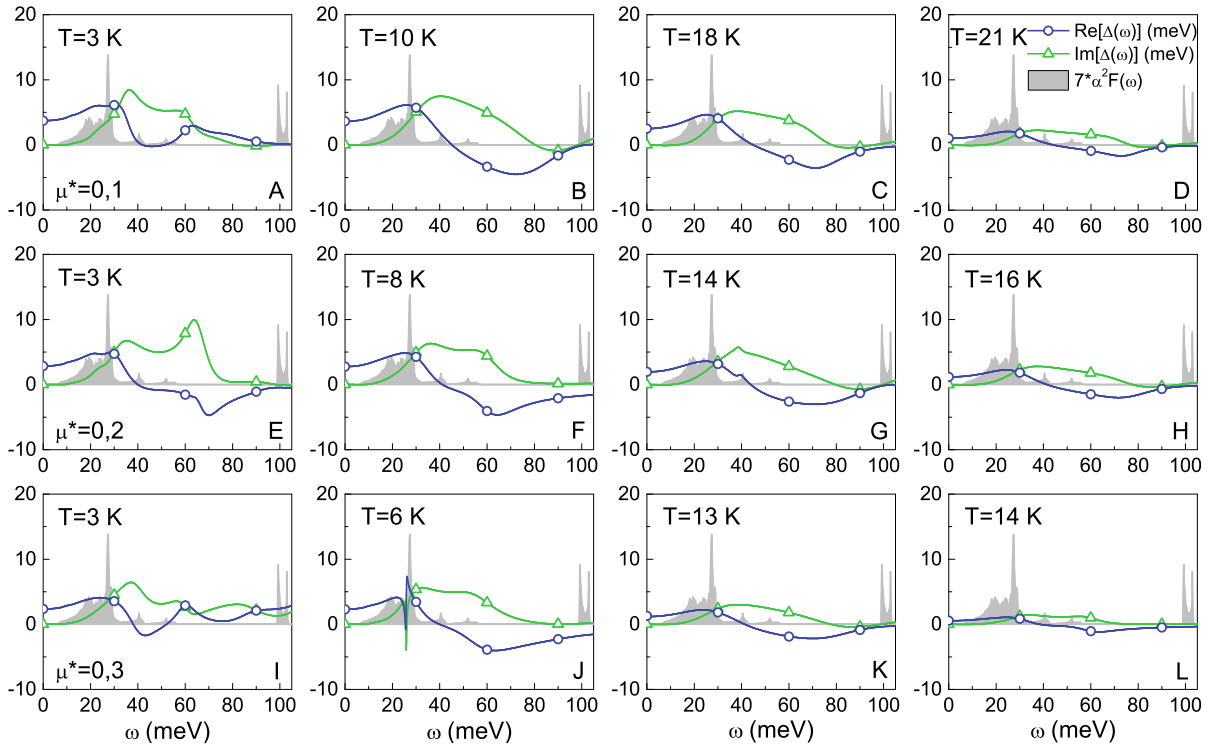
Rysunek 1.7: Maksymalna wartość czynnika renormalizującego funkcję falową w funkcji temperatury dla wybranych wartości pseudopotencjału kulombowskiego. Wyniki uzyskane w ramach teorii Eliashberga reprezentują okręgi, wyniki analityczne uzyskane na podstawie wzoru (1.53) oznaczono zieloną linią, wynik teorii BCS - linia czarna. Na wstawkach pierwsze dwieście wartości czynnika renormalizującego na osi urojonej dla wybranych temperatur.

w zakresie od T_0 do T_C . W ramach formalizmu Eliashberga osi urojonej wartość ta najlepiej odzwierciedla fizyczną wartość parametru porządku. Widać, że według teorii Eliashberga wzrost pseudopotencjału kulombowskiego obniża temperaturę krytyczną jednak nie tak drastycznie jak to przewidują klasyczne wzory Allena-Dynesa [108] lub McMillana [109] (tabela 1.2). Uzyskane różnice w podejściu numerycznym i analitycznym wynikają z zastosowanych przybliżeń podczas wyprowadzania formuł analitycznych. Przede wszystkim w przypadku wzorów Allena-Dynesa i McMillana należy zwrócić uwagę na brak zależności pseudopotencjału kulombowskiego od częstości odcięcia, co wraźnie zawyża destruktywny wpływ deparujących korelacji elektronowych na temperaturę krytyczną.

Pełna postać funkcji $\Delta_{n=1}(T)$ dla związku Cr_3RhN w podejściu Eliashberga wyraźnie różni się od krzywej przewidywanej przez teorię BCS [2, 3]. Uzyskane przeze mnie wyniki numeryczne można sparametryzować przy pomocy wzoru (1.52), gdzie: $\Delta_{n=1}(\mu^*) = 18,70(\mu^*)^2 - 14,32\mu^* + 4,96$ oraz $\Gamma = 3,4$. Należy przypomnieć, że wykładnik Γ w teorii BCS wynosi 3 [92]. Dodatkowo na poziomie BCS obowiązuje uniwersalna zależność pomiędzy wartością parametru porządku obliczoną w temperaturze zera Kelvinów $\Delta(0)$ a temperaturą krytyczną T_C : $R_\Delta = 3,53$. Model Eliashberga przewiduje zauważalne odstępstwa współczynnika R_Δ od wyniku BCS. W szczególności, otrzymałam $R_\Delta \in \{4,06; 3,94; 3,86\}$, odpowiednio dla

Tablica 1.2: Wartości temperatury krytycznej (T_C) obliczone przy pomocy równań Eliashberga, wzoru Allena-Dynesa (T_C^{AD}) [108] oraz wzoru McMillana (T_C^{MC}).

μ^*	Jednostka	0,1	0,2	0,3
T_C	K	21,55	16,96	14,24
T_C^{AD}	K	20,03	11,06	4,37
T_C^{MC}	K	18,60	10,53	4,22

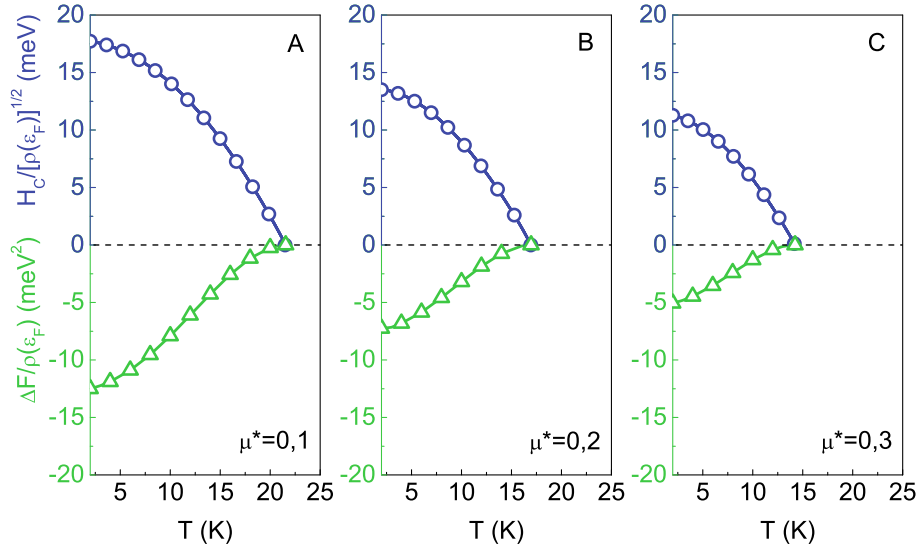


Rysunek 1.8: Część rzeczywista i część urojona parametru porządku na osi rzeczywistej dla wybranych wartości temperatury i pseudopotencjału kulombowskiego. Szary obszar w tle odzwierciedla kształt przeskalowanej funkcji Eliashberga ($7\alpha^2F(\Omega)$).

$\mu^* \in \{0,1; 0,2; 0,3\}$. Z fizycznego punktu widzenia zaobserwowane różnice pomiędzy przewidywaniami teorii BCS i Eliashberga wynikają z istnienia efektów retardacyjnych i silno-sprężeniowych, uwzględnionych poprawnie jedynie w formalizmie Eliashberga [110]. Wpływ tych efektów na właściwości stanu nadprzewodzącego można scharakteryzować obliczając parametr r . Wartość logarytmicznej częstości fononowej ω_{ln} jest równa 22,004 meV. W granicy BCS otrzymujemy $r = 0$. W przypadku Cr_3RhN wyniki przyjmują wartości $r \in \{0,084; 0,066; 0,056\}$.

Należy zwrócić uwagę, że przebieg krzywej parametru porządku wyznaczony na podstawie wzoru (1.52) oraz teorii BCS został również zaprezentowany na rysunku 1.6. Dodatkowo na wstawkach wykreśliłam parametr porządku na osi urojonej dla wybranych wartości T oraz przyjętych w analizie wartości μ^* .

Postać rozwiązania drugiego z równań Eliashberga (czynnika renormalizującego funkcję falową) została dokładnie scharakteryzowana na rysunku 1.7, gdzie zamieściłam krzywe $Z_{n=1}(T)$. W ramach teorii BCS czynnik renormalizujący funkcję falową przyjmuje wartość jeden. Oznacza to, że model nie uwzględnia wpływu oddziaływania elektron-fonon na masę pasmową elektronu m_e , w wyniku czego temperatura T_C jest wyraźnie przeszacowana, zwłaszcza w granicy silnego sprzężenia. W przypadku związku Cr_3RhN maksymalne wartości czynnika renormalizującego lokują się blisko dwójki. Stąd, masa efektywna elektronu poniżej temperatury krytycznej jest znacznie wyższa niż masa pasmowa elektronu: $m_e^*(T, \mu^*) = Z_{n=1}(T, \mu^*) m_e$. Z drugiej strony zwraca uwagę fakt, że w przeciwieństwie do parametru porządku czynnik renormalizujący bar-



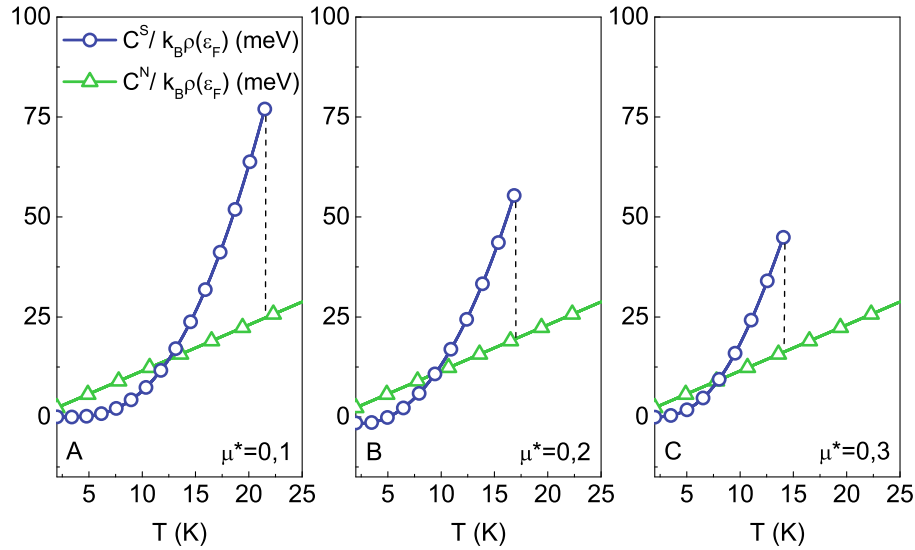
Rysunek 1.9: Różnica energii swobodnej pomiędzy stanem nadprzewodzącym i normalnym w funkcji temperatury (dolne panele). Termodynamiczne pole krytyczne w funkcji temperatury (górne panele).

dzo słabo zależy od temperatury oraz pseudopotencjału kulombowskiego. Maksymalną wartość funkcji $Z_{n=1}(T, \mu^*)$ równą $1 + \lambda = 2,03$ można zaobserwować zawsze w temperaturze krytycznej, gdzie znika parametr porządku przez co jest ona zupełnie niezależna od μ^* .

Zależność $Z_{n=1}$ od temperatury i pseudopotencjału kulombowskiego można sparametryzować analitycznie, w sposób stosunkowo dokładny, przy pomocy wzoru (1.53), gdzie: $Z_{n=1}(\mu^*) = -0,352(\mu^*)^2 + 0,256\mu^* + 1,959$ oraz $Z_{n=1}(T_C) = 1 + \lambda$. Odpowiednie krzywe wykreśliłam na rysunku 1.7. Dodatkowo na wstawkach znajdują się jawne przebiegi czynnika renormalizującego funkcję falową na osi urojonej.

Nie wszystkie właściwości stanu nadprzewodzącego można wyznaczyć wprost w ramach formalizmu Eliashberga osi urojonej. W szczególności, należy tutaj wymienić efekty tłumienia związane z częścią urojoną parametru porządku na osi rzeczywistej $\text{Im}[\Delta(\omega)]$. Z tego powodu uzyskane rozwiązania równań Eliashberga należy analitycznie kontynuować na oś rzeczywistą ($\Delta_n \rightarrow \Delta(\omega)$).

Na rysunku 1.8 zebrałam przebiegi parametru porządku na osi rzeczywistej wyznaczone dla wybranych wartości pseudopotencjału kulombowskiego i temperatury. W tle wykreśliłam przeskalowaną funkcję Eliashberga, która daje szczególnie duży wkład do parametru porządku w zakresie niższych częstotliwości. Jak widać część rzeczywista parametru porządku ewoluuje zupełnie odmiennie niż część urojona funkcji $\Delta(\omega)$. Wynika to z faktu, że wielkość $\text{Re}[\Delta(\omega)]$ determinuje fizyczną wartość parametru porządku, natomiast $\text{Im}[\Delta(\omega)]$ związana jest z efektami tłumienia. Fizyczną wartość parametru porządku można obliczyć na podstawie równania: $\Delta(T) = \text{Re}[\Delta(\omega = \Delta(T))]$. Obliczenia numeryczne dowodzą, że uzyskane wartości parametru porządku nieznacznie różnią się od wartości $\Delta_{n=1}$, co potwierdza poprawność wyników uzyskanych dla związku Cr_3RhN na osi rzeczywistej. W przypadku części urojonej parametru porządku łatwo można zauważyć, że dla bardzo niskich częstotliwości (do ~ 15 meV) przyjmuje ona wartość zero, co oznacza brak tłumienia. Powyżej następuje gwałtowny wzrost efektów tłumienia, szczególnie w zakresie częstotliwości od około 30 meV do około 70 meV.



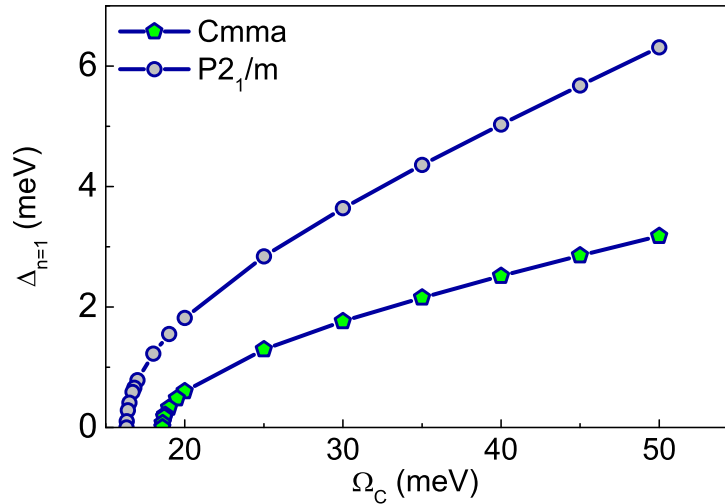
Rysunek 1.10: Ciepło właściwe stanu nadprzewodzącego i ciepło właściwe stanu normalnego w funkcji temperatury. Pionowa przerywana linia wyznacza wartość temperatury krytycznej.

Termodynamiczne pole krytyczne H_C i ciepło właściwe stanu nadprzewodzącego C^S należy obliczyć na podstawie różnicy energii swobodnej pomiędzy stanem nadprzewodzącym i normalnym (1.54). W szczególności, wartości termodynamicznego pola krytycznego determinuje formuła (1.55). Maksymalne wartości stosunku $H_C/\sqrt{\rho(\epsilon_F)} \in \{17,8; 13,3; 11,5\}$ meV zostały wyznaczone odpowiednio dla $\mu^* \in \{0,1; 0,2; 0,3\}$. W przypadku ciepła właściwego stanu nadprzewodzącego najwygodniej jest skorzystać ze wzoru (1.56). Numeryczne obliczenia dały: $\Delta C(T_C)/k_B\rho(\epsilon_F) \in \{52,65; 36,76; 29,77\}$ meV odpowiednio dla $\mu^* \in \{0,1; 0,2; 0,3\}$.

Wyniki wykreśliłam na rysunkach 1.9 i 1.10. Widać bardzo wyraźny destruktywny wpływ deparujących korelacji elektronowych modelowanych pseudopotencjałem kulombowskim na stan nadprzewodzący. Dodatkowo uzyskane funkcje termodynamiczne pozwalają obliczyć dwa bezwymiarowe parametry R_H oraz R_C , które według modelu BCS przyjmują uniwersalne wartości 0,168 oraz 1,43. Ze względu na znaczne efekty retardacyjne i silno-sprężeniowe występujące w związku Cr_3RhN , teoria Eliashberga przewiduje znaczne odstępstwa od wyników BCS: $R_H \in \{0,147; 0,156; 0,158\}$ oraz $R_C \in \{2,13; 1,89; 1,82\}$, odpowiednio dla $\mu^* \in \{0,1; 0,2; 0,3\}$.

Podsumowując, w podrozdziale wyznaczyłam właściwości termodynamiczne stanu nadprzewodzącego indukującego się w związku Cr_3RhN . Ze względu na wysoką wartość stałej sprzężenia elektron-fonon ($\lambda \sim 1$) rachunki przeprowadziłam w ramach izotropowego formalizmu Eliashberga, który jest naturalnym uogólnieniem teorii BCS.

Wyznaczona wartość temperatury krytycznej zawiera się w przedziale od około 14 K do około 22 K dla wartości pseudopotencjału kulombowskiego od 0,3 do 0,1. Z fizycznego punktu widzenia oznacza to, że nawet w przypadku znacznych deparujących korelacji elektronowych T_C jest stosunkowo wysokie. Należy zauważyć, że klasyczne wzory na temperaturę krytyczną przewidują dużo niższe wartości T_C wynoszące ~ 4 K ($\mu^* = 0,3$). Powyższy wynik związany jest z drastycznymi przybliżeniami stosowanymi przy wyprowadzaniu formuł analitycznych, w wyniku czego wpływ deparujących korelacji elektronowych na T_C jest wyraźnie zawyżony.



Rysunek 1.11: Zależność parametru porządku od charakterystycznej częstości fononowej ($T = T_C$).

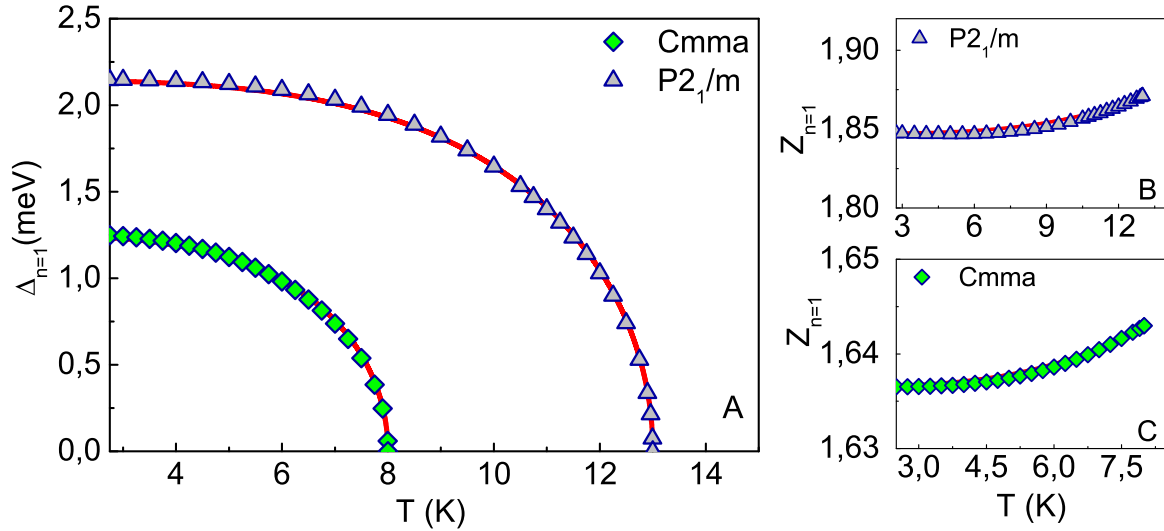
Opierając się na schemacie analizy zaproponowanym przez Eliashberga wyznaczyłam dodatkowo temperaturową zależność parametru porządku. Uzyskana krzywa istotnie odbiega od krzywej teorii BCS, co związane jest ze znacznymi efektami retardacyjnymi i silno-sprężeniowymi występującymi w związku Cr_3RhN . Z tego samego powodu w stanie nadprzewodzącym badanego materiału stosunek masy efektywnej elektronu do masy pasmowej elektronu wynosi około 2. Efekty retardacyjne i silno-sprężeniowe wpływają również znacząco na takie wielkości jak termodynamiczne pole krytyczne oraz ciepło właściwe stanu nadprzewodzącego. W rezultacie nie można ich poprawnie obliczyć w ramach klasycznej teorii BCS. W najprostszy sposób różnice pomiędzy przewidywaniami teorii Eliashberga i modelu BCS można scharakteryzować wyznaczając wartości bezwymiarowych stosunków R_Δ , R_H i R_C . W ramach podejścia Eliashberga dla związku Cr_3RhN uzyskałam $R_\Delta \in \{4,06; 3,94; 3,86\}$, $R_H \in \{0,147; 0,156; 0,158\}$ oraz $R_C \in \{2,13; 1,89; 1,82\}$, odpowiednio dla $\mu^* \in \{0,1; 0,2; 0,3\}$.

1.2.3 Wysokociśnieniowy stan nadprzewodzący w HfH_2

Wodór i związki na bazie wodoru obecnie są niezwykle popularne. Jednym z powodów stosunkowo dużego zainteresowania tymi układami jest możliwość indukowania fazy nadprzewodzącej.

Przypadek wodoru zasługuje na szczególną uwagę, ponieważ analiza teoretyczna przewiduje dla niego istnienie fononowo indukowanego stanu nadprzewodzącego. Stan ten powinien charakteryzować się najwyższą wartością temperatury krytycznej spośród wszystkich nadprzewodników. Fakt ten wynika z małej masy jądra wodoru, równej masie pojedynczego protonu (m_p), która indukuje wysoką częstość Debye'a ($\omega_D \sim \sqrt{1/m_p}$). Należy również zauważyć, że brak wewnętrznych powłok elektronowych powoduje dodatkowy efekt w postaci wzrostu wartości stałej sprzężenia elektron-fonon [111, 112].

Pierwszą pracę dotyczącą metalicznego wodoru opublikowali Wigner i Huntington w roku 1935 [113], w której zostało przewidziane, że pod działaniem ciśnienia $p = 25$ GPa stan izolatora przekształca się w stan metaliczny. Nowsze badania teoretyczne sugerują, że ciśnienie metaliza-

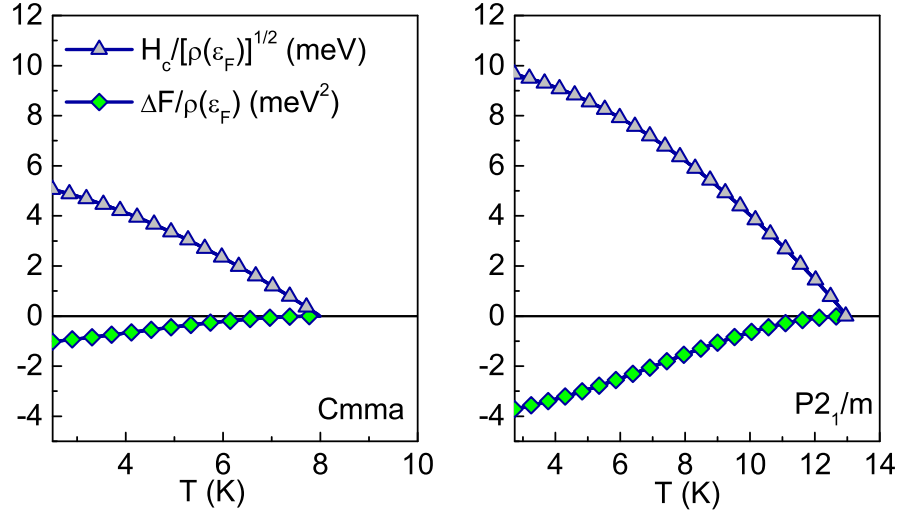


Rysunek 1.12: (A) Zależność parametru porządku od temperatury. (B) i (C) Zależność czynnika renormalizującego funkcję falową od temperatury. Wyniki uzyskane w ramach formalizmu Eliashberga oznaczono za pomocą symboli, wyniki analityczne otrzymane na podstawie wzorów (1.52) i (1.53) reprezentują czerwone linie.

cji wodoru jest równe ~ 400 GPa [114, 115], podczas gdy powyżej 500 GPa metaliczny wodór molekularny ulega dysocjacji do fazy atomowej [116]. Jakkolwiek, nie są to wyniki potwierdzone eksperymentalnie. W 1968 roku Ashcroft po raz pierwszy zwrócił uwagę na możliwość indukcji fazy nadprzewodzącej w wodrze metalicznym [117]. W szczególności odpowiednie obliczenia *ab initio* sugerują, że stan nadprzewodzący w wodrze molekularnym tworzy się dla ciśnienia $p \sim 400$ GPa [112, 118]. Ze względu na trudność w osiągnięciu tak wysokich wartości ciśnienia, naukowcy rozpoczęli badania związków na bazie wodoru. Wyniki sugerują, że teoretycznie wciąż można uzyskać w takich materiałach stosunkowo wysokie T_C , jednak przy znacznie niższych wartościach ciśnienia [119, 120, 121, 122, 123, 124, 125, 126]. Efekt ten udaje się osiągnąć dzięki dodatkowemu sprzężeniu wodoru z cięższymi pierwiastkami. W 2014 roku przedstawiono wyniki eksperymentów dotyczących istnienia stanu nadprzewodzącego w H_2S oraz H_3S , przy rekordowo wysokiej wartości temperatury krytycznej (~ 203 K) [53, 54]. Tym samym potwierdzono wcześniejsze przewidywania teoretyczne dla tych materiałów [89, 127, 128]. Najnowsze badania eksperymentalne dowodzą istnienia fazy nadprzewodzącej w układzie C-S-H, o najwyższej temperaturze krytycznej ($\sim 287,7$ K), indukującej się pod wpływem ciśnienia $p = 267$ GPa [129]. Dodatkowo, warto również wspomnieć o związku LaH_{10} , dla którego udowodniono istnienie stanu nadprzewodzącego o bardzo wysokiej wartości $T_C \sim (250 - 260)$ K, przy ciśnieniu $p \in (170 - 200)$ GPa [56, 55].

W związku z powyższym ważne jest przeprowadzenie dalszych badań stanu nadprzewodzącego w różnorodnych grupach materiałów na bazie wodoru, np. dihydrydy, takie jak TiH_2 , ZrH_2 i HfH_2 , które wykazują ściennie centrowaną tetragonalną strukturę komórkową (grupa przestrzenna $I4/mmm$).

Chociaż istnieje wiele publikacji teoretycznych i eksperymentalnych na temat związku HfH_2 [130], właściwości stanu nadprzewodzącego tego materiału pod wysokim ciśnieniem nie były zba-



Rysunek 1.13: Różnica energii swobodnej pomiędzy stanem nadprzewodzącym i normalnym w funkcji temperatury dla związku HfH₂ (dolne panele). Termodynamiczne pole krytyczne w funkcji temperatury (górne panele).

dane wystarczająco uważnie. Fakt ten motywował badania przedstawione w podrozdzale. Pod tym względem należy zwrócić uwagę na wyniki opublikowane w pracy [7], w której zbadano właściwości strukturalne i elektronowe wodorku hafnu pod ciśnieniem.

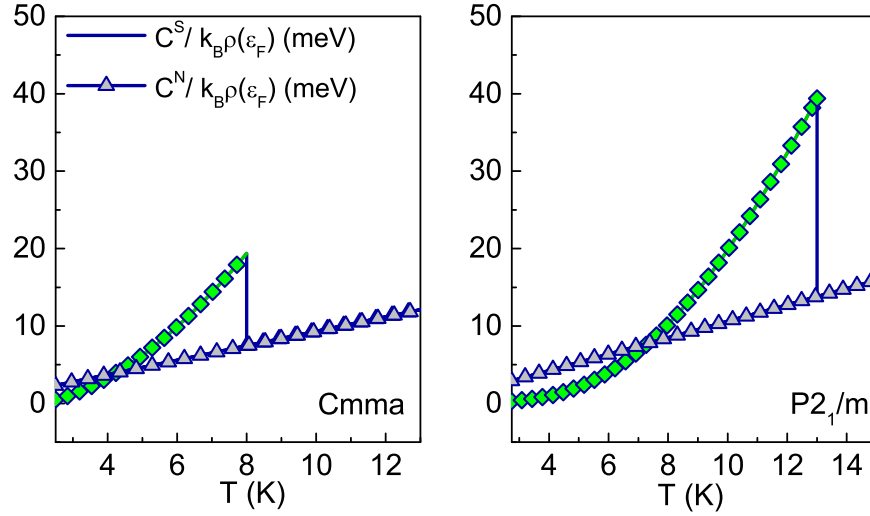
W omawianych pracach obliczenia potwierdziły, że rodzaj sieci krystalicznej, a także przestrzenne rozmieszczenie atomów w HfH₂ zmienia się pod ciśnieniem zgodnie z następującym schematem: $I4/mmm \rightarrow Cmma \rightarrow P2_1/m$. Przy normalnym ciśnieniu woderek hafnu przyjmuje wspomnianą już tetragonalną strukturę ($I4/mmm$). Przy około 200 GPa zaobserwowano prostą ortogonalną strukturę $Cmma$. Przy dalszym wzroście ciśnienia, do około 300 GPa, HfH₂ krystalizuje do jednoskośnej struktury $P2_1/m$. W pracy [7] przedstawiono zakres T_C dla wyżej wymienionych struktur krystalicznych. Dane te umieściłam w tabeli 1.3.

W podrozdziale zweryfikuję powyższe wartości temperatur, jak również przeanalizuję właściwości termodynamiczne stanu nadprzewodzącego w związku HfH₂. Pośrednie wartości oddziaływania elektron-fonon dla tego materiału potwierdzają wartości stałej sprzężenia elektron-fonon: $\lambda = 0,643$ oraz $\lambda = 0,871$ dla dwóch rozważanych struktur $Cmma$ i $P2_1/m$. W rozważaniach przyjąłam wartość pseudopotencjału koulombowskiego $\mu^* = 0,1$. Wartość ta jest zgodna z założeniami przyjętymi w pracy [7] oraz pozwala porównać wyniki tam zawarte z rezultatami uzyskanymi w ramach formalizmu Eliashberga.

Dysponując dokładnymi wartościami stałej sprzężenia elektron-fonon oraz pseudopotencjału

Tablica 1.3: Zakres temperatur krytycznych dla struktur krystalicznych związku HfH₂ przedstawionych w pracy [7].

Struktura	$I4/mmm$	$Cmma$	$P2_1/m$
Ciśnienie	1 atm	200 GPa	300 GPa
T_C	47 – 193 mK	5,99 – 8,16 K	10,62 – 12,8 K



Rysunek 1.14: Zależność ciepła właściwego stanu nadprzewodzącego i normalnego dla związku HfH_2 od temperatury. Pionowe linie wskazują położenie skoku ciepła właściwego w T_C .

koulombowskiego określiłam fizyczne wartości charakterystycznej częstości fononowej Ω_C . Rozwiązując równanie: $[\Delta_{n=1}(\Omega_C)]_{T=T_C} = 0$ otrzymałam następujące wartości: $\Omega_C = 18,58$ meV dla $Cmma$ i $\Omega_C = 16,31$ meV dla struktury $P2_1/m$. Rezultaty zaprezentowałam na rysunku 1.11.

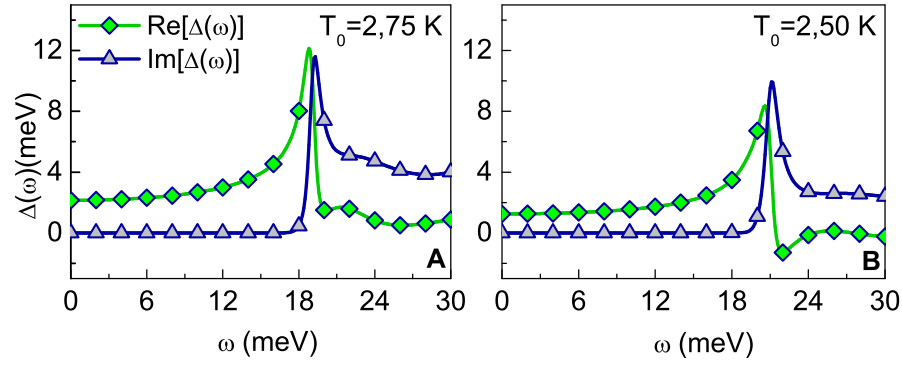
Stabilność rozwiązań równań Eliashberga została uzyskana dla 1100 częstości Matsubary oraz dla $T \geq T_0 = 2,5$ K i $T \geq T_0 = 2,75$ K odpowiednio dla struktur $Cmma$ i $P2_1/m$. Ponadto $\omega_C = 5\Omega_{\max}$. Maksymalna częstość fononowa jest równa $\Omega_{\max} = 289,74$ meV oraz $\Omega_{\max} = 340,37$ meV odpowiednio dla $Cmma$ i $P2_1/m$.

W celu scharakteryzowania wpływu temperatury na parametr porządku i czynnik renormalizujący funkcję falową należy wykresić zależność $\Delta_{n=1}(T)$ (rysunek 1.12 (A)) i $Z_{n=1}(T)$ (rysunek 1.12 (B), (C)). Na podstawie zaprezentowanych danych widać, że parametr porządku wyznacza typowe krzywe dla przejścia fazowego drugiego rodzaju, osiągając wartość zero w temperaturze krytycznej. Funkcje na rysunku 1.12 (A) można sparametryzować przy pomocy wzoru (1.52), gdzie $\Gamma = 3,4$ dla obydwu struktur. Funkcje pomocnicze mają postać: $\Delta(\mu^*) = 12,5\mu^*$ dla struktury $Cmma$ oraz $\Delta(\mu^*) = 21,4\mu^*$ dla struktury $P2_1/m$. Odpowiednie krzywe zostały również wykreślone na rysunku 1.12 (A).

W przypadku funkcji $Z_{n=1}(T)$ (rysunek 1.12 (B)-(C)) można zaobserwować jej nieznaczny wzrost, co wynika ze słabej zależności od temperatury. Maksymalna wartość funkcji $Z_{n=1}(T)$ jest obserwowana zawsze w temperaturze krytycznej. Z fizycznego punktu widzenia fakt ten oznacza, że masa efektywna elektronu ($m_e^* = Z_{n=1}(T) m_e$) jest największa w T_C .

Maksymalne wartości czynnika renormalizującego funkcję falową dla wybranych struktur można również uzyskać za pomocą formuły analitycznej: $Z_{n=1}(T_C) = \lambda + 1$, gdzie $Z_{n=1}(T_C) = 1,643$ dla struktury $Cmma$ oraz $Z_{n=1}(T_C) = 1,871$ dla struktury $P2_1/m$.

Ponadto, zależność czynnika renormalizującego funkcję falową od temperatury można sparametryzować analitycznie przy pomocy wzoru (1.53), gdzie $Z_{n=1}(\mu^*) = 16,37\mu^*$ dla struktury $Cmma$ oraz $Z_{n=1}(\mu^*) = 18,47\mu^*$ dla struktury $P2_1/m$. Odpowiednie krzywe zostały wykreślone na rysunkach 1.12 (B) i (C).



Rysunek 1.15: Zależność parametru porządku od częstości na osi rzeczywistej w $T = T_0$ dla struktury $P2_1/m$ (A) oraz $Cmma$ (B).

Następnie, korzystając z rozwiązań równań Eliashberga na osi urojonej obliczyłam zależność różnicy energii swobodnej pomiędzy stanem nadprzewodzącym a normalnym od temperatury korzystając ze wzoru (1.54) [131]. Uzyskane rezultaty wykreśliłam na rysunku 1.13 (dolny panel). Ujemne wartości różnicy energii swobodnej w całym zakresie temperatury aż do T_C świadczą o stabilności termodynamicznej fazy nadprzewodzącej. Warto zauważyć, że w przypadku struktury $Cmma$ uzyskano niższą, co do wartości bezwzględnej, wartość różnicy energii swobodnej ($\Delta F(T_0)/\rho(\varepsilon_F) = -1,02 \text{ meV}^2$), natomiast wyższą dla struktury $P2_1/m$ ($\Delta F(T_0)/\rho(\varepsilon_F) = -3,71 \text{ meV}^2$).

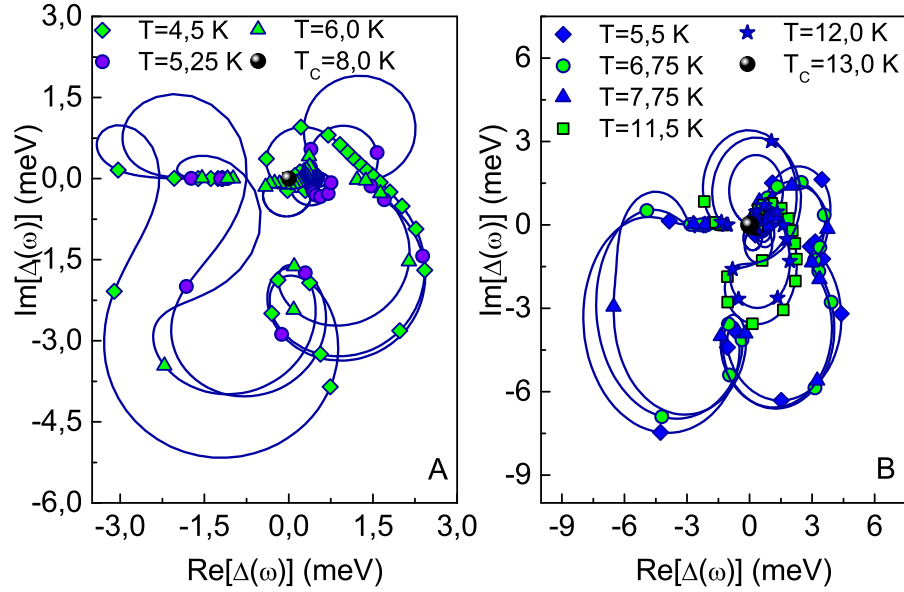
W następnym kroku wyznaczyłam wartości termodynamicznego pola krytycznego oraz różnicy ciepła właściwego pomiędzy stanem nadprzewodzącym i normalnym korzystając ze wzorów (1.55) i (1.56). Rezultaty zaprezentowałam na rysunkach 1.13 (górny panel) i 1.14. Termodynamiczne pole krytyczne maleje wraz ze wzrostem temperatury osiągając zerową wartość dla $T = T_C$. Maksymalne wartości rozważanej funkcji zostały zaprezentowane w tabeli 1.4.

Na rysunku 1.14 charakterystyczny skok ciepła właściwego w temperaturze krytycznej dla rozważanych struktur $Cmma$ oraz $P2_1/m$ został oznaczony przez pionową linię. Uzyskane wyniki również zebrałam w tabeli 1.4.

Kolejnym etapem prezentowanych obliczeń było uzyskanie fizycznej wartości parametru porządku za pomocą wzoru: $\Delta(T) = \text{Re}[\Delta(\omega = \Delta(T), T)]$. Przykładowe przebiegi dla $T_0 = 2,75 \text{ K}$ i $T_0 = 2,5 \text{ K}$ odpowiednio dla struktury $P2_1/m$ i $Cmma$ zostały wykreślone na rysunku 1.15. Zakres rozważanej częstości został wybrany od 0 do 30 meV. Można zauważyć, że parametr porządku na osi rzeczywistej przyjmuje wartości zespolone, przy czym część rzeczywista służy do wyznaczania fizycznej wartości parametru porządku, a część urojona określa efekty tłumienia związane z procesami dysypacyjnymi.

Analiza otrzymanych wyników pozwala na stwierdzenie, że dla niskich częstości, niezerowe wartości przyjmuje jedynie część rzeczywista funkcji $\Delta(\omega)$. Z czysto fizycznego punktu widzenia, efekt ten mówi o istnieniu par Coopera o nieskończenie długim czasie życia [93]. Z kolei dla wyższych częstotliwości niezerowa staje się także część urojona funkcji parametru porządku, co determinuje skończony czas życia określonej pary elektronów.

Wzrost temperatury powoduje, że zależność parametru porządku od częstości przyjmuje mniej



Rysunek 1.16: (A) Część rzeczywista oraz część urojona parametru porządku na płaszczyźnie zespolonej dla wybranych wartości temperatury (struktura $Cmma$). (B) Część rzeczywista oraz część urojona parametru porządku na płaszczyźnie zespolonej dla wybranych wartości temperatury (struktura $P2_1m$). Linie z symbolami reprezentują rozwiązania od 0 do ω_c .

skomplikowaną postać, dlatego też dla wyższych wartości temperatury, $\Delta(\omega)$ można również wykreślić na płaszczyźnie zespolonej. Uzyskane rezultaty przedstawiono na rysunku 1.16. Wartości parametru porządku tworzą charakterystyczne, zdeformowane spirale o malejącym wraz ze wzrostem temperatury promieniu.

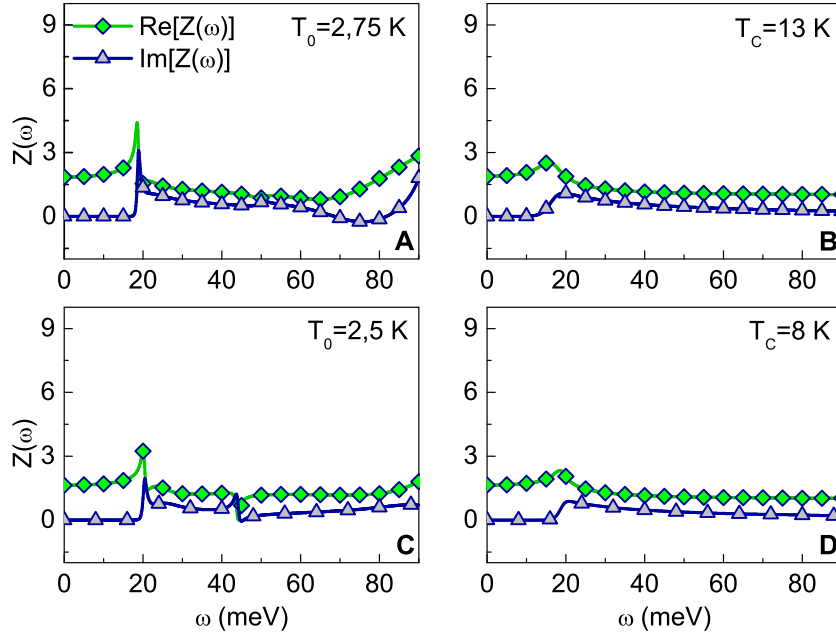
W następnym kroku obliczyłam masę efektywną elektronu m_e^* na podstawie wzoru:

$$m_e^* = \text{Re} [[Z(T)]_{\omega=0}] m_e. \quad (1.58)$$

Postać czynnika renormalizującego funkcję falową na osi rzeczywistej dla $T = T_0$ i $T = T_C$ wykreśliłam na rysunku 1.17. Uzyskane rezultaty dla masy efektywnej elektronu zebrałam w tabeli 1.4.

Tablica 1.4: Wybrane parametry określające właściwości termodynamiczne stanu nadprzewodzącego w HfH_2 .

Wielkość	Jednostka	$Cmma$	$P2_1/m$
$H_C(0)/\sqrt{\rho(\varepsilon_F)}$	meV	5,1	9,7
$\Delta C(T_C)/k_B\rho(\varepsilon_F)$	meV	11,9	25,6
$\Delta(0)$	meV	1,25	2,14
m_e^*	m_e	1,643	1,871
R_Δ		3,65	3,87
R_C		1,6	1,86



Rysunek 1.17: (A) i (B) zależność czynnika renormalizującego funkcję falową od częstości na osi rzeczywistej dla $T = T_0$ oraz $T = T_C$ (struktura $P2_1m$). (C) i (D) zależność czynnika renormalizującego funkcję falową od częstości na osi rzeczywistej dla $T = T_0$ oraz $T = T_C$ (struktura $Cmma$).

W ostatnim kroku wyznaczyłam wartości bezwymiarowych parametrów: R_Δ oraz R_C (tabela 1.4). Otrzymane wyniki w przypadku struktury $Cmma$ praktycznie pokrywają się z przewidywaniami teorii BCS ($[R_\Delta]_{\text{BCS}} = 3,53$, $[R_C]_{\text{BCS}} = 1,43$ [2], [3]), nieznaczne odstępstwa można zaobserwować dla struktury $P2_1/m$. Powyższe rezultaty mają związek z niewielkimi efektami retardacyjnymi i silno-sprężeniowymi. Podczas analizy uzyskałam następujące wartości parametru r : 0,03 i 0,06 odpowiednio dla $Cmma$ i struktury $P2_1/m$. Przypomnę, że w granicy BCS otrzymuje się $r = 0$.

Podsumowując w podrozdziale zostały wyznaczone właściwości termodynamiczne stanu nadprzewodzącego indukującego się w dwóch wybranych strukturach związku HfH_2 znajdującego się pod działaniem wysokiego ciśnienia. Obliczenia przeprowadziłam w ramach formalizmu Eliashberga, który stanowi główne narzędzie służące do opisu stanu nadprzewodzącego, indukowanego przez oddziaływanie elektron-fonon. Stwierdziłam, że temperatura krytyczna przyjmuje niezbyt wysokie wartości 8 K i 13 K, odpowiednio dla $Cmma$ i struktury $P2_1/m$, przy czym $\mu^* = 0,1$. Otrzymane rezultaty wynikają z niewysokich wartości stałej sprężenia elektron-fonon. Niewielka liczba badań nad związkiem HfH_2 uniemożliwia porównanie uzyskanych rezultatów z wynikami eksperymentalnymi. Dodatkowo wykazano, że nieznaczne efekty retardacyjne i silno-sprężeniowe nie powodują istotnych odstępstw wartości pozostałych parametrów termodynamicznych od wartości przewidywanych przez teorię BCS. Biorąc pod uwagę uzyskane wyniki, można stwierdzić, że struktura $P2_1/m$ wykazuje lepsze właściwości nadprzewodzące w porównaniu ze strukturą $Cmma$.

Rozdział 2

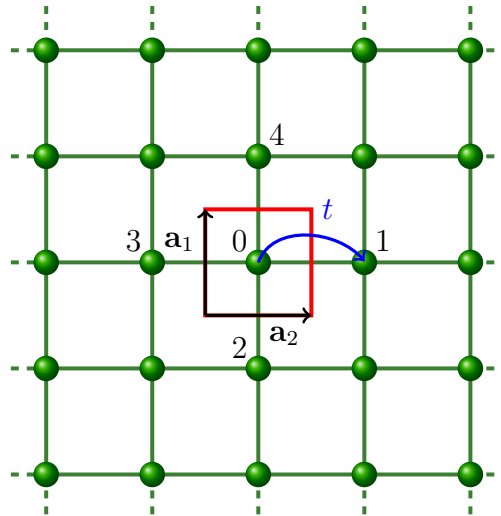
Pędowna postać równań Eliashberga

W rozdziale omówię sposób analizy właściwości termodynamicznych stanu nadprzewodzącego w granicy pędownej. Tego typu analiza jest bardzo skomplikowana numerycznie z uwagi na wymóg samouzgodnienia po wektorach falowych.

2.1 Niezbalansowany stan nadprzewodzący

Pod pojęciem *niezbalansowanego* stanu nadprzewodzącego rozumiemy stan nadprzewodzący, dla którego wartość stałej sprzężenia w kanale diagonalnym energii własnej jest różna od wartości stałej sprzężenia w kanale Coopera (kanał niediagonalny energii własnej).

Niezbalansowany stan nadprzewodzący może występować w sytuacji, gdy oprócz liniowego sprzężenia elektron-fonon pod uwagę brane jest dodatkowe oddziaływanie. Przykładowo stan nadprzewodzący indukowany przez oddziaływanie elektron-fonon oraz fluktuacje spinowe posiada efektywną stałą sprzężenia w kanale diagonalnym (λ_D) równą: $\lambda_{ph} + \lambda_{sf}$ (dla symetrii typu s oraz typu p), podczas gdy w kanale niediagonalnym otrzymujemy: $\lambda_{ND} = \lambda_{ph} - \lambda_{sf}$ (symetria typu s) lub $\lambda_{ND} = \lambda_{sf}$ (symetria typu p) [132, 133, 134, 135, 136, 137]. Symbole λ_{ph} i λ_{sf} reprezentują odpowiednio stałą sprzężenia elektron-fonon oraz stałą sprzężenia dla fluktuacji spinowych. Zwóćmy uwagę, że w rozpatrywanym przypadku λ_D jest zawsze większa od λ_{ND} , co z fizycznego punktu widzenia oznacza anomalny wzrost masy efektywnej elektronu: $m_e^* \sim 1 + \lambda_{ND}$, który prowadzi do spadku wartości temperatury krytycznej: $T_C \sim \exp(-m_e^*/\lambda_D)$ [110, 138]. Nie jest więc to sytuacja pożądana z punktu widzenia wysokich wartości T_C . Z innym przypadkiem mamy do czynienia, gdy liniowe oddziaływanie elektron-fonon uzupełnimy oddziaływaniem elektron-elektron-fonon wynikającym z istnienia silnych korelacji elektronowych modelowanych przez nawęzłowe odpychanie hubbardowskie [139]. Omawiany model można próbować wykorzystać do wytłumaczenia anomalnej zależności parametru porządku od temperatury oraz genezy powstawania pseudoszczeliny. Okazuje się, że oddziaływanie elektron-elektron-fonon również prowadzi do niezbalansowania stanu nadprzewodzącego. Niezbalansowanie to ma skomplikowaną postać, gdyż λ_D zależy od średniej liczby elektronów na węzle $\langle n \rangle$ według wzoru: $\alpha_0 + \alpha_1 \langle n \rangle + \alpha_2 \langle n \rangle^2$, natomiast λ_{ND} ma postać: $\alpha_0 + \alpha_1 \langle n \rangle$, gdzie α_i to odpowiednio zdefiniowane współczynniki [140]. Należy zauważyć, że jawna zależność efektywnych stałych sprzężenia λ_D i λ_{ND} od $\langle n \rangle$ jest bezpośrednią

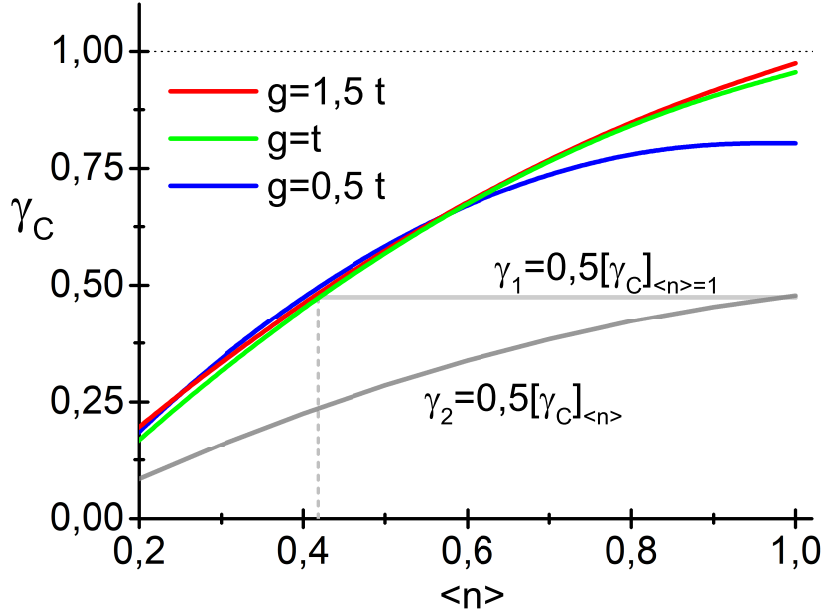


Rysunek 2.1: Schemat modelowej sieci kwadratowej. Zielone kropki oznaczają węzły sieci, w których znajdują się atomy. Na czerwono zaznaczono komórkę elementarną wraz z atomem centralnym (oznaczonym jako „0”) oraz kolejno ponumerowanymi jego najbliższymi sąsiadami (na niebiesko - całka przeskoiku). Wektory bazowe: $\mathbf{a}_1 = [1,0]$ i $\mathbf{a}_2 = [0,1]$.

przyczyną wygaszania stanu nadprzewodzącego w pobliżu do połowy wypełnionego pasma elektronowego, gdyż dla dostatecznie dużego α_2 dominujący staje się wyraz $\alpha_2 \langle n \rangle^2$. Warto podkreślić, że efekt ten standardowo obserwowany jest w miedzianach [141, 142]. Oczywiście pełne zrozumienie właściwości stanu nadprzewodzącego w miedzianach wymaga dodatkowo między innymi uwzględnienia zależności funkcji sprzężenia od wektora falowego, co prowadzi do parametru porządku zależnego od wektora falowego \mathbf{k} [143, 144]. W ramach formalizmu Eliashberga zależność funkcji sprzężenia od \mathbf{k} można modelować poprzez odpowiednią faktoryzację funkcji spektralnej [145]: $\alpha^2 F(\mathbf{k}, \mathbf{k}', \omega) \simeq \alpha^2 F_s(\omega) + \alpha^2 F_d(\omega) \Psi_d(\mathbf{k}) \Psi_d(\mathbf{k}')$, gdzie pierwszy człon reprezentuje słabe parowanie w kanale typu s , a drugi zasadnicze parowanie w kanale typu d - najprawdopodobniej wynikające z istnienia silnych korelacji elektronowych. Można pokazać, że uwzględnienie anizotropii funkcji sprzężenia prowadzi do niezbalansowania stanu nadprzewodzącego, przy czym ze względu na inną średnią kątową zachodzi $\lambda_{ND} > \lambda_D$ [145, 146, 147].

W literaturze przedmiotu istnieje tylko jedna praca napisana przez Cappelluti i Ummarino [148], w ramach której zaprezentowano systematyczne badania nad efektami niezbalansowanego sprzężenia. W szczególności wybrano przypadek niezbalansowanego stanu nadprzewodzącego indukującego się w układzie trójwymiarowym dla do połowy wypełnionego pasma elektronowego. Dodatkowo założono stałą wartość funkcji sprzężenia elektron-bozon oraz pominięto zależność parametru porządku od wektora falowego. Uzyskane rezultaty dowodzą, że dla przypadku $\lambda_{ND} > \lambda_D$ obserwuje się silny wzrost wartości temperatury krytycznej, przy czym w układzie można wyindukować również zbalansowany stan nadprzewodzący oraz niezbalansowany stan nadprzewodzący o niskiej wartości T_C ($\lambda_{ND} < \lambda_D$).

Prezentowane tutaj badania stanowią kolejny krok w kierunku systematycznego badania właściwości niezbalansowanego stanu nadprzewodzącego. Do analizy wybrałam stan nadprzewodzący indukujący się w układzie dwuwymiarowym. Jest to szczególnie interesujący przypadek biorąc pod



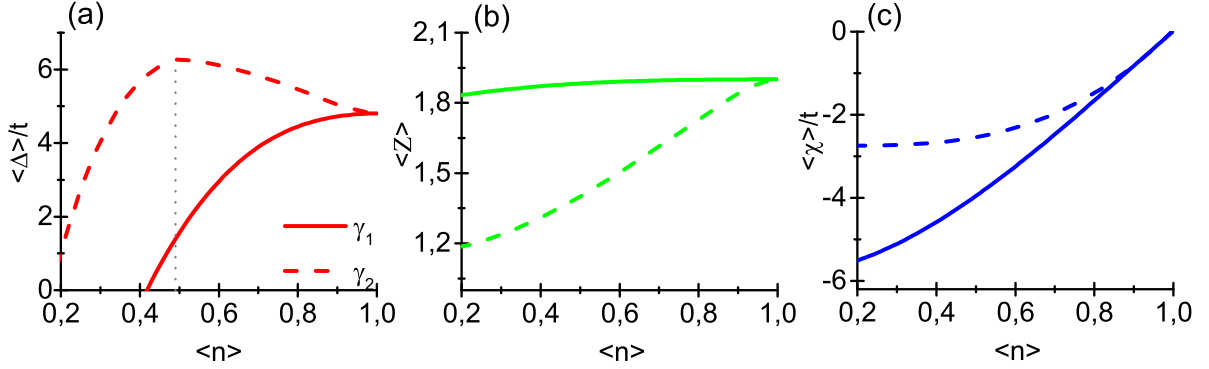
Rysunek 2.2: Wartość γ_C w zależności od średniej liczby elektronów przypadających na węzeł sieci. Przyjęto wybrane g oraz $T = T_0$. Dwie szare linie reprezentują zbiory wartości γ dla których wyznaczono właściwości termodynamiczne stanu nadprzewodzącego.

uwagę wyniki eksperymentalne otrzymane dla układów kwazi-dwuwymiarowych [141, 142, 143]. W rozważaniach założyłam, że stan nadprzewodzący indukowany jest przez liniowe oddziaływanie elektron-fonon [44, 45, 149]. Dodatkowo należy wziąć pod uwagę zależność parametru porządku od wektora falowego ze względu na to, że jawnie uwzględniłam elektronową i fononową relację dyspersyjną dla sieci kwadratowej.

2.2 Wyprowadzenie pędowych równań Eliashberga

Równania Eliashberga w ogólnej postaci ((1.40)-(1.42)) są zbyt skomplikowane by można je było rozwiązać numerycznie dla dostatecznie gęstej siatki wektora falowego ($M \times M$, gdzie $M = 500$). Problem polega na tym, że liczba równań Eliashberga jest równa liczbie punktów siatki wektora falowego pomnożonej przez liczbę częstości Matsubary (typowo bierze się pod uwagę kilkadziesiąt częstości [69, 150]). Z tego powodu w pierwszym etapie wzięłam pod uwagę równania Eliashberga niezależne od częstości Matsubary, przy czym nie narzucam konkretnej zależności rozwiązań od wektora falowego. W szczególności skorzystałam z przybliżeń: (i) $\varphi_{\mathbf{k}}(i\omega_n) \rightarrow \varphi_{\mathbf{k}}(i\omega_{n=1}) \equiv \varphi_{\mathbf{k}}$, $Z_{\mathbf{k}}(i\omega_n) \rightarrow Z_{\mathbf{k}}(i\omega_{n=1}) \equiv Z_{\mathbf{k}}$ oraz $\chi_{\mathbf{k}}(i\omega_n) \rightarrow \chi_{\mathbf{k}}(i\omega_{n=1}) \equiv \chi_{\mathbf{k}}$. (ii) Następnie sprowadziłam ogólne równania Eliashberga do takiej postaci by można było wykonać sumowanie:

$$\frac{1}{\beta} \left[\sum_{\omega_m} \frac{1}{E_{\mathbf{k}} - i\omega_m} + \sum_{\omega_m} \frac{1}{E_{\mathbf{k}} + i\omega_m} \right] = \tanh \left(\frac{\beta E_{\mathbf{k}}}{2} \right). \quad (2.1)$$



Rysunek 2.3: Uśrednione wartości parametru porządku (a), czynnika renormalizującego funkcję falową (b) oraz funkcji przesunięcia energii pasmowej (c) w zależności od średniej liczby elektronów przypadających na węzeł sieci. Przyjęto $g = t$ oraz $T = T_0$. Wyniki uzyskane dla $\gamma = \gamma_1$ oraz $\gamma = \gamma_2$.

Jeżeli w równaniu występowała częstość ω_m , która uniemożliwiała obliczenie sumy (2.1) to przybliżyłam ją w standardowy sposób: $\omega_m \simeq \omega_{m=1} = \frac{\pi}{\beta}$. (iii) Na tej samej zasadzie uprościłam jądro parujące oddziaływania elektron-fonon: $K_{\mathbf{k}\mathbf{q}}(\omega_n - \omega_m) = 2g_{\mathbf{k},\mathbf{k}+\mathbf{q}}^2 \frac{\omega_{\mathbf{q}}}{(\omega_n - \omega_m)^2 + \omega_{\mathbf{q}}^2} \rightarrow \frac{2g^2}{\omega_{\mathbf{q}}}$.

Należy zwrócić uwagę, że powyższe przybliżenia powodują, że obliczona wartość temperatury krytycznej jest wyższa niż w przypadku, gdy T_C wyznaczone zostałyby przy pomocy ogólnych równań Eliashberga. Niemniej jednak fakt ten nie ma wpływu na zasadnicze wyniki zaprezentowane w rozdziale.

Ostatecznie pędowe równania Eliashberga przyjmują postać:

$$\varphi_{\mathbf{k}} = \frac{2g^2}{M} \sum_{\mathbf{q}} \frac{1}{\omega_{\mathbf{q}}} \frac{\varphi_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}}{Z_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}^2} S(E_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}), \quad (2.2)$$

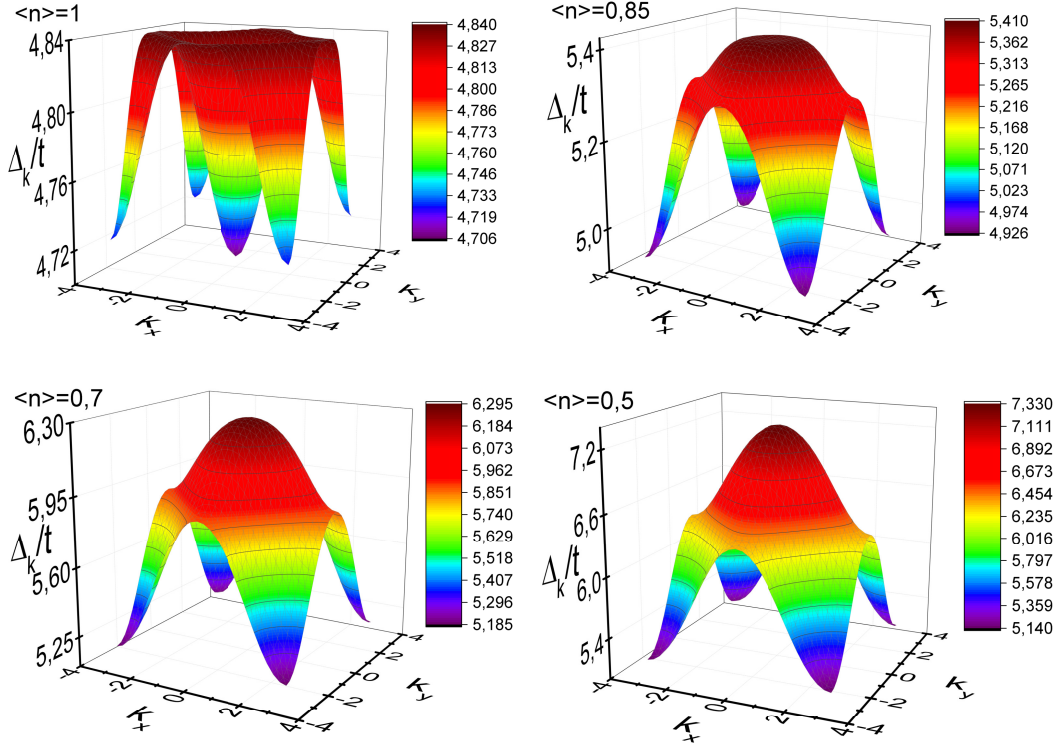
$$Z_{\mathbf{k}} = 1 + \gamma \frac{2g^2}{M} \sum_{\mathbf{q}} \frac{1}{\omega_{\mathbf{q}} Z_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}} S(E_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}), \quad (2.3)$$

$$\chi_{\mathbf{k}} = -\gamma \frac{2g^2}{M} \sum_{\mathbf{q}} \frac{1}{\omega_{\mathbf{q}}} \frac{\chi_{\mathbf{k}-\mathbf{q}} + \varepsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{q}} - \mu}{Z_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}^2} S(E_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}), \quad (2.4)$$

$$\langle n \rangle = 1 - \frac{2}{M} \sum_{\mathbf{k}} \frac{\chi_{\mathbf{k}} + \varepsilon_{\mathbf{k}} - \mu}{Z_{\mathbf{k}}^2} S(E_{\mathbf{k}}), \quad (2.5)$$

gdzie:

$$E_{\mathbf{k}} = \sqrt{\left(\frac{\chi_{\mathbf{k}} + \varepsilon_{\mathbf{k}} - \mu}{Z_{\mathbf{k}}} \right)^2 + \left(\frac{\varphi_{\mathbf{k}}}{Z_{\mathbf{k}}} \right)^2} \quad (2.6)$$



Rysunek 2.4: Parametr porządku dla czterech wybranych wartości dotowania. Przyjęto $g = t$, $T = T_0$ oraz $\gamma = \gamma_2$. Równania rozwiązano dla sieci $M \times M$, gdzie $M = 500$. Wyższe wartości M nie powodują zmiany wartości $\langle \Delta \rangle$.

oraz

$$S(E_{\mathbf{k}}) = \frac{\tanh\left(\frac{\beta E_{\mathbf{k}}}{2}\right)}{2E_{\mathbf{k}}}. \quad (2.7)$$

Parametr $\gamma \in \langle 0,1 \rangle$ wyznacza stopień niezbalansowania. W rozdziale rozpatruję również wartości średnie rozwiązań, których definicje mają postać: $\langle \Delta \rangle = \frac{1}{M} \sum_{\mathbf{k}} (\varphi_{\mathbf{k}}/Z_{\mathbf{k}})$, $\langle Z \rangle = \frac{1}{M} \sum_{\mathbf{k}} Z_{\mathbf{k}}$ oraz $\langle \chi \rangle = \frac{1}{M} \sum_{\mathbf{k}} \chi_{\mathbf{k}}$.

2.3 Wyniki uzyskane dla sieci kwadratowej

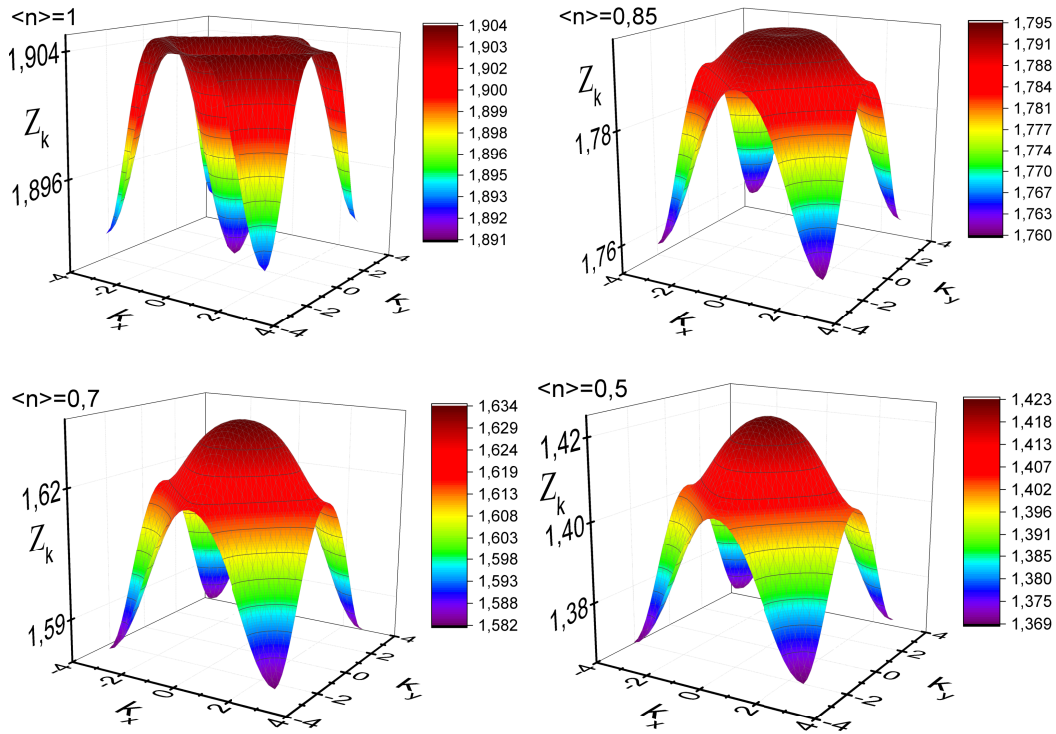
Energię stanów elektronowych modeluje się stosując teorię ciasnego wiązania dla atomów w stanie równowagi, biorąc pod uwagę przeskoki elektronów do pierwszych (t) najbliższych sąsiadów (rysunek 2.1):

$$\varepsilon_{\mathbf{k}} = -2t [\cos(k_x) + \cos(k_y)]. \quad (2.8)$$

Fononowa dyspersja dla sieci kwadratowej wyraża się wzorem:

$$\omega_{\mathbf{q}} = \omega_0 \sqrt{2 - \cos(q_x) - \cos(q_y)}, \quad (2.9)$$

gdzie ω_0 to stała sprężystości.

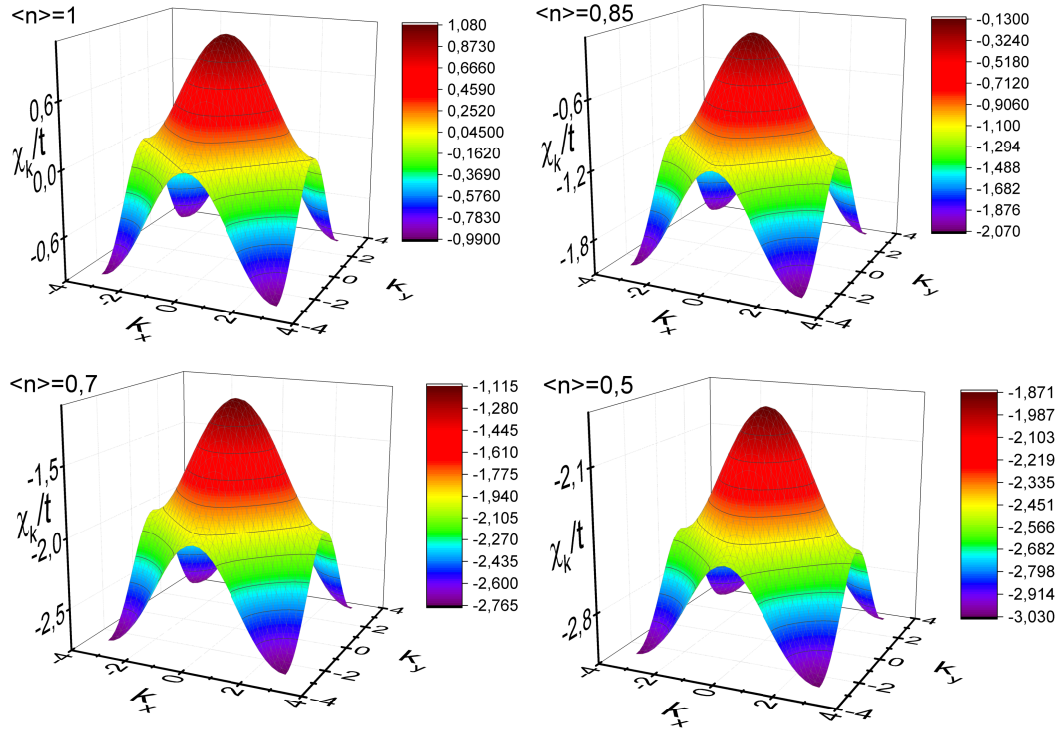


Rysunek 2.5: Czynniki renormalizujący funkcję falową dla czterech wybranych wartości dotowania. Przyjęto $g = t$, $T = T_0$ oraz $\gamma = \gamma_2$. Równania rozwiązano dla sieci $M \times M$, gdzie $M = 500$.

Obliczenia numeryczne przeprowadziłam przyjmując $\omega_0 = 0,15 t$ oraz stałe wartości sprzężenia elektron-fonon: $g \in \{0,5; 1; 1,5\} t$.

Na rysunku 2.2 zaprezentowałam najistotniejszy rezultat rozdziału. Otóż w przypadku zbalansowanym ($\gamma = 1$) liniowe oddziaływanie elektron-fonon nie jest w stanie wyindukować stanu nadprzewodzącego na sieci kwadratowej dla żadnej wartości $\langle n \rangle$. W szczególności, na rysunku 2.2 wykreśliłam zależność krytycznej wartości parametru γ od dotowania dla minimalnej temperatury T_0 wynoszącej $8,62 \cdot 10^{-8} t$. Przez wartość krytyczną parametru niezbalansowania rozumiemy taką wartość γ , w której zanika stan nadprzewodzący w układzie (czyli dla $\gamma \geq \gamma_C$ stan nadprzewodzący jest nieobecny). Na podstawie zaprezentowanych danych widać co prawda, że wartość ta rośnie wraz z dotowaniem i osiąga maksimum dla do połowy wypełnionego pasma, niemniej jednak γ_C zawsze jest mniejsze od jeden i to niezależnie od przyjętego g . Należy zwrócić uwagę, że zanik stanu nadprzewodzącego dla $\gamma \geq \gamma_C$ spowodowany jest przede wszystkim przez zbyt dużą masę efektywną elektronu bezpośrednio powiązaną z wartością czynnika renormalizującego funkcję falową. Uzyskane rezultaty można otrzymać jedynie w przypadku, gdy równania Eliashberga rozwiązywane są w sposób samouzgodniony względem \mathbf{k} . Rezygnacja z samouzgodnionego sposobu analizy zaganienia prowadzi do znacznego przeszacowania T_C , co pociąga za sobą indukcję stanu nadprzewodzącego również w przypadku zbalansowanym [151].

Właściwości termodynamiczne niezbalansowanego stanu nadprzewodzącego bardzo silnie zależą od przyjętej zależności parametru γ od dotowania. W analizie wzięłam pod uwagę dwa najbardziej naturalne przypadki. W pierwszym założyłam, że parametr niezbalansowania jest



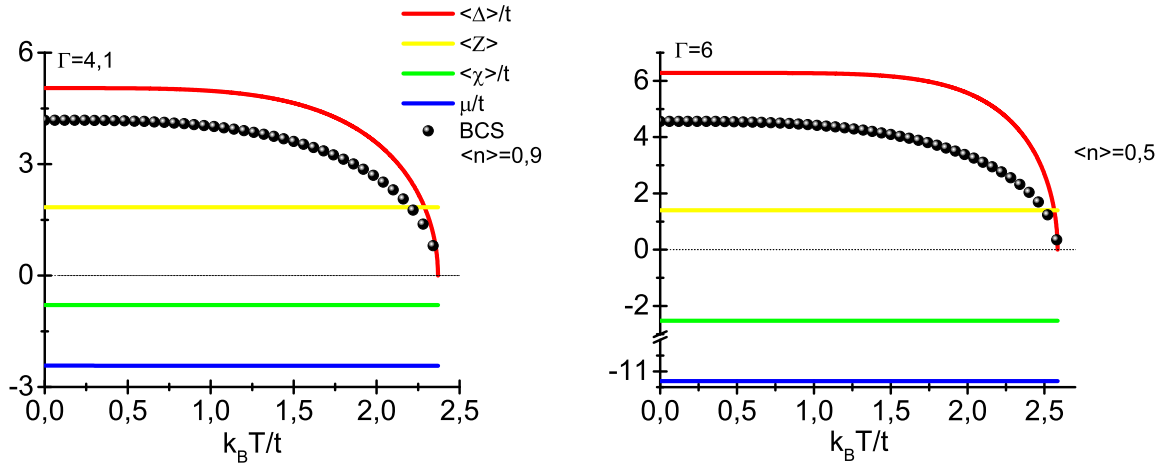
Rysunek 2.6: Funkcja przesunięcia energii pasmowej dla czterech wybranych wartości dotowania. Przyjęto $g = t$, $T = T_0$ oraz $\gamma = \gamma_2$. Równania rozwiązano dla sieci $M \times M$, gdzie $M = 500$.

równy połowie wartości γ_C dla do połowy wypełnionego pasma ($\gamma_1 = 0,5 [\gamma_C]_{(n)=1}$). W drugim przypadku przyjęłam, że parametr niezbalansowania zależy od dotowania i jest równy połowie wartości γ_C odpowiadającej danemu wypełnieniu pasma ($\gamma_2 = 0,5 [\gamma_C]_{(n)}$) - patrz również szare linie na rysunku 2.2. Pierwszy przypadek odpowiada sytuacji, w której niezbalansowanie jest stosunkowo silne oraz wpływa tym bardziej destruktywnie na fazę nadprzewodzącą im mniejsze jest wypełnienie pasma. Warto zwrócić uwagę, że w rozpatrywanej sytuacji stan nadprzewodzący zaniknie dla $\langle n \rangle = 0,418$ (patrz na szarą przerywaną linię na rysunku 2.2). Natomiast w drugim przypadku parametr niezbalansowania zawsze jest poniżej krytycznej wartości i w zasadzie odtwarza zależność od dotowania $\gamma_C(\langle n \rangle)$.

Na rysunku 2.3 zaprezentowałam wpływ dotowania na uśrednione po wektore falowym rozwiązania równań Eliashberga. Widać, że dla pierwszego przypadku ($\gamma = \gamma_1$) przebieg funkcji termodynamicznych jest typowy. W szczególności parametr porządku osiąga maksimum dla do połowy wypełnionego pasma elektronowego. Z drugiej strony przypadek $\gamma = \gamma_2$ daje zupełnie niestandardową zależność parametru porządku od dotowania z maksimum dla $\langle n \rangle \sim 0,5$ (kropkowana szara linia na rysunku 2.3 (a)). Fizycznie oznacza to, że jawna zależność parametru niezbalansowania od dotowania może prowadzić do nieklasycznego diagramu fazowego dla stanu nadprzewodzącego.

Należy zwrócić uwagę, że liniowe oddziaływanie elektron-fonon nie może prowadzić do indukcji stanu nadprzewodzącego o silnej anizotropii np. typu d . Niemniej jednak zależność parametru porządku od wektora falowego może być znaczna powodując, że funkcja $\Delta_{\mathbf{k}}$ będzie istotnie nie-

jednorodna w przestrzeni pędowej. Ten ciekawy fakt zilustrowałam na rysunku 2.4 wykreślając przykładowe wartości paramteru porządku w funkcji \mathbf{k} . Widać, że szczególnie dużą niejednorodność posiada paramter porządku dla $\langle n \rangle = 0,5$. Należy podkreślić, że niejednorodne są również funkcje $Z_{\mathbf{k}}$ i $\chi_{\mathbf{k}}$ (rysunki 2.5 i 2.6).



Rysunek 2.7: Zależność uśrednionych rozwiązań równań Eliashberga od temperatury ($g = t$). Wyniki uzyskano przy założeniu $\gamma = \gamma_2$ dla $\langle n \rangle = 0,9$ oraz $\langle n \rangle = 0,5$. Czarne kule odpowiadają teorii BCS.

W ostatnim kroku analizy przebadalam zależność uśrednionych rozwiązań równań Eliashberga od temperatury. Zgodnie z oczekiwaniami silną zależność temperaturową wykazuje tylko parametr porządku charakteryzujący przejście fazowe drugiego rodzaju. Jakkolwiek, zależność ta może bardzo odbiegać od przewidywań klasycznej teorii BCS (zobacz rysunek 2.7). Należy przypomnieć, że w średniopolowym modelu BCS [92] uzyskujemy przebieg parametru porządku od temperatury według wzoru (podanego już w rozdziale 1):

$$\Delta(T) = \Delta(0) \sqrt{1 - \left(\frac{T}{T_C}\right)^\Gamma}, \quad (2.10)$$

przy czym $R_\Delta = 3,53$ oraz $\Gamma = 3$. Zwraca uwagę fakt, że dla przebiegu zaprezentowanego na rysunku 2.7 dla $\langle n \rangle = 0,9$ stosunek R_Δ wynosi 4,23, natomiast wyniki z rysunku 2.7 dla $\langle n \rangle = 0,5$ dają 4,86. Przyrost wartości parametru R_Δ (związany z obniżoną wymiarowością badanego układu) w stosunku do kanonicznej wartości BCS wynosi maksymalnie $\sim 0,5$ [152]. Pozostałe wkłady do R_Δ wynikają z efektów silno-sprężeniowych uwzględnionych w formalizmie Eliashberga.

Podsumowując, w rozdziale wykazałam, że liniowe oddziaływanie elektron-fonon o stałej wartości funkcji sprzężenia g nie jest w stanie wyindukować stanu nadprzewodzącego na sieci kwadratowej. Z fizycznego punktu widzenia fakt ten wynika ze zbyt dużej wartości masy efektywnej elektronu. Uzyskany rezultat nie oznacza, że analizując stan nadprzewodzący w układach dwuwymiarowych lub kwazi-dwuwymiarowych oddziaływanie elektron-fonon można pominąć. Wręcz przeciwnie, należy je analizować wspólnie z innymi typami oddziaływań (np. z silnymi korelacjami elektronowymi [153]), co prowadzić może do różnych stałych sprzężenia w kanale diagonalnym

i niediagonalnym energii własnej. W konsekwencji indukować się może niezbalansowany stan nadprzewodzący, którego właściwości zależą będą również od sprzężenia elektron-fonon.

W trakcie przeprowadzonej analizy pokazałam, że jawna zależność parametru niezbalansowania od dotowania może prowadzić do nieklasycznego diagramu fazowego $\Delta - \langle n \rangle$. W konsekwencji cała termodynamika badanego układu może być nieklasyczna.

Opierając się na metodzie polegającej na samouzgodnionej analizie równań Eliashberga względem \mathbf{k} wykazałam, że funkcje $\Delta_{\mathbf{k}}$, $Z_{\mathbf{k}}$ oraz $\chi_{\mathbf{k}}$ charakteryzować się mogą istotną niejednorodnością w przestrzeni pędu. Fakt ten jest często pomijany w rozważaniach związanych ze stanem nadprzewodzącym indukowanym przez liniowe oddziaływanie elektron-fonon. Wydaje się, że może on być szczególnie ważny w sytuacji gdy poprawki wierzchołkowe do oddziaływania elektron-fonon są duże [25, 50, 51, 52], gdyż ich znaczenie determinowane jest przez zależność pędową funkcji $\Delta_{\mathbf{k}}$, $Z_{\mathbf{k}}$ oraz $\chi_{\mathbf{k}}$.

W ostatniej części rozdziału zwróciłam uwagę na fakt, że zależność parametru porządku od temperatury dla niezbalansowanego stanu nadprzewodzącego może istotnie odbiegać od przewidywań klasycznej teorii BCS.

Rozdział 3

Pełne równania Eliashberga dla do połowy wypełnionego pasma elektronowego

Przestawię analizę właściwości stanu nadprzewodzącego na sieci kwadratowej w możliwie najbardziej dokładny sposób. W rozdziale rozwiązałam układ równań Eliashberga w sposób samouzgodniony (samouzgodnienie po pędzie i energii elektronu). Uzyskane rezultaty rzucają nowe światło na fononowo-indukowany stan nadprzewodzący w niskowymiarowych materiałach.

3.1 Wprowadzenie

W rozdziale w ramach formalizmu Eliashberga [4, 110] ustaliłam właściwości fizyczne fononowo-indukowanego stanu nadprzewodzącego na sieci kwadratowej. Wstępne wyniki, uzyskane w granicy przybliżenia pędowego (przybliżenie to zaniedbuje samouzgodnienie po częstościach Matsubary), zaprezentowałam w poprzednim rozdziale oraz w publikacji [19]. Wykazałam, że w przypadku stałej wartości funkcji sprzężenia elektron-fonon ($g_{\mathbf{q}} \sim g$) zbalansowany stan nadprzewodzący na sieci kwadratowej nie może się tworzyć.

Celem badań, których wyniki zebrałam w rozdziale, było uzyskanie jak najdokładniejszych informacji o właściwościach fizycznych fononowo-indukowanego stanu nadprzewodzącego na sieci kwadratowej. Dlatego równania Eliashberga dla do połowy wypełnionego pasma elektronowego [4] rozwiązałam w sposób w pełni samouzgodniony względem elektronowego wektora falowego oraz częstości Matsubary. W rozważaniach uwzględniłam funkcję sprzężenia elektron-fonon jawnie zależną od fononowego przekazu pędu pomiędzy stanami elektronowymi [154]. Należy tutaj zwrócić uwagę, że w tak dokładny sposób równania Eliashberga na sieci kwadratowej są analizowane po raz pierwszy. Dla do połowy wypełnionego pasma elektronowego w obecności nieznacznego łamania symetrii cząstka-dziura równania Eliashberga przyjmują postać:

$$\varphi_{\mathbf{k}}(i\omega_n) = \frac{1}{\beta N} \sum_{m\mathbf{q}} K_{\mathbf{q}}(\omega_n - \omega_m) \frac{\varphi_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}(i\omega_m)}{D_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}(i\omega_m)}, \quad (3.1)$$

$$Z_{\mathbf{k}}(i\omega_n) = 1 + \frac{\gamma}{\beta N} \sum_{m\mathbf{q}} \frac{\omega_m}{\omega_n} K_{\mathbf{q}}(\omega_n - \omega_m) \frac{Z_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}(i\omega_m)}{D_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}(i\omega_m)}. \quad (3.2)$$

Jądro parujące oddziaływania elektron-fonon dane jest wzorem: $K_{\mathbf{q}}(\omega_n - \omega_m) = 2g_{\mathbf{q}}^2 \frac{\omega_{\mathbf{q}}}{(\omega_n - \omega_m)^2 + \omega_{\mathbf{q}}^2}$. Zazwyczaj równania Eliashberga rozwiązuje się w przybliżeniu izotropowym: $\varphi_{\mathbf{k}}(i\omega_n) \sim \varphi(i\omega_n)$ oraz $Z_{\mathbf{k}}(i\omega_n) \sim Z(i\omega_n)$, przy czym jądro parujące przekształca się w następujący sposób: $K_{\mathbf{q}}(\omega_n - \omega_m) \sim 2 \int_0^{\omega_D} d\omega' \frac{\alpha^2 F(\omega')}{(\omega_n - \omega_m)^2 + \omega'^2}$.

Dla konkretnych układów fizycznych funkcję spektralną $\alpha^2 F(\omega')$ można wyliczyć przy pomocy metody DFT. Podejście to sprawdza się doskonale na przykład dla ostatnio odkrytych elektronowo-fononowych nadprzewodników zawierających wodór [89, 127, 155, 156, 157, 158, 159, 160], charakteryzujących się rekordowo wysoką wartością temperatury krytycznej: H₂S ($T_C = 150$ K dla $p = 150$ GPa), H₃S ($T_C = 203$ K dla $p = 150$ GPa) [53, 54] oraz LaH₁₀ ($T_C = 215$ K dla $p = 150$ GPa) [55], ($T_C = 260$ K dla $p \in (180 - 200)$ GPa) [56].

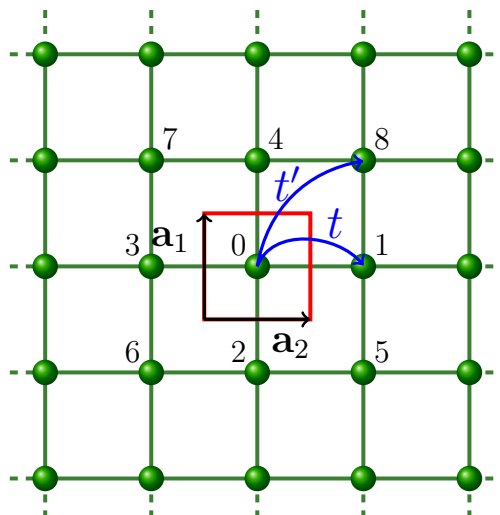
Ze względu na wyniki uzyskane w pracy [19] we wzorze (3.2) wprowadziłam parametr γ , który wyznacza stopień niebalansowania stałych sprężenia elektron-fonon w kanale diagonalnym i niediagonalnym energii własnej.

Obliczenia numeryczne przeprowadziłam na siatce pędowej $N \times N$, gdzie $N = 200$. Dodatkowo uwzględniłam 200 częstości Matsubary. Sumarycznie należało więc rozwiązać osiem milionów równań. W celu zminimalizowania wymagań sprzętowych, równania Eliashberga zostały zapisane w formie, w której jawnie uwzględniłam wszystkie symetrie rozwiązań względem wektora falowego i częstości Matsubary. Przyjmując, że przez oznaczenie pomocnicze $f_{\mathbf{k}}(i\omega_n) = f_n(k_x, k_y)$ należy rozumieć $\varphi_{\mathbf{k}}(i\omega_n) = \varphi_n(k_x, k_y)$ lub $Z_{\mathbf{k}}(i\omega_n) = Z_n(k_x, k_y)$ zachodzi: $f_n(k_x, k_y) = f_n(-k_x, k_y) = f_n(k_x, -k_y) = f_n(-k_x, -k_y)$ oraz $f_n(k_x, k_y) = f_{-n+1}(k_x, k_y)$. Równania Eliashberga rozwiązałam przy pomocy oprogramowania AMCIA uogólniającego procedury numeryczne wykorzystywane w pracy [69]. Środowisko numeryczne AMCIA wymaga podania wartości początkowych funkcji $\varphi_{\mathbf{k}}(i\omega_n)$ oraz $Z_{\mathbf{k}}(i\omega_n)$. W przypadku czynnika renormalizującego funkcję falową wzięłam pod uwagę 25 pierwszych wyrazów szregu:

$$Z_{m_0}(\mathbf{q}_0) = 1 + \sum_{L=1}^{+\infty} \frac{1}{(\beta N)^L} \sum_{\mathbf{q}_1 \sim \mathbf{q}_L = \mathbf{0}^+} \sum_{m_1 \sim m_L = 1}^M \frac{\omega_{m_L}}{\omega_{m_0}} \prod_{j=1}^L J_{m_{j-1}m_j}(\mathbf{q}_{j-1}, \mathbf{q}_j) d_{m_j}^{-1}(\mathbf{q}_j), \quad (3.3)$$

gdzie: $\mathbf{q}_j = (q_x^j, q_y^j)$ oraz $J_{m_{j-1}m_j}(\mathbf{q}_{j-1}, \mathbf{q}_j) = J_{m_{j-1}m_j}(q_x^{j-1}, q_y^{j-1}, q_x^j, q_y^j) = K'_{m_{j-1}m_j}(q_x^{j-1} + q_x^j, q_y^{j-1} + q_y^j) + K'_{m_{j-1}m_j}(q_x^{j-1} + q_x^j, q_y^{j-1} - q_y^j) + K'_{m_{j-1}m_j}(q_x^{j-1} - q_x^j, q_y^{j-1} + q_y^j) + K'_{m_{j-1}m_j}(q_x^{j-1} - q_x^j, q_y^{j-1} - q_y^j)$, przy czym $K'_{m_{j-1}m_j}(q_x, q_y) = K_{\mathbf{q}}(\omega_{m_{j-1}} - \omega_{m_j}) - K_{\mathbf{q}}(\omega_{m_{j-1}} + \omega_{m_j})$. Dodatkowo: $d_{m_j}(\mathbf{q}_j) = \omega_{m_j}^2 + \varepsilon_{\mathbf{q}_j}^2$. Dla funkcji parametru porządku jako wartości początkowe wybrałam dodatnie niezerowe liczby. Należy zauważyć, że wzięta pod uwagę liczba punktów siatki pędowej oraz liczba częstości Matsubary zapewnia wymaganą zbieżność rezultatów [69, 150].

Energia stanów elektronowych modelowana była metodą ciasnego wiązania, przy czym założyłam przeskoki elektronowe do pierwszych najbliższych (t) i drugich najbliższych sąsiadów (t')



Rysunek 3.1: Schemat modelowej sieci kwadratowej. Zielone kropki oznaczają węzły sieci, w których znajdują się atomy. Na czerwono zaznaczono komórkę elementarną wraz z atomem centralnym (oznaczonym jako „0”) oraz kolejno ponumerowanymi jego najbliższymi sąsiadami (1, 2, 3, 4) i drugimi najbliższymi sąsiadami (5, 6, 7, 8). Na niebiesko - całki przeskoku: t do najbliższych sąsiadów, t' do następnych najbliższych sąsiadów. Wektory bazowe: $\mathbf{a}_1 = [1,0]$ i $\mathbf{a}_2 = [0,1]$

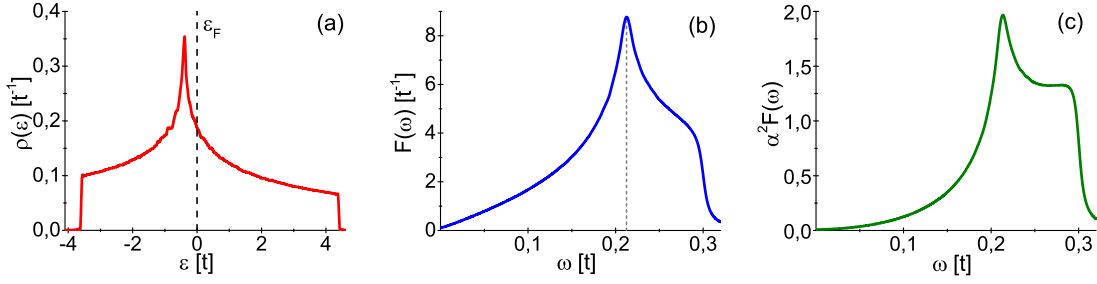
(rysunek 3.1) [143]:

$$\varepsilon_{\mathbf{k}} = -2t [\cos(k_x) + \cos(k_y)] + 4t' \cos(k_x) \cos(k_y), \quad (3.4)$$

gdzie stała sieci wynosi 1. Przyjęłam, że energia jest wyrażana w jednostkach całki przeskoku t . Dodatkowo $t' = 0,1t$. Z fizycznego punktu widzenia niska wartość całki t' oznacza stosunkowo niewielkie naruszenie symetrii cząstka-dziura. W rozpatrywanym przypadku można więc przyjąć, że wartość potencjału chemicznego i funkcji przesunięcia energii wynosi zero. Dla wyższych t' należy analizować pełny układ równań Eliashberga w schemacie zaprezentowanym w pracach [110, 161]. Fononowa relacja dyspersji pozostaje taka sama jak w rozdziale 2, wraz ze stałą $\omega_0 = 0,15 t$ oraz $\omega_D = 2\omega_0 = 0,3 t$. Dodatkowo funkcja sprzężenia elektron-fonon dana jest wzorem [154]:

$$g_{\mathbf{q}} = g_0 |\mathbf{q}| \sqrt{\frac{1}{\omega_{\mathbf{q}}}}, \quad (3.5)$$

gdzie $g_0 = 0,031 t^{3/2}$. W rozpatrywanym przypadku wartość funkcji $g_{\mathbf{q}}$ nie przekracza $0,3 t$. Należy zwrócić uwagę, że funkcja $g_{\mathbf{q}}$ dobrze odtwarza wyniki zawarte w pracach [162, 163, 164] oraz ma strukturę przewidzianą przez Blocha [165]. Jakkolwiek należy zauważyć, że w ogólnym przypadku funkcja sprzężenia elektron-fonon jawnie zależy również od wektora \mathbf{k} .



Rysunek 3.2: (a) Funkcja elektronowej gęstości stanów, (b) fononowa gęstość stanów oraz (c) izotropowa funkcja Eliashberga.

3.2 Stan nadprzewodzący w przybliżeniu izotropowym: podejście analityczne

W pierwszym kroku przedyskutuję właściwości stanu nadprzewodzącego w przybliżeniu izotropowym, wyznaczając właściwości termodynamiczne fazy nadprzewodzącej przy pomocy wzorów analitycznych. Na podstawie uzyskanych rezultatów można się będzie również przekonać, że wartości parametrów wejściowych (ω_0 i g_0) zostały wybrane w sposób akceptowalny fizycznie.

Funkcja elektronowej gęstości stanów dana jest wzorem:

$$\rho(\varepsilon) = \frac{1}{N} \sum_{k_x, k_y} \delta(\varepsilon - \varepsilon_{k_x, k_y}) = \rho_0 \int_{-\pi}^{\pi} dk_x \int_{-\pi}^{\pi} dk_y \delta(\varepsilon - \varepsilon_{k_x, k_y}). \quad (3.6)$$

Symbol ρ_0 oznacza stałą normalizacji, którą można oszacować z warunku: $\int_{W_d}^{W_u} d\varepsilon \rho(\varepsilon) = 1$, gdzie W_d oraz W_u to odpowiednio dolna i górna granica pasma elektronowego: $W_u = 4,6 t$ oraz $W_d = -4,1 t$ (wartości te można odczytać z rysunku 3.2 (a)). Dodatkowo: $\rho_0 = 0,0254144$. Postać elektronowej gęstości stanów została zaprezentowana na rysunku 3.2 (a). Wartość omawianej funkcji na poziomie Fermiego jest stosunkowo wysoka ($\rho(\varepsilon_F) = 0,18724 t^{-1}$). Rezultat ten wynika z istnienia osobliwości van Hove'a w elektronowej gęstości stanów [152, 166, 167]. Osobliwość ta znajduje się stosunkowo blisko energii Fermiego ze względu na fakt, że całka przeskoku t jest znacznie większa niż t' (słabe naruszenie symetrii cząstka-dziura). Analogicznie obliczamy fononową gęstość stanów:

$$F(\omega) = \frac{1}{N} \sum_{q_x, q_y} \delta(\omega - \omega_{q_x, q_y}) = F_0 \int_{-\pi}^{\pi} dq_x \int_{-\pi}^{\pi} dq_y \delta(\omega - \omega_{q_x, q_y}). \quad (3.7)$$

Wartość F_0 wyznaczyłam z warunku normalizacji: $\int_0^{\omega_D} d\omega F(\omega) = 1$. Stąd, $F_0 = 0,026079$. Na rysunku 3.2 (b) wykreśliłam fononową gęstość stanów. Maksimum funkcji $F(\omega)$ odpowiadające energii $\omega \sim 0,21 t$ (szara kropkowana linia na rysunku 3.2 (b)) związane jest z wypłaszczeniem się fononowej relacji dyspersyjnej. Dla $\omega \rightarrow 0$ otrzymujemy $F(\omega) \rightarrow 0$. Dodatkowo funkcja fononowej gęstości stanów zanika dla częstości ω_D . W przypadku funkcji Eliashberga wychodzimy z wzoru ogólnego:

$$\alpha^2 F(\mathbf{k}, \mathbf{k}', \omega) = \rho(\varepsilon_F) \sum_{\mathbf{q}} |g(\mathbf{q}, \mathbf{k}, \mathbf{k}')|^2 \delta(\omega - \omega_{\mathbf{q}}). \quad (3.8)$$

W celu otrzymania izotropowej funkcji Eliashberga, funkcję spektralną $\alpha^2 F(\mathbf{k}, \mathbf{k}', \omega)$ należy uśrednić po powierzchni Fermiego:

$$\alpha^2 F(\omega) = \frac{1}{N^2} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} w_{\mathbf{k}} w_{\mathbf{k}'} \alpha^2 F(\mathbf{k}, \mathbf{k}', \omega), \quad (3.9)$$

gdzie: $w_{\mathbf{k}} = \delta(\varepsilon_{\mathbf{k}}) / \rho(\varepsilon_F)$. Proste rachunki prowadzą do wyniku:

$$\alpha^2 F(\omega) = \rho(\varepsilon_F) \sum_{\mathbf{q}} g_{\mathbf{q}}^2 \delta(\omega - \omega_{\mathbf{q}}). \quad (3.10)$$

Wartości funkcji Eliashberga wykreśliłam na rysunku 3.2 (c). Można porównać jej przebieg z przebiegiem fononowej gęstości stanów. Różnica w kształcie rozpatrywanych funkcji charakteryzuje wkład pochodzący od kwadratu funkcji sprzężenia elektron-fonon oraz elektronowej gęstości stanów.

Wartość temperatury krytycznej oszacowałam na podstawie wzoru Allena-Dynesa [108]:

$$k_B T_C = f_1 f_2 \frac{\omega_{\ln}}{1,2} \exp \left[\frac{-1,04(1 + \lambda)}{\lambda} \right], \quad (3.11)$$

przy czym w trakcie analizy nie uwzględniam deparujących korelacji elektronowych modelowanych przez pseudopotencjał kulombowski μ^* [16]. W rozpatrywanym modelu korelacje te zaniżają wartość temperatury krytycznej. Zazwyczaj jednak nie wygaszają całkowicie fazy nadprzewodzącej, gdyż pseudopotencjał nie przyjmuje zbyt wysokiej wartości ($\mu^* \sim 0,1$). Użyte w równaniu (3.11) symbole zostały zebrane w tabeli 3.1. Stosunkowo prosto można również policzyć bezwymiarowe współczynniki teorii BCS [2, 3]. Warto je w tym miejscu przypomnieć: $R_{\Delta} = \frac{2\Delta(0)}{k_B T_C}$, $R_C = \frac{\Delta C(T_C)}{C^N(T_C)}$ oraz $R_H = \frac{T_C C^N(T_C)}{H_C^2(0)}$. W szczególności, w przypadku, gdy dysponujemy jawną postacią funkcji Eliashberga współczynniki R_{Δ} , R_C oraz R_H należy oszacować na podstawie wzorów [110]:

$$R_{\Delta} = 3,53 \left[1 + 12,5 \left[\frac{T_C}{\omega_{\ln}} \right]^2 \ln \left(\frac{\omega_{\ln}}{2T_C} \right) \right], \quad (3.12)$$

$$R_C = 1,43 \left[1 + 53 \left[\frac{T_C}{\omega_{\ln}} \right]^2 \ln \left(\frac{\omega_{\ln}}{3T_C} \right) \right], \quad (3.13)$$

$$R_H = 0,168 \left[1 - 12,2 \left[\frac{T_C}{\omega_{\ln}} \right]^2 \ln \left(\frac{\omega_{\ln}}{3T_C} \right) \right]. \quad (3.14)$$

Dla przyjętych w pracy wartości parametrów wejściowych otrzymujemy: $k_B T_C = 0,029 t$. Dodatkowo: $R_{\Delta} = 5,5$, $R_C = 2,64$ oraz $R_H = 0,135$. Oznacza to, że układ fizyczny charakteryzuje się silnym sprzężeniem elektron-fonon. Co zresztą widać po wartości λ (tabela 3.1). Jeżeli $t = 250$ meV to temperatura krytyczna wynosi 84,19 K.

Tablica 3.1: Parametry λ , ω_{ln} , oraz ω_2 reprezentują stałą sprzężenia elektron–fonon, logarytmiczną częstość fononową oraz drugi moment znormalzowanej funkcji wagowej. Funkcje f_1 i f_2 to odpowiednio funkcja korekcji silnego sprzężenia oraz funkcja korekcji kształtu.

Wielkość	Wartość
$\lambda = 2 \int_0^{+\infty} d\Omega \frac{\alpha^2(\Omega)F(\Omega)}{\Omega}$	2,06
$\omega_{\text{ln}} = \exp \left[\frac{2}{\lambda} \int_0^{+\infty} d\Omega \frac{\alpha^2 F(\Omega)}{\Omega} \ln(\Omega) \right]$	0,109 t
$\sqrt{\omega_2} = \left[\frac{2}{\lambda} \int_0^{+\infty} d\Omega \alpha^2 F(\Omega) \Omega \right]^{\frac{1}{2}}$	0,208 t
$f_1 = \left[1 + \left(\frac{\lambda}{\Lambda_1} \right)^{\frac{3}{2}} \right]^{\frac{1}{3}}$	-
$f_2 = 1 + \frac{\left(\frac{\sqrt{\omega_2} - 1}{\omega_{\text{ln}}} \right) \lambda^2}{\lambda^2 + \Lambda_2^2}$	-
$\Lambda_1 = 2,46$	-
$\Lambda_2 = 1,82 \left(\frac{\sqrt{\omega_2}}{\omega_{\text{ln}}} \right)$	-

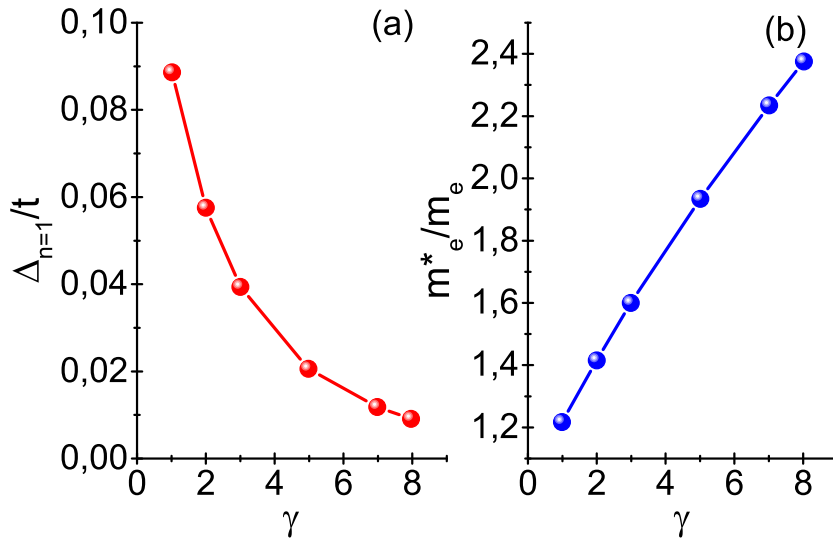
3.3 Niezbalansowany stan nadprzewodzący na sieci kwadratowej - przybliżenie izotropowe

Przedyskutuję teraz niezbalansowany stan nadprzewodzący w przybliżeniu izotropowym. Równania Eliashberga przyjmują postać:

$$\begin{aligned} \varphi_n &= \frac{1}{\beta} \sum_m K'(n-m) \varphi_m \sum_{\mathbf{k}} p_{\mathbf{k}}^{-1}(m), \\ Z_n &= 1 + \frac{\gamma}{\omega_n \beta} \sum_m K'(n-m) Z_m \omega_m \sum_{\mathbf{k}} p_{\mathbf{k}}^{-1}(m), \end{aligned} \quad (3.15)$$

gdzie $p_{\mathbf{k}}(m) = (Z_m \omega_m)^2 + \varepsilon_{\mathbf{k}}^2 + \varphi_m^2$. Jądro parowania elektron-fonon jest dane przez $K'(n-m) = \lambda \frac{\nu^2}{(n-m)^2 + \nu^2}$, gdzie λ jest stałą sprzężenia elektron-fonon. Zastosowałam metodę Kresina wprowadzającą średnią częstość fononową: $\langle \Omega \rangle \sim \omega_D$. W badanym przypadku: $\nu = \beta \omega_D / 2\pi$ [168, 169]. Gęstość stanów $\rho(\varepsilon)$ jest odtwarzana przez: $\rho(\varepsilon) = b_1 \ln |\varepsilon/b_2|$, gdzie $b_1 = -0,04687t^{-1}$ i $b_2 = 21,17796t$ [151]. Stąd otrzymałam: $\sum_{\mathbf{k}} p_{\mathbf{k}}^{-1}(m) \simeq \int_{-W}^W d\varepsilon \rho(\varepsilon) p_{\varepsilon}^{-1}(m)$, gdzie $W = 4t$ jest połową szerokości pasma.

Na rysunku 3.3 (a) wykreśliłam zależność parametru porządku od γ . Można zauważyć, że w przybliżeniu izotropowym stan nadprzewodzący na sieci kwadratowej indukuje się nawet dla wysokich wartości parametru niezbalansowania. Na rysunku 3.3 (b) zaprezentowałam wyniki dla



Rysunek 3.3: Zależność parametru porządku (a) i masy efektywnej elektronu (b) od wartości parametru niezbalansowania γ . Przyjęte wartości: $\lambda = 2t$, $\omega_D = 0,3t$ oraz $k_B T_0 = 0,0001t$.

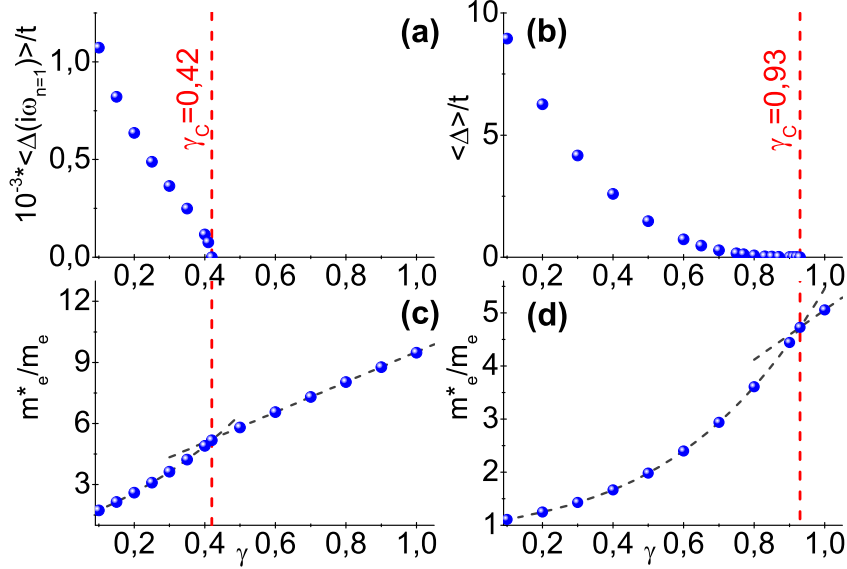
masy efektywnej elektronu. W przybliżeniu izotropowym wartości m_e^* nie są wysokie.

3.4 Niezbalansowany stan nadprzewodzący - pełne równania Eliashberga

Przejdę teraz do analizy właściwości termodynamicznych stanu nadprzewodzącego przy pomocy pełnych równań Eliashberga. Okazuje się, że uzyskane rezultaty są istotnie różne od wyników otrzymanych w ramach przybliżenia izotropowego.

Na rysunku 3.4 (a) wykreśliłam zależność uśrednionej wartości parametru porządku $\langle \Delta(i\omega_{n=1}) \rangle = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} \Delta_{\mathbf{k}}(i\omega_{n=1})$ od parametru niezbalansowania. Łatwo można zauważyć, że faza nadprzewodząca zanika dla $\gamma \geq \gamma_C = 0,42$. Oznacza to, że zbalansowany stan nadprzewodzący na sieci kwadratowej nie może się tworzyć. Przypomnę, że w ramach przybliżenia pędowego ze stałą wartością funkcji sprzężenia elektron-fonon ($g_{\mathbf{q}} \sim g$) otrzymałam $\gamma_C = 0,94$ (rozważania przedstawione w rozdziale 2 oraz w publikacji [19]). Podobną wartość $\gamma_C = 0,93$ dają również obliczenia, w których jawnie uwzględnia się przekaz pędu w funkcji sprzężenia elektron-fonon (zobacz rysunek 3.4 (b)). Należy wyraźnie podkreślić, że uzyskany przeze mnie wynik nie oznacza, że na sieci kwadratowej w ogólności nie może istnieć zbalansowany fononowo-indukowany stan nadprzewodzący. Należy zwrócić uwagę, że pomimo stosunkowo skomplikowanej analizy w zaprezentowanych badaniach, zastosowałam również szereg przybliżeń. Mogą one istotnie wpływać na wyniki końcowe. W szczególności należy tu wymienić brak jawnej zależności funkcji sprzężenia elektron-fonon od wektora \mathbf{k} , nieuwzględnienie w analizie poprawek wierzchołkowych do oddziaływania elektron-fonon (a przecież $\omega_D/W \sim 0,1$, gdzie $W \sim 4t$) lub nie branie pod uwagę

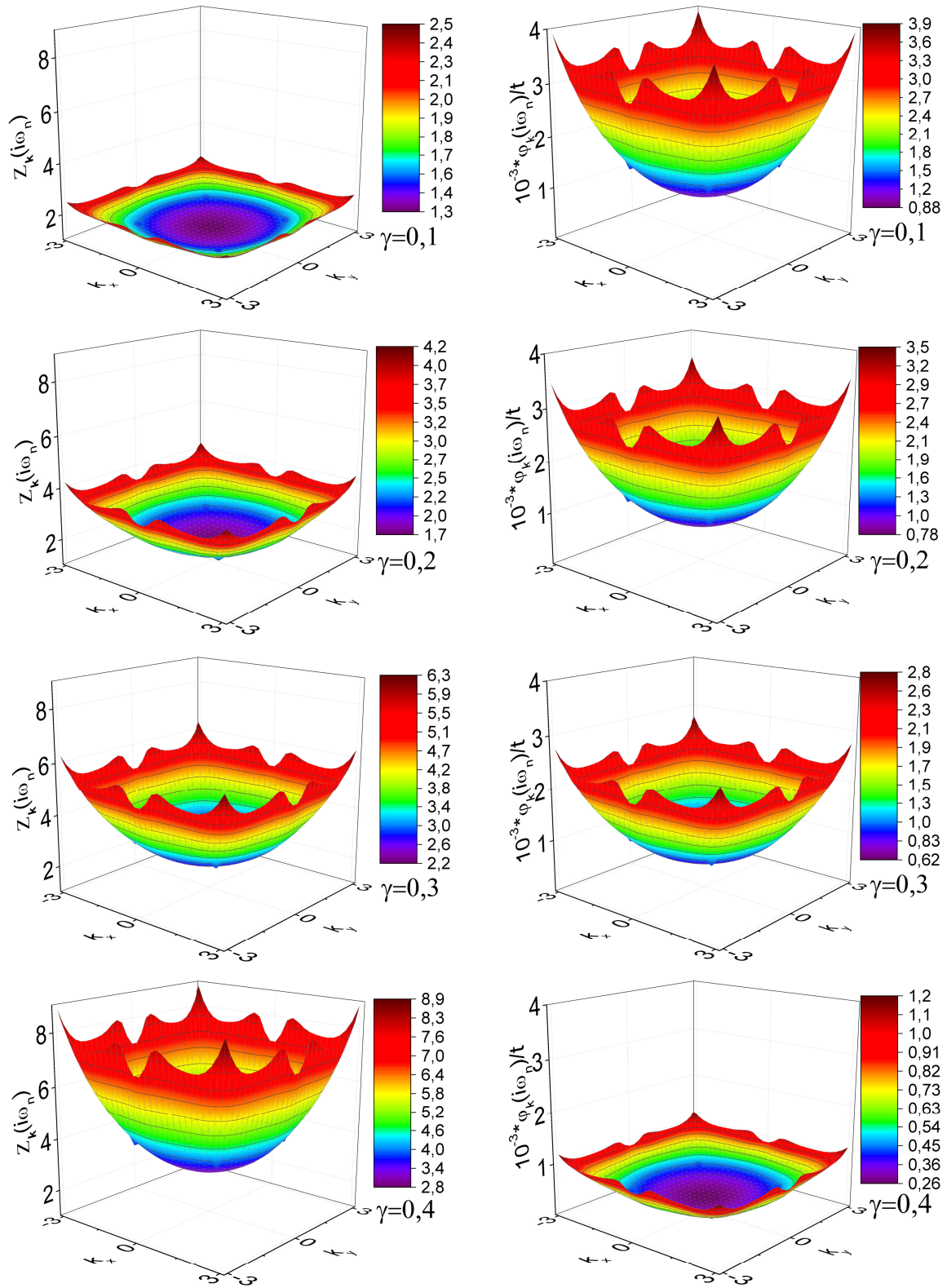
poprawek anharmonicznych itp. W związku z powyższym ten rezultat należy traktować jako wynik ciekawy fizycznie, ale otrzymany przy specyficznych założeniach. Sformułowanie ogólnych wniosków dotyczących fononowo-indukowanego stanu nadprzewodzącego na sieci kwadratowej wymaga przeprowadzenia w przyszłości dalszej pogłębionej analizy.



Rysunek 3.4: (a) Zależność uśrednionej wartości parametru porządku $\langle \Delta(i\omega_{n=1}) \rangle$ od γ w schemacie pełnego samouzgodnienia równań Eliashberga oraz (b) rezultaty przybliżenia pędowego, w ramach którego pomija się samouzgodnienie względem częstości Matsubary: $\Delta_{\mathbf{k}}(i\omega_n) \sim \Delta_{\mathbf{k}}$. (c) Wyniki dla masy efektywnej elektronu uzyskane w schemacie pełnego samouzgodnienia oraz (d) w schemacie przybliżenia pędowego ($Z_{\mathbf{k}}(i\omega_n) \sim Z_{\mathbf{k}}$). W obliczeniach numerycznych przyjęto $k_B T_0 = 0,0001t$.

Na rysunku 3.4 (c) zaprezentowałam zależność masy efektywnej elektronu m_e^* od wartości parametru niezbalansowania γ , przy czym $m_e^* = \langle Z(i\omega_{n=1}) \rangle m_e$. Uzyskane wyniki dowodzą, że faza nadprzewodząca na sieci kwadratowej zanika ze względu na fakt, że masa efektywna elektronu przyjmuje anomalnie wysokie wartości ($[m_e^*]_{\gamma=\gamma_c} = 5,18m_e$ i $[m_e^*]_{\gamma=1} = 9,48m_e$), co przekłada się na spadek temperatury krytycznej: $T_C \sim \exp(-m_e^*)$ [108, 109]. W ramach przybliżenia pędowego, dla jawnego $g_{\mathbf{q}}$, wartości masy efektywnej elektronu są znacznie mniejsze (rysunek 3.4 (d)). Wynik ten dobrze odpowiada rezultatom uzyskanym w ramach przybliżenia pędowego ($[m_e^*]_{\gamma=\gamma_c} = 4,73m_e$ oraz $[m_e^*]_{\gamma=1} = 5,46m_e$), przy dodatkowym założeniu $g_{\mathbf{q}} = g$ [19]. Należy zwrócić uwagę, że powyższe rezultaty są zgodne z fundamentalnym wynikiem otrzymanym przez Coopera, który wykazał, że układ fermionowy jest niestabilny ze względu na tworzenie się związanych par Coopera dla każdego nieskończenie małego sprzężenia [170]. Rozważania Coopera były przeprowadzone dla przypadku $\gamma = 0$ ($m_e^* = m_e$), w którym też obserwuje się indukcję kondensatu nadprzewodzącego.

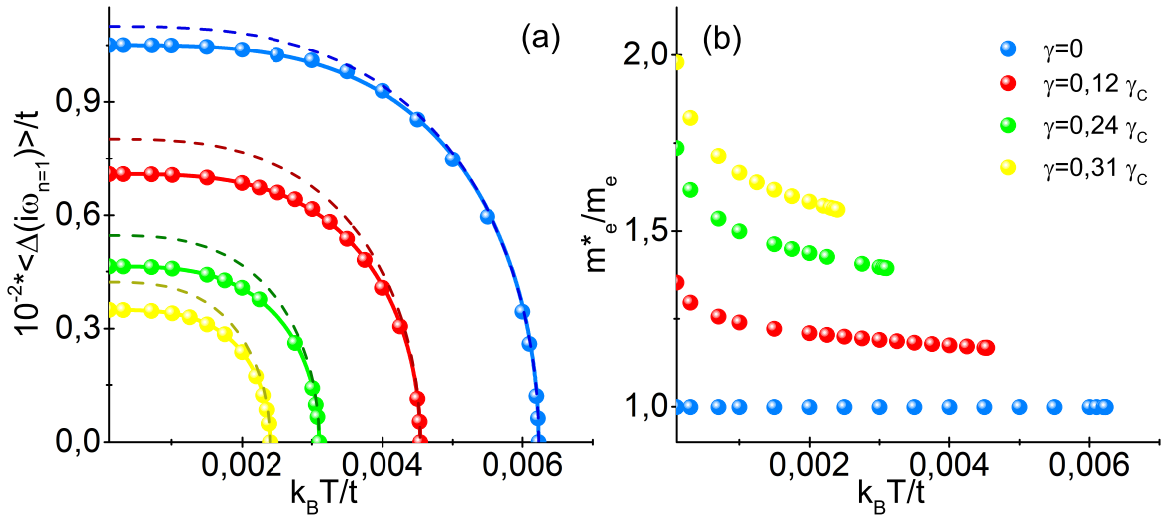
W odniesieniu do wyników uzyskanych w ramach przybliżenia izotropowego ($\Delta_{\mathbf{k}}(i\omega_n) \sim \Delta(i\omega_n)$ oraz $Z_{\mathbf{k}}(i\omega_n) \sim Z(i\omega_n)$), niezbalansowane równania Eliashberga zostały rozwiązane przez Cappellutiego i Ummarino w pracy [148]. Dla przypadku układu objętościowego stwierdzono istnienie zbalansowanego stanu nadprzewodzącego a nawet niezba-



Rysunek 3.5: Zależność czynnika renormalizującego funkcję falową oraz funkcji parametru porządku od wektora falowego dla wybranych wartości parametru niezbalansowania. Wyniki uzyskane w schemacie pełnego samouzgodnienia równań Eliashberga ($k_B T_0 = 0,0001t$).

lansowanego stanu nadprzewodzącego o wartości parametru γ znacznie przekraczającej jeden. Wykonane przeze mnie obliczenia dla przybliżenia izotropowego na sieci kwadratowej również przewidują indukcję stanu zbalansowanego lub stanu niezbalansowanego dla $\gamma > 1$ (podrozdział 3.3). Powyższe rezultaty oznaczają, że przybliżenie izotropowe przynajmniej w odniesieniu do sieci kwadratowej powinno być stosowane z dużą ostrożnością.

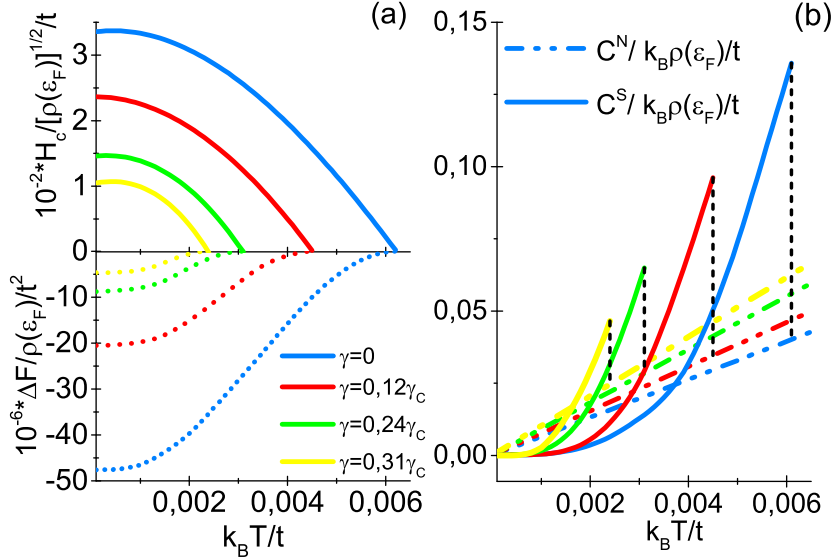
Dysponując jawnymi rozwiązaniami równań Eliashberga można wskazać obszary pierwszej strefy Brillouina, dla których funkcja $m_e^*(\mathbf{k})$ daje szczególnie duży wkład do uśrednionej wartości masy efektywnej elektronu. Na rysunku 3.5 (lewa kolumna) wykreśliłam wartości czynnika renormalizującego funkcję falową w zależności od wektora falowego. Widać, że wzrost masy efektywnej elektronu wywołany jest w głównej mierze przez niezwykle wysoki wzrost wartości funkcji $m_e^*(\mathbf{k})$ na granicach strefy Brillouina. Podobną postać ma również funkcja parametru porządku $\varphi_{\mathbf{k}}(i\omega_{n=1})$, którą wykreśliłam na rysunku 3.5 (prawa kolumna).



Rysunek 3.6: (a) Wpływ temperatury na uśrednioną wartość parametru porządku $\langle \Delta(i\omega_{n=1}) \rangle$. Wyniki numeryczne uzyskano dla parametru niezbalansowania równego $0; 0,12\gamma_C; 0,24\gamma_C$ oraz $0,31\gamma_C$. Ciągłe krzywe zostały wyznaczone za pomocą wzoru: (1.52), przy czym $\Gamma \in \{3,35; 3,3; 3,3; 3,4\}$ odpowiednio dla $\gamma \in \{0; 0,12\gamma_C; 0,24\gamma_C; 0,31\gamma_C\}$. Dodatkowo $\Delta(0) = \Delta(T_0)$. Dla krzywej typu BCS (przerwane linie) należy przyjąć $\Gamma = 3,0$ oraz $2\frac{\Delta(0)}{k_B T} = 3,53$ [2, 3, 92]. (b) Zależność masy efektywnej elektronu od temperatury.

Uzyskane przeze mnie wyniki dowodzą, że na sieci kwadratowej może się indukować jedynie niezbalansowany stan nadprzewodzący o $\gamma < \gamma_C = 0,42$. W celu analizy właściwości termodynamicznych tego stanu wybrałam cztery wartości parametru niezbalansowania ($0; 0,12\gamma_C, 0,24\gamma_C$ oraz $0,31\gamma_C$). Na rysunku 3.6 wykreśliłam otrzymane rezultaty dla parametru porządku i czynnika renormalizującego funkcję falową. Można zauważyć, że w każdym przypadku zależność parametru porządku od temperatury znacznie odbiega od zależności przewidywanej przez teorię BCS [2, 3]. Biorąc pod uwagę stosunek R_Δ otrzymałam: $R_\Delta^0 = 3,37$, $R_\Delta^{0,12\gamma_C} = 3,13$, $R_\Delta^{0,24\gamma_C} = 3$ oraz $R_\Delta^{0,31\gamma_C} = 2,92$.

Na rysunku 3.6 (b) zaprezentowałam wpływ temperatury na wartość masy efektywnej elektronu. Analogicznie jak w przypadku izotropowym lub w przybliżeniu pędownym zależność m_e^* od



Rysunek 3.7: (a) Różnica energii swobodnej pomiędzy stanem nadprzewodzącym i normalnym (dolny panel) oraz termodynamiczne pole krytyczne (górny panel). (b) Ciepło właściwe dla stanu nadprzewodzącego i normalnego. Czarną przerywaną linią zaznaczono skok ciepła w temperaturze krytycznej.

T jest słaba [19, 151].

Jak już wspominałam w podrozdziale 1.2, termodynamika stanu nadprzewodzącego jest całkowicie zdeterminowana przez wartości parametru porządku i czynnika renormalizującego funkcję falową. Biorąc pod uwagę uśrednione wartości omawianych funkcji obliczyłam różnicę energii swobodnej pomiędzy stanem nadprzewodzącym a normalnym [131]: $\Delta F / \rho(\epsilon_F) = -(2\pi/\beta) \sum_{n=1}^M \left[\sqrt{\omega_n^2 + \langle \Delta_n \rangle^2} - |\omega_n| \right] \left[\langle Z_n^{(S)} \rangle - \langle Z_n^{(N)} \rangle \frac{|\omega_n|}{\sqrt{\omega_n^2 + \langle \Delta_n \rangle^2}} \right]$. Termodynamiczne pole krytyczne oraz różnicę ciepła właściwego pomiędzy stanem nadprzewodzącym a normalnym obliczyłam na podstawie standardowych wzorów (1.55) i (1.56). Uzyskane wyniki zaprezentowałam na rysunku 3.7. Następnie obliczyłam wartości bezwymiarowych stosunków termodynamicznych: R_C i R_H . Dla stanu nadprzewodzącego na sieci kwadratowej uzyskałam wyniki, które znacznie odbiegają od rezultatów teorii BCS o wartościach przedstawionych w równaniach (1.57) podanych w podrozdziale 1.2. W ramach pełnych równań Eliashberga stosunki te są równe: $R_C^0 = 2,4$, $R_H^0 = 0,227$; $R_C^{0,12\gamma_C} = 1,89$, $R_H^{0,12\gamma_C} = 0,283$; $R_C^{0,24\gamma_C} = 1,28$, $R_H^{0,24\gamma_C} = 0,413$ oraz $R_C^{0,31\gamma_C} = 0,89$, $R_H^{0,31\gamma_C} = 0,595$.

Podsumowując w rozdziale wykazałam, że na sieci kwadratowej przy przyjętych założeniach odnośnie funkcji sprzężenia elektron-fonon, poprawek wierzchołkowych oraz efektów anharmonicznych, nie może się tworzyć zbalansowany fononowo-indukowany stan nadprzewodzący. Liniowe oddziaływanie elektron-fonon może natomiast indukować niezbalansowany stan nadprzewodzący dla przypadków, gdy parametr niezbalansowania przyjmuje wartość mniejszą niż 0,42. Wartość ta jest znacznie niższa niż γ_C oszacowana w granicy statycznej (0,93). Oznacza to, że efekty dynamiczne modelowane przez jawną zależność parametru porządku i czynnika renormalizującego funkcję falową od częstości Matsubary dla stanu nadprzewodzącego na sieci kwadratowej są bardzo istotne. Jest to wynik zgodny z oczekiwaniami zważywszy na fakt, że oddziaływanie pomiędzy

elektronami przekazywane jest za pośrednictwem fononów. Przyczyną spadku wartości temperatury krytycznej wraz ze wzrostem parametru γ jest anomalnie wysoki wzrost masy efektywnej elektronu. Należy wyraźnie podkreślić, że możliwość indukcji stanu nadprzewodzącego na sieci kwadratowej najprawdopodobniej bardzo silnie zależy od postaci elektronowej (fononowej) relacji dyspersji, funkcji sprzężenia elektron-fonon czy przyjętych przybliżeń. Nie można więc twierdzić, że oddziaływanie elektron-fonon w układach niskowymiarowych (2D) z punktu widzenia stanu nadprzewodzącego jest nieistotne. Uzyskany przeze mnie rezultat świadczy jednak o tym, że zbyt pobieżna analiza właściwości termodynamicznych fazy nadprzewodzącej (np. w ramach przybliżenia izotropowego) może generować przekłamane rezultaty. Wniosek ten jest szczególnie istotny w przypadku najnowszych układów niskowymiarowych (dekorowany grafen [32, 33, 57, 58], silicen [34] lub fosforen [36, 37]), w których może się indukować stan nadprzewodzący.

Przeprowadzona analiza wykazała, że niezbalansowany stan nadprzewodzący opisywany jest parametrami termodynamicznymi, których wartości znacznie odbiegają od wartości przewidywanych przez teorię BCS.

Należy zwrócić uwagę, że uzyskane przeze mnie wyniki mogą znacznie ułatwić zrozumienie mechanizmu parowania w miedzianach [139, 143]. Powszechnie akceptuje się fakt, że elektrony w miedzianach tworzą układ silnie skorelowany [171, 172, 173]. Obliczenia numeryczne wykonane w ramach modelu Hubbarda dowodzą, że wartość nawiązanej całki U wynosi około 5 eV [173]. Wyraźnie natomiast należy podkreślić, że zbalansowane liniowe oddziaływanie elektron-fonon jest zbyt słabe, by mogło indukować obserwowany eksperymentalnie stan nadprzewodzący (pełną dyskusję omawianego zagadnienia na poziomie *ab initio* można znaleźć w pracy [174]). Z drugiej strony istnieje dużo danych eksperymentalnych, które dowodzą, że oddziaływanie elektronów z fononami w miedzianach jest jednak istotne. Należy wymienić tutaj tutaj rezultaty uzyskane przy pomocy metody ARPES, które wykazały istnienie załamania w widmie energetycznym w pobliżu energii fononowej [175, 176]. Dodatkowo przy pomocy ARPES wykryto efekt izotopowy części rzeczywistej energii własnej [177]. Efekt izotopowy związany jest również z temperaturą krytyczną - bardzo wyraźnie w obszarze silnie niedomieszkowanym [178]. Ponadto drgania sieci krystalicznej modyfikują głębokość wnikania oraz wyniki pomiarów ramanowskich [179, 180].

Nasuwa się więc naturalna sugestia, że być może wysokotemperaturowy stan nadprzewodzący w miedzianach indukuje silnie niezbalansowane oddziaływanie elektron-fonon. Sugestia ta ma duży stopień prawdopodobieństwa, gdyż w modelach czysto elektronowych z $U > 0$ bardzo trudno jest wykazać istnienie stanu nadprzewodzącego o dostatecznie wysokiej wartości temperatury krytycznej. Problemu takiego nie ma natomiast w efektywnych modelach z $U < 0$. Przypuszczenie to potwierdzają również wyniki uzyskane w przez Kima i Tesanovica [181], którzy na przykładzie związków $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$, $(\text{Y}_{1-x}\text{Pr}_x)\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ oraz $\text{YBa}_{2-x}\text{La}_x\text{Cu}_3\text{O}_7$ wykazali, że silne korelacje kulombowskie nie wygaszają fononowego mechanizmu parowania w szerokim zakresie dotowania.

Rozdział 4

Efekty nieadiabatyczne w stanie nadprzewodzącym

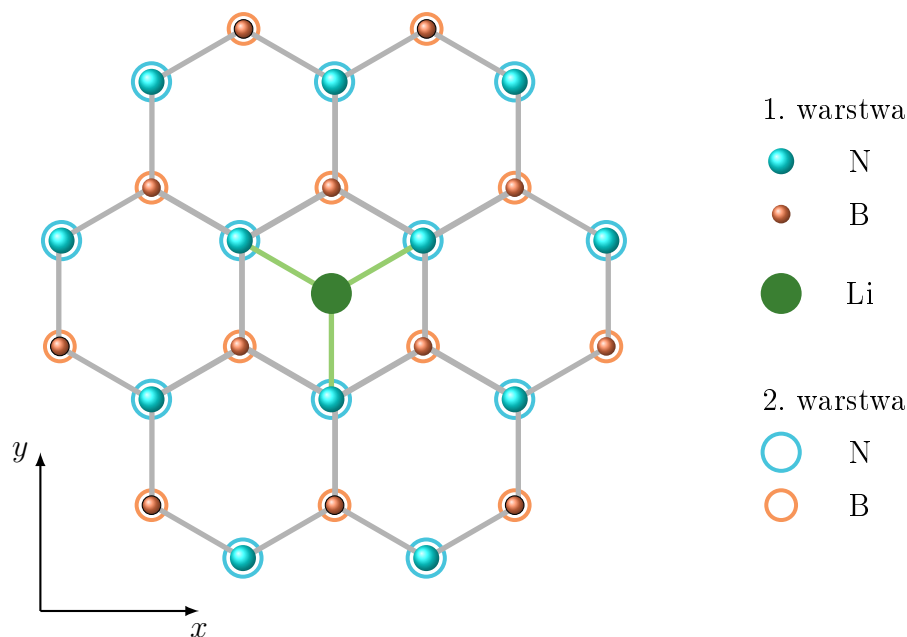
W rozdziale zajmę się dokładną analizą efektów nieadiabatycznych w stanie nadprzewodzącym, które mogą być modelowane przez poprawki wierzchołkowe oddziaływania elektron-fonon. W pierwszej części rozdziału przedstawię wyniki teoretyczne dla heksagonalnej dwuwarstwy hBN interkalowanej atomami litu (Li-hBN) wykorzystując izotropowe równania Eliashberga uwzględniające poprawki wierzchołkowe oddziaływania elektron-fonon. O tym, że w tym związku należy wziąć pod uwagę efekty nieadiabatyczne świadczy wysoka wartość stosunku $\lambda\omega_D/\varepsilon_F \sim 0,46$. W drugiej części rozdziału wyprowadzę pełny model Eliashberga z uwzględnieniem poprawek wierzchołkowych do oddziaływania elektron-fonon w najniższym rzędzie. Równania te zostaną przedstawione pierwszy raz w literaturze przedmiotu.

4.1 Efekty nieadiabatyczne w dwuwarstwie Li-hBN

4.1.1 Stan nadprzewodzący w Li-hBN

Układy niskowymiarowe (grafen [32, 33, 57, 182, 183], silicen [34], borofen [35, 61], fosforen [36, 37, 184], itd.) są stabilne mechanicznie jedynie po umieszczeniu ich na podłożu [39, 185, 186]. Podłoże powinno być tak dobrane by w możliwie małym stopniu zaburzało właściwości fizyczne układu niskowymiarowego. W przypadku grafenu jako materiał podłoża wykorzystywano między innymi: Co [187], Ni [188, 189, 190, 191], Ru [192, 193], Pt [194, 195], SiC [196, 197, 198] oraz SiO₂ [123, 199, 200]. Niestety uzyskane dane eksperymentalne wykazały [39, 201], że mało kompatybilna struktura krystaliczna powyższych materiałów prowadzi do znacznego tłumienia mobilności nośników ładunku.

Obecnie przyjmuje się, że najlepszym podłożem dla grafenu jest układ hBN o strukturze krystalicznej typu plastra miodu (atomy boru (B) i azotu (N) zajmujące naprzemiennie węzły sieci heksagonalnej (rysunek 4.1)). W formie krystalicznej hBN został zsyntetyzowany przez Nagashima *i in.* w roku 1995 [40]. Dekadę później uzyskano dwuwymiarową formę hBN na Uniwersytecie w Manchesterze [202].



Rysunek 4.1: Schemat strukturalny heksagonalnej dwuwarstwy hBN interkalowanej atomami litu (Li-hBN). Turkusowe i pomarańczowe kule reprezentują atomy odpowiednio azotu i boru z pierwszej (górnej) warstwy oraz turkusowe i pomarańczowe okręgi przedstawiają te same atomy z drugiej (dolnej) warstwy struktury. Zielona kropka symbolizuje atom litu umiejscowiony między pierwszą, a drugą warstwą hBN, połączony z najbliższymi atomami azotu górnej i dolnej warstwy układu.

Grafen i monowarstwa hBN mają niezwykle zbliżoną strukturę sieci krystalicznej. Ich kompatybilność szacowana jest na 98,5 % [195]. W przypadku kompozytu grafen/hBN obserwuje się jednorodny rozkład ładunku na powierzchni grafenu. Należy zauważyć, że wynik ten jest diametralnie różny od rezultatu otrzymanego na przykład dla kompozytu grafen/SiO₂ [203]. Ponadto warstwa hBN wykazuje stabilność w wysokiej temperaturze. Charakteryzuje się niską stałą dielektryczną ($\epsilon \sim 3 - 4$) oraz wysoką przewodnością cieplną [204]. Przerwa energetyczna ma szerokość około 5,9 eV [205]. Dodatkowo, co jest również ważne, monowarstwa hBN nie jest toksyczna.

Warto zwrócić uwagę, że grafen na podłożu hBN posłużył do wykonania urządzenia tranzystorowego o dużej mobilności [205], z pomocą którego zaobserwowano kwantowy efekt Halla. Skonstruowano również heterozłącze z dwiema warstwami grafenu [201] i konstrukcje supersieciowe [206, 207, 208]. Urządzenia oparte na heterozłączach grafen/hBN pozwoliły na detekcję zjawiska motyla Hofstadtera (z ang. *the Hofstadter Butterfly phenomenon*) [209, 210].

Struktura hBN w postaci warstwowej, jak i objętościowej, posiada bardzo szeroką przerwę energetyczną, co czyni ją izolatorem [39, 41]. Dlatego przez długi czas nie wiązano tego materiału z fizyką stanu nadprzewodzącego. Sytuacja uległa zmianie, gdy zasugerowano, że interkalacja litem warstwy hBN wywołuje przejście do stanu metalicznego [38]. Należy zwrócić uwagę, że kwazi-dwuwymiarowe układy nadprzewodzące są obecnie bardzo intensywnie badane pod kątem ich możliwych zastosowań w nano-nadprzewodnikowych kwantowych urządzeniach interferencyjnych [211]. Urządzenia te grają ważną rolę w rozwoju kwantowych technik informacyjnych nowej

generacji [212, 213].

Obecnie najbardziej obiecujące wydają się badania właściwości stanu nadprzewodzącego w heksagonalnej dwuwarstwie hBN interkalowanej atomami litu (Li-hBN). Opierając się na obliczeniach DFT wykazano, że temperatura krytyczna przejścia fazowego nadprzewodnik-metal wynosi około 25 K [41], dla pseudopotencjału koulombowskiego $\mu^* = 0,14$ (wartość identyczna z wartością eksperymentalną μ^* uzyskaną dla grafenu [214]). Przewidywana wartość T_C okazała się być znacznie wyższa niż maksymalna temperatura jaką udało się osiągnąć w grafenie interkalowanym metalami alkalicznymi ($T_C = 8,1$ K w dwuwarstwie grafenu interkalowanej atomami wapnia) [183], jak również w innych nadprzewodzących niskowymiarowych strukturach: $T_C \sim 20$ K dla dwuwarstwy niebieskiego fosforenu interkalowanego atomami litu i sodu [215], $T_C \sim 16,5$ K dla dwuwarstwy czarnego fosforenu interkalowanego atomami litu [216] oraz $T_C \sim 10$ K dla dwuwarstwy MoS₂ interkalowanej atomami litu [217], itp.

Uzyskany wynik dla Li-hBN tłumaczy się stosunkowo wysoką wartością elektronowej gęstości stanów na poziomie Fermiego oraz znacznym wkładem do oddziaływania parującego pochodzącym od międzywarstwowego sprzężenia elektron-fonon [41]. Jest to skutkiem tworzenia się charakterystycznych wiązań łączących dwa atomy boru w górnej i dolnej warstwie hBN, co wynika ze słabej elektroujemności atomów boru.

Od strony eksperymentalnej mamy jedynie do dyspozycji rezultaty badań przeprowadzonych w roku 2019 przez S. Moriyama *i in.* [218]. Istnienie stanu nadprzewodzącego wykazano w układzie składającym się z nieskręconego dwuwarstwowego grafenu (BLG) i heksagonalnych warstw hBN (hBN/BLG/hBN).

Istotne pytanie brzmi, czy w dwuwarstwie Li-hBN faktycznie można uzyskać tak wysoką wartość temperatury krytycznej, jak to sugerują obliczenia DFT ($T_C = 25$ K) [41]. Moim zdaniem niestety nie z uwagi na fakt, że oddziaływanie elektron-fonon w Li-hBN musi być uwzględniane łącznie z poprawkami wierzchołkowymi. Świadczy o tym bardzo wysoka wartość stosunku: $\lambda\omega_D/\varepsilon_F \sim 0,46$, gdzie $\lambda = 1,17$, $\omega_D = 165,56$ meV oraz $\varepsilon_F = 417,58$ meV [41].

Z tego powodu w prezentowanej pracy scharakteryzowałam właściwości stanu nadprzewodzącego w dwuwarstwie Li-hBN w ramach formalizmu Eliashberga, który uwzględnia poprawki wierzchołkowe do oddziaływania elektron-fonon [42]. Uzyskane wyniki porównałam z wynikami otrzymanymi przy pomocy standardowej teorii Migdala-Eliashberga [4]. Należy zwrócić uwagę, że użycie formalizmu Eliashberga związane jest z wysoką wartością stałej sprzężenia elektron-fonon λ , która charakteryzuje stan nadprzewodzący w Li-hBN [41]. Przypomnijmy, że teoria BCS daje poprawne rezultaty jedynie w granicy słabego sprzężenia, gdzie $\lambda < 0,3$ [2, 3].

4.1.2 Izotropowe równania Eliashberga uwzględniające poprawki wierzchołkowe do oddziaływania elektron-fonon

Klasyczne równania Eliashberga zostały dokładnie omówione w poprzednich rozdziałach pracy doktorskiej oraz w literaturze przedmiotu [110]. Pozwalają one na samouzgodnione wyznaczenie parametru porządku stanu nadprzewodzącego ($\Delta_n = \Delta(i\omega_n)$) oraz czynnika renormalizującego funkcję falową ($Z_n = Z(i\omega_n)$), z dokładnością do drugiego rzędu względem funkcji sprzężenia elektron-fonon (g). W przypadku fononowo-indukowanego stanu nadprzewodzącego ograniczenie

rozważań do rzędu g^2 jest zazwyczaj uzasadnione przez twierdzenie Migdala [18]. Twierdzenie Migdala stosuje się, gdy stosunek $\lambda\omega_D/\varepsilon_F$ jest rzędu 0,01. Oznacza to, że energia fononów jest na tyle mała, że poprawki wierzchołkowe do oddziaływania elektron-fonon są nieistotne.

Na podstawie obliczeń DFT wartość stosunku $\lambda\omega_D/\varepsilon_F$ dla Li-hBN jest równa 0,46. Z tego powodu stan nadprzewodzący w Li-hBN nie może być ilościowo scharakteryzowany w ramach klasycznej teorii Eliashberga. Należy zwrócić uwagę, że niezwykle wysoka wartość stosunku $\lambda\omega_D/\varepsilon_F$ dla Li-hBN związana jest z faktem, że rozpatrywany układ fizyczny jest kwazi-dwuwymiarowy. W przypadku układu objętościowego Li-hBN szerokość pasma elektronowego ulega znacznemu poszerzeniu, co skutkuje wzrostem wartości energii Fermiego ($\varepsilon_F = 1,63$ eV). Dodatkowo spada wartość stałej sprzężenia elektron-fonon ($\lambda = 0,66$). W wyniku $\lambda\omega_D/\varepsilon_F$ wynosi zaledwie 0,07. Przeprowadzone przeze mnie obliczenia w ramach formalizmu Migdala-Eliashberga dowodzą, że stan nadprzewodzący w układzie objętościowym będzie się charakteryzował znacznie niższą wartością temperatury krytycznej niż w układzie kwazi-dwuwymiarowym. W szczególności otrzymałam: $T_C \in \{14,01; 8,64; 4,6\}$ K, dla $\mu^* \in \{0,1; 0,2; 0,3\}$.

Aby sobie uświadomić, jak wysoką wartość przyjmuje wielkość $\lambda\omega_D/\varepsilon_F$ dla Li-hBN wystarczy zauważyć, że dla dwuwarstwy Li-MoS₂ otrzymujemy $\lambda\omega_D/\varepsilon_F = 0,15$ [217]. W dwuwarstwie czarnego oraz niebieskiego fosforenu interkalowanego litem, $\lambda\omega_D/\varepsilon_F$ wynosi odpowiednio 0,05 oraz 0,1 [216, 215]. Warto zwrócić uwagę na fakt, że już wartość parametru $\lambda\omega_D/\varepsilon_F$ na poziomie 0,09 powoduje zauważalną modyfikację właściwości stanu nadprzewodzącego, tak jak to ma miejsce w przypadku LiC₆, gdzie $T_C \sim 6$ K [32, 214, 219, 49].

W związku z powyższym do opisu fazy nadprzewodzącej w Li-hBN użyłam równań Eliashberga wyprowadzonych z dokładnością do IV rzędu względem g (z ang. *the Lowest-Order Vertex Corrections* (LOVC)), czyli rzędu g^4 . Równania te zostały zaprezentowane w publikacji [42] przez Freericks'a *i in.*, gdzie wykorzystano je do analizy właściwości stanu nadprzewodzącego indukującego się w ołowiu. Przyjmują one postać ($A = 1$):

$$\begin{aligned} \varphi_n &= \pi k_B T \sum_{m=-M}^M \frac{\lambda_{n,m} - \mu_m^*}{\sqrt{\omega_m^2 Z_m^2 + \varphi_m^2}} \varphi_m \\ &- A \frac{\pi^3 (k_B T)^2}{4\varepsilon_F} \sum_{m=-M}^M \sum_{m'=-M}^M \frac{\lambda_{n,m} \lambda_{n,m'}}{\sqrt{(\omega_m^2 Z_m^2 + \varphi_m^2) (\omega_{m'}^2 Z_{m'}^2 + \varphi_{m'}^2) (\omega_{-n+m+m'}^2 Z_{-n+m+m'}^2 + \varphi_{-n+m+m'}^2)}} \\ &\times [\varphi_m \varphi_{m'} \varphi_{-n+m+m'} + 2\varphi_m \omega_{m'} Z_{m'} \omega_{-n+m+m'} Z_{-n+m+m'} - \omega_m Z_m \omega_{m'} Z_{m'} \varphi_{-n+m+m'}], \end{aligned} \quad (4.1)$$

oraz

$$\begin{aligned} Z_n &= 1 + \frac{\pi k_B T}{\omega_n} \sum_{m=-M}^M \frac{\lambda_{n,m}}{\sqrt{\omega_m^2 Z_m^2 + \varphi_m^2}} \omega_m Z_m \\ &- A \frac{\pi^3 (k_B T)^2}{4\varepsilon_F \omega_n} \sum_{m=-M}^M \sum_{m'=-M}^M \frac{\lambda_{n,m} \lambda_{n,m'}}{\sqrt{(\omega_m^2 Z_m^2 + \varphi_m^2) (\omega_{m'}^2 Z_{m'}^2 + \varphi_{m'}^2) (\omega_{-n+m+m'}^2 Z_{-n+m+m'}^2 + \varphi_{-n+m+m'}^2)}} \\ &\times [\omega_m Z_m \omega_{m'} Z_{m'} \omega_{-n+m+m'} Z_{-n+m+m'} + 2\omega_m Z_m \varphi_{m'} \varphi_{-n+m+m'} - \varphi_m \varphi_{m'} \omega_{-n+m+m'} Z_{-n+m+m'}], \end{aligned} \quad (4.2)$$

przy czym dla $A = 0$ otrzymujemy klasyczne równania Migdala-Eliashberga (ME). Symbol $\lambda_{n,m}$

oznacza jądro parujące oddziaływania elektron-fonon:

$$\lambda_{n,m} = 2 \int_0^{\omega_D} d\omega \frac{\omega}{\omega^2 + 4\pi^2 (k_B T)^2 (n-m)^2} \alpha^2 F(\omega). \quad (4.3)$$

W rachunkach dla funkcji pseudopotencjału kulombowskiego ($\mu^*(\omega_m)$) przyjąłem $\omega_c = 3\omega_D = 496,7$ meV.

Równania Freericks'a *i in.* pozwalają wyznaczyć wartości parametru porządku i czynnika renormalizującego funkcję falową w sposób całkowicie samouzgodniony, co niewątpliwie stanowi ich wielką zaletę. Są to równania izotropowe co oznacza, że procedura samouzgodnienia nie dotyczy pędu elektronowego (\mathbf{k}). Niemniej jednak w literaturze przedmiotu zostały podane również równania Eliashberga uwzględniające poprawki wierzchołkowe z jawną zależnością od \mathbf{k} [50, 51, 52]. Równania te wyprowadzone zostały w kontekście badań nad stanem nadprzewodzącym w układach złożonych z fullerenów [25, 26], w wysoko-temperaturowych miedzianach [27, 28, 29], w ciężko-fermionowych układach [30] oraz w nadprzewodnikach znajdujących się pod działaniem silnego pola magnetycznego [31]. Niestety ze względu na olbrzymie trudności matematyczne do dnia dzisiejszego nieznane są ich pełne samouzgodnione rozwiązania ($\Delta_{n,\mathbf{k}}$ oraz $Z_{n,\mathbf{k}}$).

Warto również zauważyć, że równania Freericks'a *i in.* były ostatnio z powodzeniem stosowane do analizy stanu nadprzewodzącego o wysokich wartościach temperatury krytycznej, w związkach takich jak PH_3 ($T_C \sim 80$ K), H_3S ($T_C \sim 200$ K) [220] oraz H_2S ($T_C \sim 35$ K) [159].

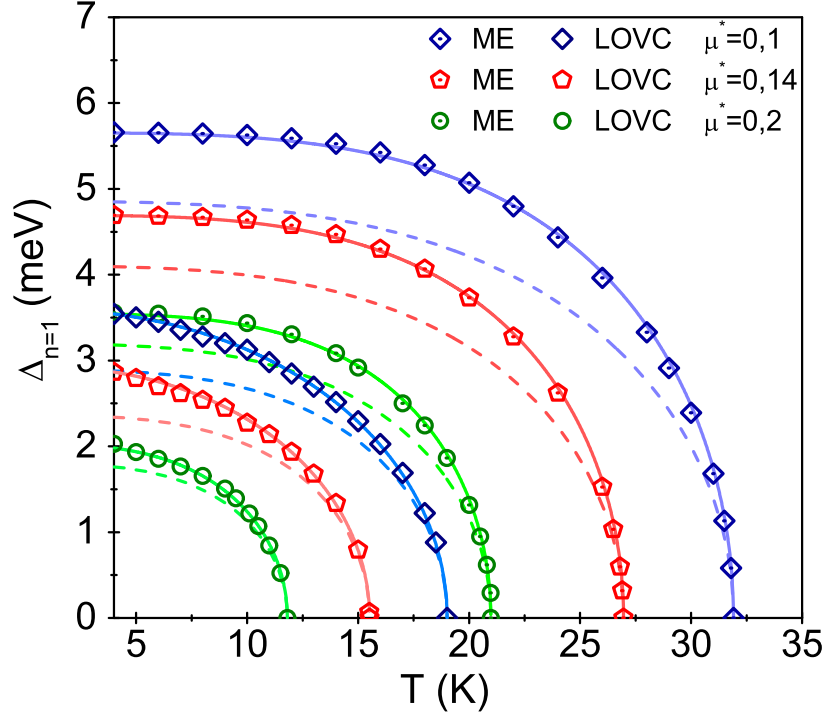
Z matematycznego punktu widzenia równania Eliashberga rozwiązuje się w sposób samouzgodniony biorąc pod uwagę odpowiednio dużą liczbę fermionowych częstości Matsubary [69, 150]. W analizie przyjąłem, że liczba M wynosi 4000, co zapewniło odpowiednią zbieżność rozwiązań równań Eliashberga dla temperatury wyższej lub równej $T_0 = 4$ K. Ze względu na brak danych doświadczalnych, w badanym układzie fizycznym wzięłam pod uwagę pseudopotencjał kulombowski z zakresu od 0,1 do 0,2, przy czym wartość 0,14 była już rozpatrywana w pracy [41].

4.1.3 Rezultaty uzyskane dla związku Li-hBN

Na rysunku 4.2 wykreśliłam zależność parametru porządku od temperatury. Należy zauważyć, że w ramach formalizmu osi urojonej przyjmuje się, że fizyczną wartością parametru porządku jest $\Delta_{n=1}$. W klasycznym modelu ME otrzymałam następujące wartości temperatury krytycznej: $T_C^{\text{ME}} \in \{31,9; 26,9; 21\}$ K, odpowiednio dla $\mu^* \in \{0,1; 0,14; 0,2\}$. Porównując uzyskane wyniki z rezultatami uwzględniającymi wpływ poprawek wierzchołkowych ($T_C^{\text{LOVC}} \in \{19,1; 15,5; 11,8\}$ K) można stwierdzić, że nieadiabatycki stan nadprzewodzący w Li-hBN będzie się charakteryzował znacznie niższą wartością T_C , niż by to wynikało z modelu ME.

Zaobserwowany efekt obniżenia wartości temperatury krytycznej nie wynika tylko z poprawek statycznych (*Stat.*), których dobrą miarą jest stosunek $m = \omega_D/\varepsilon_F = 0,4$ (parametr Migdala). Należy go również wiązać z poprawkami dynamicznymi modelowanymi jawną zależnością parametru porządku i czynnika renormalizującego funkcję falową od częstości Matsubary.

Opierając się na wynikach zawartych w pracach [21, 51], wpływ statycznych poprawek wierz-



Rysunek 4.2: Parametr porządku w funkcji temperatury. Model ME - symbole z kropką, model LOVC - puste symbole. Przyjęto $\mu^* \in \{0,1; 0,14; 0,2\}$. Ciągłe linie przedstawiają parametryzację wyników numerycznych za pomocą (4.6). Przerwane linie otrzymano w ramach teorii BCS (teorii średniego pola).

chołkowych na temperaturę krytyczną oszacować można na podstawie wzoru:

$$T_C^{Stat.} = \chi T_C^{AD}, \quad (4.4)$$

gdzie symbol T_C^{AD} oznacza wartość temperatury krytycznej obliczoną na podstawie formuły Allena-Dynesa [108]. Wkład od statycznej części poprawek wierzchołkowych ma postać:

$$\chi = \frac{1}{m+1} e^{\frac{2m-1}{2(m+1)}}. \quad (4.5)$$

Dobłą miarą wpływu dynamicznej części poprawek wierzchołkowych na wartość temperatury krytycznej jest wielkość: $D = [(T_C^{Stat.} - T_C^{LOVC}) / (T_C^{ME} - T_C^{LOVC})] \cdot 100\%$.

Uzyskane wyniki zebrałam w tabeli 4.1. Jak widać statyczna część poprawek wierzchołkowych odpowiada za 80-90 % różnicy w wartościach T_C przewidywanych przez model ME i LOVC.

Przypomnę, że wyniki numeryczne uzyskane z równań Eliashberga mogą być sparametryzowane przy pomocy formuły [92]:

$$\Delta(T) = \Delta(0) \sqrt{1 - (T/T_C)^\Gamma}, \quad (4.6)$$

gdzie $\Delta(0) = \Delta(T_0)$. W przypadku modelu LOVC otrzymaliśmy $\Gamma \in \{2,17; 2,2; 2,8\}$, odpowiednio dla $\mu^* \in \{0,1; 0,14; 0,2\}$. Wykładnik Γ dla klasycznego podejścia ME znacznie się różni warto-

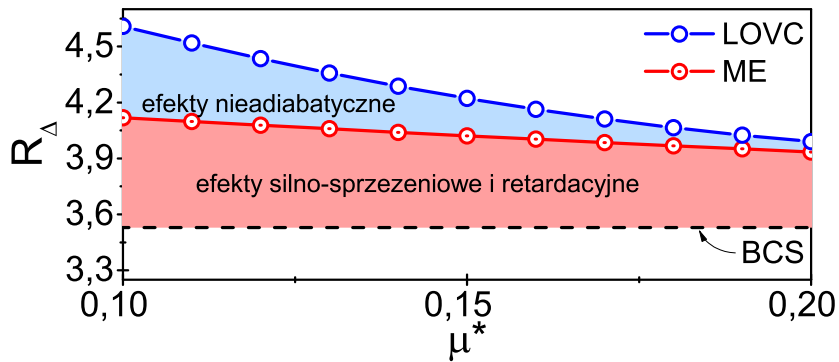
Tablica 4.1: Wartości temperatury krytycznej oszacowanej w modelu LOVC, w modelu ME, przy pomocy wzoru Allena-Dynesa [108] oraz w analitycznym modelu przy uwzględnieniu poprawek statycznych ($T_C^{Stat.}$). Dodatkowo podano wartości parametru $D [(T_C^{Stat.} - T_C^{LOVC}) / (T_C^{ME} - T_C^{LOVC})] \cdot 100\%$.

μ^*	T_C^{LOVC} (K)	T_C^{ME} (K)	T_C^{AD} (K)	$T_C^{Stat.}$ (K)	$D\%$
0,1	19,1	31,9	32,2	21,4	18
0,14	15,5	26,9	26,7	17,8	20,2
0,2	11,8	21	19,4	12,9	12

ściami: $\Gamma \in \{3,45; 3,4; 3,45\}$. Dokładność parametryzacji rezultatów teorii Eliashberga zaprezentowałam na rysunku 4.2 (linie ciągłe). Dodatkowo, przy pomocy linii przerywanych oznaczyłam wyniki otrzymane w ramach średniopolowego modelu BCS. W tym przypadku przyjęto wartości T_C odpowiadające wartości temperatury krytycznej uzyskanej w ramach formalizmu Eliashberga oraz $\Delta(0) = 1,76 \cdot k_B T_C$ [2, 3]. Numerycznie dobrana wartość wykładnika Γ dla modelu BCS wynosi 3 [92].

Należy zwrócić uwagę na różnice w kształcie krzywych odpowiadających parametryzacji wyników Eliashberga i teorii BCS. W przypadku modelu ME różnice wynikają tylko i wyłącznie z efektów retardacyjnych i silno-sprzężeniowych poprawnie uwzględnionych w formalizmie ME. Efekty retardacyjne i silno-sprzężeniowe można scharakteryzować obliczając wartość stosunku $r = k_B T_C / \omega_{\text{ln}}$, gdzie $\omega_{\text{ln}} = 28,98$ meV [108]. Parametr r dla Li-hBN wynosi $r^{\text{ME}} \in \{0,095; 0,08; 0,062\}$ lub $r^{\text{LOVC}} \in \{0,057; 0,046; 0,035\}$, odpowiednio dla $\mu^* \in \{0,1; 0,14; 0,2\}$. Oznacza to, że brane pod uwagę efekty są znaczne nawet w przypadku, gdy bierzemy pod uwagę poprawki wierzchołkowe do oddziaływania elektron-fonon. Efekty retardacyjne i silno-sprzężeniowe dla Li-hBN są tego samego rzędu co w związkach dwuwarstwowych Li-MoS₂ [217], Li-czarny fosforen [216] oraz Li-niebieski fosforen [215]: 0,068, 0,094 oraz 0,099 (rezultaty te otrzymałam dla T_C wyznaczonego ze wzoru Allana-Dynesa [108] przyjmując $\mu^* = 0,1$). W granicy BCS równania Eliashberga przewidują $r \rightarrow 0$.

W teorii LOVC uwzględnia się poprawki wierzchołkowe oraz efekty retardacyjne i silno-sprzężeniowe. W efekcie różnice pomiędzy krzywymi parametryzującymi rezultaty Eliashberga, a krzywymi BCS zauważalnie rosną. Dobrą miarą tego efektu jest wartość stosunku R_Δ . Dla układu Li-hBN otrzymaliśmy: $R_\Delta^{\text{LOVC}} \in \{4,6; 4,29; 3,99\}$ oraz $R_\Delta^{\text{ME}} \in \{4,12; 4,04; 3,93\}$. Należy przypomnieć, że w przypadku teorii BCS wartość R_Δ wynosi 3,53, przy czym jest to stała uniwersalna modelu [2, 3]. Rezultaty otrzymane dla $\mu^* \in \{0,1; 0,2\}$ zaprezentowałam na rysunku 4.3. Można zauważyć ciekawy efekt. Mianowicie wraz ze wzrostem znaczenia deparujących korelacji elektronowych wpływ poprawek wierzchołkowych na wartość stosunku R_Δ maleje, przez co dla $\mu^* \sim 0,2$ wielkość R_Δ^{LOVC} różni się tylko nieznacznie od R_Δ^{ME} .



Rysunek 4.3: Wartości stosunku R_Δ w funkcji pseudopotencjału kulombowskiego. Wyniki uzyskane w ramach modelu: LOVC, ME oraz BCS.

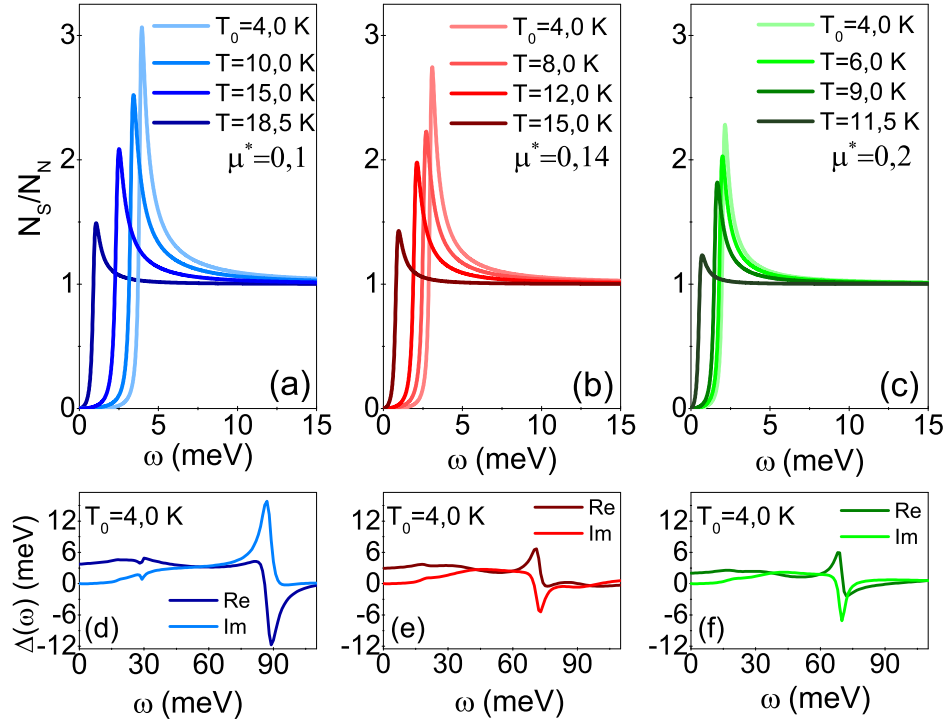
Dysponując pełną zależnością parametru porządku od częstości Matsubary, w kolejnym kroku wyznaczyłam znormalizowaną gęstość stanów:

$$\frac{N_S(\omega)}{N_N(\omega)} = \text{Re} \left[\frac{|\omega - i\delta|}{\sqrt{(\omega - i\delta)^2 - (\Delta(\omega))^2}} \right], \quad (4.7)$$

gdzie parametr δ jest równy 0,15 meV. Wartość $\Delta(\omega)$ obliczyłam analitycznie kontynuując funkcje Δ_n na oś rzeczywistą [22]. Rezultaty uzyskane w ramach podejścia LOVC dla $N_S(\omega)/N_N(\omega)$ zebrałam na rysunku 4.4 (a)-(c). Zaprezentowane krzywe można wyznaczyć również na podstawie danych uzyskanych przy pomocy złącza tunelowego. Stąd, ewentualne wyniki eksperymentalne bezpośrednio odnoszą się do przewidywań formalizmu Eliashberga uwzględniającego wpływ poprawek wierzchołkowych. Dodatkowo na rysunku 4.4 (d)-(f) wykreśliłam postać parametru porządku na osi rzeczywistej ($T = 4$ K). Część rzeczywista funkcji $\Delta(\omega)$ określa fizyczną wartość parametru porządku, którą można obliczyć na podstawie równania [110]: $\Delta(T) = \text{Re}[\Delta(\omega = \Delta(T))]$. W rozpatrywanym przypadku uzyskałam wartości różniące się od $\Delta_{n=1}$ nie więcej niż $10^{-2}\%$. Wynik ten dowodzi poprawności przeprowadzenia analitycznej kontynuacji. Z drugiej strony część urojona funkcji $\Delta(\omega)$ determinuje efekty tłumienia. Widać, że dla niskich częstości, gdzie $\text{Im}[\Delta(\omega)] = 0$, efekty te nie występują. Z fizycznego punktu widzenia oznacza to nieskończony czas życia par Coopera. Powyżej częstości $\omega \sim 15$ meV zarówno część rzeczywista, jak i urojona funkcji parametru porządku mają skomplikowany przebieg. Fakt ten wynika bezpośrednio ze skomplikowanego kształtu funkcji Eliashberga, która modeluje oddziaływanie elektron-fonon w układzie Li-hBN.

Przejdę teraz do omówienia wpływu poprawek wierzchołkowych oddziaływania elektron-fonon na masę pasmową elektronu (m_e). W tym celu należy skorzystać z wzoru: $m_e^*/m_e = Z_{n=1}$, gdzie symbol m_e^* reprezentuje masę efektywną elektronu.

Uzyskane na podstawie równań Eliashberga rezultaty zaprezentowałam na rysunku 4.5. Można zauważyć, że masa efektywna elektronu jest prawie dwukrotnie wyższa od masy pasmowej elektronu, przy czym m_e^* bardzo słabo zależy od temperatury. Poprawki wierzchołkowe obniżają wartość m_e^* w stosunku do wartości przewidywanej w ramach formalizmu ME. W przypadku, gdy



Rysunek 4.4: (a)-(c) Znormalizowana gęstość stanów dla wybranych wartości temperatury. (d)-(f) Postać parametru porządku na osi rzeczywistej obliczona dla $T = 4$ K. Wyniki otrzymano w ramach modelu LOVC.

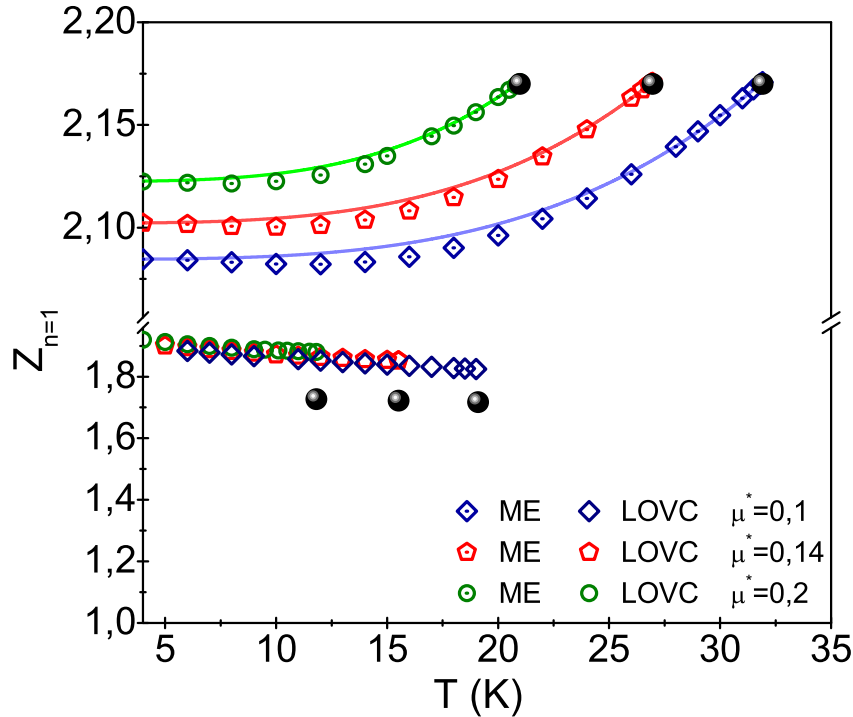
temperatura równa się temperaturze krytycznej efekt ten można scharakteryzować analitycznie. W tym celu rozważmy równanie (4.2), które dla wielkości $Z_{n=1}$ przyjmuje postać:

$$Z_{n=1} = 1 + \lambda \sum_{m=-M}^M \text{sgn}(\omega_m) - \lambda^2 \frac{\pi^2 k_B T_C}{4 \varepsilon_F} \sum_{m,m'=-M}^M \text{sgn}(\omega_m) \text{sgn}(\omega_{m'}) \text{sgn}(\omega_{m+m'}). \quad (4.8)$$

Stąd:

$$Z_{n=1}^{LOVC} - Z_{n=1}^{ME} = -\lambda^2 \left(\frac{\pi \omega_D}{4 \varepsilon_F} + \frac{\pi^2 k_B T_C}{2 \varepsilon_F} \right), \quad (4.9)$$

gdzie $Z_{n=1}^{ME} = 1 + \lambda$. Na podstawie (4.9) można wywnioskować, że poprawki wierzchołkowe najniższego rzędu obniżają wartość masy efektywnej elektronu tym silniej im λ oraz ω_D są wyższe, przy czym należy zwrócić uwagę, że w rozpatrywanym przypadku temperatura krytyczna również rośnie. Wartości $Z_{n=1}^{LOVC}$ oraz $Z_{n=1}^{ME}$, obliczone na podstawie (4.9), oznaczyłam na rysunku 4.5 przy pomocy czarnych kul. Otrzymałam dobrą zgodność pomiędzy rezultatami numerycznymi i analitycznymi.



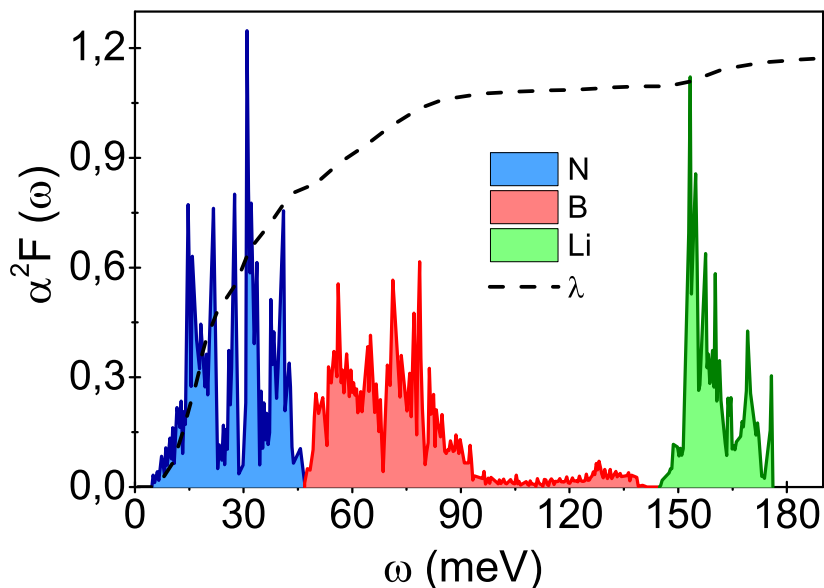
Rysunek 4.5: Stosunek masy efektywnej elektronu do masy pasmowej elektronu w funkcji temperatury. Wyniki otrzymano w ramach modelu LOVC, ME oraz (4.9).

4.1.4 Podsumowanie i dyskusja wyników otrzymanych dla Li-hBN

Podsumowując, stan nadprzewodzący w Li-hBN indukowany jest przez oddziaływanie elektron-fonon, które charakteryzowane jest przez rzadko spotykaną, bardzo wysoką wartość stosunku $\lambda\omega_D/\varepsilon_F = 0,46$. Oznacza to, że właściwości termodynamiczne fazy nadprzewodzącej powinny być wyznaczone przy pomocy formalizmu jawnie uwzględniającego poprawki wierzchołkowe. Należy zwrócić uwagę, że bardzo wysoka wartość stosunku $\lambda\omega_D/\varepsilon_F$ związana jest z kwazi-dwuwymiarowością rozpatrywanego układu [41].

Następnie pokazałam, że poprawki wierzchołkowe uwzględnione w najniższym rzędzie znacznie zaniżają wartość temperatury krytycznej ($T_C^{\text{LOVC}} \in \{19,1; 15,5; 11,8\}$ K), w stosunku do wyników otrzymanych w ramach klasycznej teorii Migdala-Eliashberga: $T_C^{\text{ME}} \in \{31,9; 26,9; 21\}$ K, dla $\mu^* \in \{0,1; 0,14; 0,2\}$. Moim zdaniem nie ma więc podstawy by sądzić, że temperatura krytyczna w Li-hBN przekracza 20 K, co z pewnością ogranicza przyszłe technologiczne zastosowania badanego materiału.

Należy zwrócić uwagę, że niskie wartości T_C , obserwowane eksperymentalnie lub przewidywane teoretycznie, występują w zasadzie w całej rodzinie układów, gdzie struktura krystaliczna plastra miodu odgrywa istotną rolę [183, 215, 216, 217]. Struktura ta jakkolwiek fundamentalna dla właściwości fizycznych grafenu jest niekorzystna z punktu widzenia wysokiej wartości temperatury przejścia do stanu nadprzewodzącego. Powodem tego jest znaczne oddalenie osobliwości van Hove'a w elektronowej gęstości stanów od poziomu Fermiego [166]. Sytuacja taka nie zachodzi dla miedzianów [141, 142, 143], gdzie fundamentalną rolę odgrywają płaszczyzny miedziowo-tlenowe o strukturze sieci kwadratowej. W rozpatrywanym przypadku osobliwość van Hove'a występuje



Rysunek 4.6: Funkcja Eliashberga $\alpha^2 F(\omega)$ oraz funkcja sprzężenia elektron-fonon $\lambda(\omega) = 2 \int_0^{\omega'} d\omega \alpha^2 F(\omega) / \omega$ dla Li-hBN. Wyniki uzyskano w pracy [41]. Na rysunku zaznaczono również wkłady pochodzące od azotu, boru i litu: $\lambda^N = 0,82$, $\lambda^B = 0,25$ i $\lambda^{Li} = 0,1$, gdzie $\lambda^N + \lambda^B + \lambda^{Li} = 1,17$.

bardzo blisko lub wręcz na powierzchni Fermiego, przez co wartość T_C może wzrosnąć nawet o rząd wielkości [139].

Rodzi się jednak naturalne pytanie czy wyniki otrzymane dla Li-hBN sugerują alternatywną drogę prowadzącą do uzyskania materiału o wyższej wartości T_C . Moim zdaniem potencjalnie istnieją takie możliwości. W tym celu należy wziąć pod uwagę postać funkcji Eliashberga dla Li-hBN (rysunek 4.6). Można zauważyć, że funkcja Eliashberga składa się z dwóch wyraźnie wyodrębnionych części (z podobną sytuacją mamy do czynienia w przypadku związków wodorowanych [155, 127]). W zakresie niskich częstości ($\omega \in (4,59; 93,29)$ meV) istotne są wkłady pochodzące od azotu i boru. W przedziale częstości od 145,16 meV do 176,13 meV dominuje oddziaływanie elektron-fonon związane z atomami litu. Omawiane przedziały częstości są rozłączne, przy czym w zakresie od 93,29 meV do 145,16 meV funkcja Eliashberga przyjmuje bardzo małe wartości. Powyższe fakty sugerują, że można by było zmienić skład rozpatrywanego związku w ten sposób by istotnie podnieść wartości funkcji Eliashberga w przedziale od 93,29 meV do 145,16 meV. Najprawdopodobniej przez odpowiednie domieszkowanie wyjściowego związku. Nie jest to jednak zagadnienie proste i wymaga przeprowadzenia obliczeń DFT. Rzuca się również w oczy, możliwość podmiany (przynajmniej częściowej) litu przez wodór lub boru i azotu przez cięższe pierwiastki. W pierwszym przypadku wzrost temperatury krytycznej mógłby być związany ze wzrostem częstości Debye'a ($T_C \sim \omega_D$ - mniejsza masa jądra wodoru w stosunku do masy jądra litu: $\omega_D \sim 1/\sqrt{M}$). W drugim przypadku wzrost T_C mógłby wynikać ze wzrostu stałej sprzężenia elektron-fonon ($T_C \sim \exp(-1/\lambda)$ - wkłady od ciężkich pierwiastków w funkcji Eliashberga usytuowane są w zakresie niskich częstości, które potencjalnie są bardziej znaczące dla λ). Aby się o tym przekonać wystarczy zwrócić uwagę na definicję stałej sprzężenia elektron-fonon:

$$\lambda = 2 \int_0^{\omega_D} d\omega \alpha^2 F(\omega) / \omega.$$

W ostatnim akapicie należy zwrócić uwagę na fakt, że z punktu widzenia badań fundamentalnych nad fononowo-indukowanym stanem nadprzewodzącym układ Li-hBN wydaje się być bardzo interesujący właśnie ze względu na niespotykane wysoką wartość stosunku $\lambda\omega_D/\varepsilon_F$ - porównywalną do wartości uzyskanej dla układów opartych na fullerenach [25, 50]. W związku z powyższym Li-hBN może posłużyć do testowania przewidywań przyszłej teorii uwzględniającej poprawki wierzchołkowe w sposób w pełni samouzgodniony (zarówno częstości Matsubary, jak i pędy elektronowe). To zagadnienie wykracza już poza ramy rozprawy doktorskiej. Wstępne wyniki dla formalizmu ME można znaleźć rozdziale 2 i 3 oraz w pracach [19, 20].

4.2 Pełne równania Eliashberga z uwzględnieniem poprawek wierzchołkowych oddziaływania elektron-fonon

Klasyczne przybliżenie Migdala-Eliashberga bazuje na zastąpieniu termodynamicznej funkcji Greena $\langle\langle \Psi_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}\phi_{\mathbf{q}} | \Psi_{\mathbf{k}+\mathbf{q}'}^\dagger \phi_{\mathbf{q}'} \rangle\rangle_{i\omega_n}$ przez iloczyn funkcji $G_{\mathbf{k}}(i\omega_n)$ i propagatora fononowego dla nieoddziałujących fononów ($\langle\langle \phi_{\mathbf{q}} | \phi_{\mathbf{q}'} \rangle\rangle_{i\omega_n}$ - fononową funkcję Greena oblicza się w ramach modelu nieoddziałujących fononów). W dalszych rachunkach, zostanie pominięty ten krok i uwzględniona pełna funkcja Greena $\langle\langle \Psi_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}\phi_{\mathbf{q}} | \Psi_{\mathbf{k}+\mathbf{q}'}^\dagger \phi_{\mathbf{q}'} \rangle\rangle_{i\omega_n}$, w wyniku czego operator energii własnej przyjmuje postać:

$$\begin{aligned} L_{\mathbf{k}}(i\omega_n) &= \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{q}} g_{\mathbf{q}}^2 \tau_3 G_{0\mathbf{k}-\mathbf{q}}(i\omega_n) P_{\mathbf{k}\mathbf{q}}(i\omega_n) G_{0\mathbf{k}-\mathbf{q}}(i\omega_n) \tau_3 \\ &- \frac{1}{N\beta} \sum_{m\mathbf{q}} g_{\mathbf{q}}^2 \tau_3 G_{0\mathbf{k}-\mathbf{q}}(i\omega_n) \left[\left(\omega_{\mathbf{q}}^2 G_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}^{(1)}(i\omega_m) - (\omega_n - \omega_m)^2 G_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}^{(2)}(i\omega_m) \right) A_{\mathbf{q}}(\omega_n - \omega_m) \right] G_{0\mathbf{k}-\mathbf{q}}(i\omega_n) \tau_3 \\ &- \frac{1}{N^2\beta} \sum_{m\mathbf{q}\mathbf{q}_1\mathbf{q}_2} g_{\mathbf{q}} g_{-\mathbf{q}-\mathbf{q}_1-\mathbf{q}_2} g_{\mathbf{q}_1} g_{\mathbf{q}_2} \tau_3 G_{0\mathbf{k}-\mathbf{q}}(i\omega_n) \tau_3 G_{\mathbf{k}-\mathbf{q}-\mathbf{q}_1}(i\omega_m) \tau_3 B_{\mathbf{q}\mathbf{q}_1\mathbf{q}_2}(\omega_n - \omega_m) G_{0\mathbf{k}-\mathbf{q}-\mathbf{q}_1-\mathbf{q}_2}(i\omega_n) \tau_3. \end{aligned} \quad (4.10)$$

Nowe symbole zdefiniowane są następująco:

$$P_{\mathbf{k}\mathbf{q}}(i\omega_n) = \begin{pmatrix} p_{\mathbf{k}\mathbf{q}}^a(i\omega_n) & 0 \\ 0 & p_{\mathbf{k}\mathbf{q}}^b(i\omega_n) \end{pmatrix}, \quad (4.11)$$

przy czym: $p_{\mathbf{k}\mathbf{q}}^a(i\omega_n) = [g_{0\mathbf{k}-\mathbf{q}}^-(i\omega_n)]^{-1} (1 + n_{\mathbf{q}\mathbf{q}}^{ph(2)} + n_{-\mathbf{q}-\mathbf{q}}^{ph(2)}) + \omega_{\mathbf{q}} (1 + n_{\mathbf{q}\mathbf{q}}^{ph(2)} - n_{-\mathbf{q}-\mathbf{q}}^{ph(2)}) - 2\omega_{\mathbf{q}} n_{\mathbf{k}-\mathbf{q}\uparrow}^e$ oraz $p_{\mathbf{k}\mathbf{q}}^b(i\omega_n) = [g_{0\mathbf{k}-\mathbf{q}}^+(i\omega_n)]^{-1} (1 + n_{\mathbf{q}\mathbf{q}}^{ph(2)} + n_{-\mathbf{q}-\mathbf{q}}^{ph(2)}) + \omega_{\mathbf{q}} (1 + n_{\mathbf{q}\mathbf{q}}^{ph(2)} - n_{-\mathbf{q}-\mathbf{q}}^{ph(2)}) - 2\omega_{\mathbf{q}} (1 - n_{-\mathbf{k}+\mathbf{q}\downarrow}^e)$. Dodatkowo funkcja $G_{\mathbf{k}}^{(1)}(i\omega_n)$ jest macierzą diagonalną:

$$G_{\mathbf{k}}^{(1)}(i\omega_n) = \begin{pmatrix} \langle\langle c_{\mathbf{k}\uparrow} | c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger \rangle\rangle_{i\omega_n} & 0 \\ 0 & \langle\langle c_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger | c_{-\mathbf{k}\downarrow} \rangle\rangle_{i\omega_n} \end{pmatrix}, \quad (4.12)$$

a $G_{\mathbf{k}}^{(2)}(i\omega_n)$ jest antydiagonalna:

$$G_{\mathbf{k}}^{(2)}(i\omega_n) = \begin{pmatrix} 0 & \langle\langle c_{\mathbf{k}\uparrow}|c_{-\mathbf{k}\downarrow}\rangle\rangle_{i\omega_n} \\ \langle\langle c_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger|c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger\rangle\rangle_{i\omega_n} & 0 \end{pmatrix}. \quad (4.13)$$

Propagatory fononowe mają postać:

$$A_{\mathbf{q}}(\omega_n - \omega_m) = \langle\langle \phi_{\mathbf{q}}|\phi_{-\mathbf{q}}\rangle\rangle_{i\omega_n - i\omega_m} = -\frac{2\omega_{\mathbf{q}}}{(\omega_n - \omega_m)^2 + \omega_{\mathbf{q}}^2} \quad (4.14)$$

oraz

$$\begin{aligned} B_{\mathbf{q}\mathbf{q}_1\mathbf{q}_2}(\omega_n - \omega_m) &= \langle\langle \phi_{\mathbf{q}}\phi_{\mathbf{q}_1}|\phi_{-\mathbf{q}-\mathbf{q}_1-\mathbf{q}_2}\phi_{\mathbf{q}_2}\rangle\rangle_{i\omega_n - i\omega_m} \\ &= 2\omega_{\mathbf{q}} \left[\frac{n_{\mathbf{q}_1-\mathbf{q}_2}^{ph(1)}\delta_{-\mathbf{q},-\mathbf{q}-\mathbf{q}_1-\mathbf{q}_2} + n_{\mathbf{q}+\mathbf{q}_1+\mathbf{q}_2,\mathbf{q}_1}^{ph(2)}\delta_{-\mathbf{q}\mathbf{q}_2}}{[i(\omega_n - \omega_m) + (\omega_{\mathbf{q}} - \omega_{\mathbf{q}_1})][i(\omega_n - \omega_m) - (\omega_{\mathbf{q}} + \omega_{\mathbf{q}_1})]} \right. \\ &\quad \left. + \frac{n_{-\mathbf{q}_1\mathbf{q}_2}^{ph(2)}\delta_{-\mathbf{q},-\mathbf{q}-\mathbf{q}_1-\mathbf{q}_2} + n_{-\mathbf{q}-\mathbf{q}_1-\mathbf{q}_2,-\mathbf{q}_1}^{ph(1)}\delta_{-\mathbf{q}\mathbf{q}_2}}{[i(\omega_n - \omega_m) + (\omega_{\mathbf{q}} + \omega_{\mathbf{q}_1})][i(\omega_n - \omega_m) - (\omega_{\mathbf{q}} - \omega_{\mathbf{q}_1})]} \right] \\ &+ 2\omega_{\mathbf{q}_1} \left[\frac{n_{\mathbf{q}-\mathbf{q}_2}^{ph(1)}\delta_{\mathbf{q}+\mathbf{q}_1+\mathbf{q}_2,\mathbf{q}_1} + n_{\mathbf{q}+\mathbf{q}_1+\mathbf{q}_2,\mathbf{q}}^{ph(2)}\delta_{-\mathbf{q}_1\mathbf{q}_2}}{[i(\omega_n - \omega_m) - (\omega_{\mathbf{q}} - \omega_{\mathbf{q}_1})][i(\omega_n - \omega_m) - (\omega_{\mathbf{q}} + \omega_{\mathbf{q}_1})]} \right. \\ &\quad \left. + \frac{n_{-\mathbf{q}\mathbf{q}_2}^{ph(2)}\delta_{\mathbf{q}+\mathbf{q}_1+\mathbf{q}_2,\mathbf{q}_1} + n_{-\mathbf{q}-\mathbf{q}_1-\mathbf{q}_2,-\mathbf{q}}^{ph(1)}\delta_{-\mathbf{q}_1\mathbf{q}_2}}{[i(\omega_n - \omega_m) + (\omega_{\mathbf{q}} + \omega_{\mathbf{q}_1})][i(\omega_n - \omega_m) + (\omega_{\mathbf{q}} - \omega_{\mathbf{q}_1})]} \right], \end{aligned} \quad (4.15)$$

gdzie: $n_{\mathbf{k}\sigma}^e = \langle c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma} \rangle$, $n_{\mathbf{q}_1\mathbf{q}_2}^{ph(1)} = \langle b_{\mathbf{q}_1} b_{\mathbf{q}_2}^\dagger \rangle$, $n_{\mathbf{q}_1\mathbf{q}_2}^{ph(2)} = \langle b_{\mathbf{q}_1}^\dagger b_{\mathbf{q}_2} \rangle$.

Standardowa procedura samouzgodnienia, zaprezentowana w rozdziale 1, pozwala wyprowadzić uogólnione równania Eliashberga:

$$\begin{aligned} \varphi_{\mathbf{k}}(i\omega_n) &= \frac{1}{N\beta} \sum_{\mathbf{q},m} K_{\mathbf{k}\mathbf{q}}^{1a}(\omega_n, \omega_m) K_{\mathbf{q}}^a(\omega_n - \omega_m) \frac{\varphi_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}(i\omega_m)}{D_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}(i\omega_m)} \\ &+ \frac{1}{N^2\beta} \sum_{\mathbf{q},\mathbf{q}_1,\mathbf{q}_2,m} K_{\mathbf{k}\mathbf{q}\mathbf{q}_1\mathbf{q}_2}^{1b}(\omega_n) K_{\mathbf{q}\mathbf{q}_1\mathbf{q}_2}^b(\omega_n - \omega_m) \frac{\varphi_{\mathbf{k}-\mathbf{q}-\mathbf{q}_1}(i\omega_m)}{D_{\mathbf{k}-\mathbf{q}-\mathbf{q}_1}(i\omega_m)} \\ &+ \frac{1}{N^2\beta} \sum_{\mathbf{q},\mathbf{q}_1,\mathbf{q}_2,m} K_{\mathbf{k}\mathbf{q}\mathbf{q}_1\mathbf{q}_2}^{2b}(\omega_n) K_{\mathbf{q}\mathbf{q}_1\mathbf{q}_2}^b(\omega_n - \omega_m) \frac{\bar{\varphi}_{\mathbf{k}-\mathbf{q}-\mathbf{q}_1}(i\omega_m)}{D_{\mathbf{k}-\mathbf{q}-\mathbf{q}_1}(i\omega_m)}, \end{aligned} \quad (4.16)$$

$$\begin{aligned} \bar{\varphi}_{\mathbf{k}}(i\omega_n) &= \frac{1}{N\beta} \sum_{\mathbf{q},m} K_{\mathbf{k}\mathbf{q}}^{1a}(\omega_n, \omega_m) K_{\mathbf{q}}^a(\omega_n - \omega_m) \frac{\bar{\varphi}_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}(i\omega_m)}{D_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}(i\omega_m)} \\ &+ \frac{1}{N^2\beta} \sum_{\mathbf{q},\mathbf{q}_1,\mathbf{q}_2,m} K_{\mathbf{k}\mathbf{q}\mathbf{q}_1\mathbf{q}_2}^{1b}(\omega_n) K_{\mathbf{q}\mathbf{q}_1\mathbf{q}_2}^b(\omega_n - \omega_m) \frac{\bar{\varphi}_{\mathbf{k}-\mathbf{q}-\mathbf{q}_1}(i\omega_m)}{D_{\mathbf{k}-\mathbf{q}-\mathbf{q}_1}(i\omega_m)} \\ &- \frac{1}{N^2\beta} \sum_{\mathbf{q},\mathbf{q}_1,\mathbf{q}_2,m} K_{\mathbf{k}\mathbf{q}\mathbf{q}_1\mathbf{q}_2}^{2b}(\omega_n) K_{\mathbf{q}\mathbf{q}_1\mathbf{q}_2}^b(\omega_n - \omega_m) \frac{\varphi_{\mathbf{k}-\mathbf{q}-\mathbf{q}_1}(i\omega_m)}{D_{\mathbf{k}-\mathbf{q}-\mathbf{q}_1}(i\omega_m)}, \end{aligned} \quad (4.17)$$

$$\begin{aligned}
Z_{\mathbf{k}}(i\omega_n) = 1 &+ \frac{1}{N\beta} \sum_{\mathbf{q}} K_{\mathbf{kq}}^{1c}(\omega_n) - \frac{1}{N\beta} \sum_{\mathbf{q},m} \frac{\omega_m}{\omega_n} K_{\mathbf{kq}}^{1e}(\omega_n) K_{\mathbf{q}}^a(\omega_n - \omega_m) \frac{Z_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}(i\omega_m)}{D_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}(i\omega_m)} \\
&+ \frac{1}{N\beta} \sum_{\mathbf{q},m} K_{\mathbf{kq}}^{1f}(\omega_n) K_{\mathbf{q}}^a(\omega_n - \omega_m) \frac{\bar{\epsilon}_{\mathbf{k}-\mathbf{q}} + \chi_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}(i\omega_m)}{D_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}(i\omega_m)} \\
&- \frac{1}{N^2\beta} \sum_{\mathbf{q},\mathbf{q}_1,\mathbf{q}_2,m} \frac{\omega_m}{\omega_n} K_{\mathbf{kq}\mathbf{q}_1\mathbf{q}_2}^{1g}(\omega_n) K_{\mathbf{q}\mathbf{q}_1\mathbf{q}_2}^b(\omega_n - \omega_m) \frac{Z_{\mathbf{k}-\mathbf{q}-\mathbf{q}_1}(i\omega_m)}{D_{\mathbf{k}-\mathbf{q}-\mathbf{q}_1}(i\omega_m)} \\
&+ \frac{1}{N^2\beta} \sum_{\mathbf{q},\mathbf{q}_1,\mathbf{q}_2,m} K_{\mathbf{kq}\mathbf{q}_1\mathbf{q}_2}^{1h}(\omega_n) K_{\mathbf{q}\mathbf{q}_1\mathbf{q}_2}^b(\omega_n - \omega_m) \frac{\bar{\epsilon}_{\mathbf{k}-\mathbf{q}-\mathbf{q}_1} + \chi_{\mathbf{k}-\mathbf{q}-\mathbf{q}_1}(i\omega_m)}{D_{\mathbf{k}-\mathbf{q}-\mathbf{q}_1}(i\omega_m)}
\end{aligned} \quad (4.18)$$

oraz

$$\begin{aligned}
\chi_{\mathbf{k}}(i\omega_n) &= \frac{1}{N\beta} \sum_{\mathbf{q}} K_{\mathbf{kq}}^{1d}(\omega_n) + \frac{1}{N\beta} \sum_{\mathbf{q},m} K_{\mathbf{kq}}^{1e}(\omega_n) K_{\mathbf{q}}^a(\omega_n - \omega_m) \frac{\bar{\epsilon}_{\mathbf{k}-\mathbf{q}} + \chi_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}(i\omega_m)}{D_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}(i\omega_m)} \\
&+ \frac{1}{N\beta} \sum_{\mathbf{q},m} \omega_m \omega_n K_{\mathbf{kq}}^{1f}(\omega_n) K_{\mathbf{q}}^a(\omega_n - \omega_m) \frac{Z_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}(i\omega_m)}{D_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}(i\omega_m)} \\
&+ \frac{1}{N^2\beta} \sum_{\mathbf{q},\mathbf{q}_1,\mathbf{q}_2,m} K_{\mathbf{kq}\mathbf{q}_1\mathbf{q}_2}^{1g}(\omega_n) K_{\mathbf{q}\mathbf{q}_1\mathbf{q}_2}^b(\omega_n - \omega_m) \frac{\bar{\epsilon}_{\mathbf{k}-\mathbf{q}-\mathbf{q}_1} + \chi_{\mathbf{k}-\mathbf{q}-\mathbf{q}_1}(i\omega_m)}{D_{\mathbf{k}-\mathbf{q}-\mathbf{q}_1}(i\omega_m)} \\
&+ \frac{1}{N^2\beta} \sum_{\mathbf{q},\mathbf{q}_1,\mathbf{q}_2,m} \omega_m \omega_n K_{\mathbf{kq}\mathbf{q}_1\mathbf{q}_2}^{1h}(\omega_n) K_{\mathbf{q}\mathbf{q}_1\mathbf{q}_2}^b(\omega_n - \omega_m) \frac{Z_{\mathbf{k}-\mathbf{q}-\mathbf{q}_1}(i\omega_m)}{D_{\mathbf{k}-\mathbf{q}-\mathbf{q}_1}(i\omega_m)},
\end{aligned} \quad (4.19)$$

gdzie:

$$K_{\mathbf{q}}^a(\omega_n - \omega_m) = 2g_{\mathbf{q}}^2 \frac{\omega_{\mathbf{q}}}{(\omega_n - \omega_m)^2 + \omega_{\mathbf{q}}^2}, \quad (4.20)$$

$$\begin{aligned}
K_{\mathbf{q}\mathbf{q}_1\mathbf{q}_2}^b(\omega_n - \omega_m) &= -g_{\mathbf{q}}g_{-\mathbf{q}-\mathbf{q}_1-\mathbf{q}_2}g_{\mathbf{q}_1}g_{\mathbf{q}_2}B_{\mathbf{q}\mathbf{q}_1\mathbf{q}_2}(\omega_n - \omega_m) \\
&= -g_{\mathbf{q}}g_{-\mathbf{q}-\mathbf{q}_1-\mathbf{q}_2}g_{\mathbf{q}_1}g_{\mathbf{q}_2} \langle\langle \phi_{\mathbf{q}}\phi_{\mathbf{q}_1} | \phi_{-\mathbf{q}-\mathbf{q}_1-\mathbf{q}_2}\phi_{\mathbf{q}_2} \rangle\rangle_{i(\omega_n - \omega_m)},
\end{aligned} \quad (4.21)$$

$$K_{\mathbf{kq}}^{1a}(\omega_n, \omega_m) = \frac{(\omega_n - \omega_m)^2}{\omega_n^2 + \bar{\epsilon}_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}^2}, \quad (4.22)$$

$$K_{\mathbf{kq}\mathbf{q}_1\mathbf{q}_2}^{1b}(\omega_n) = \frac{\omega_n^2 + \bar{\epsilon}_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}\bar{\epsilon}_{\mathbf{k}-\mathbf{q}-\mathbf{q}_1-\mathbf{q}_2}}{(\omega_n^2 + \bar{\epsilon}_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}^2)(\omega_n^2 + \bar{\epsilon}_{\mathbf{k}-\mathbf{q}-\mathbf{q}_1-\mathbf{q}_2}^2)}, \quad (4.23)$$

$$K_{\mathbf{kq}\mathbf{q}_1\mathbf{q}_2}^{2b}(\omega_n) = \frac{\omega_n(\bar{\epsilon}_{\mathbf{k}-\mathbf{q}-\mathbf{q}_1-\mathbf{q}_2} - \bar{\epsilon}_{\mathbf{k}-\mathbf{q}})}{(\omega_n^2 + \bar{\epsilon}_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}^2)(\omega_n^2 + \bar{\epsilon}_{\mathbf{k}-\mathbf{q}-\mathbf{q}_1-\mathbf{q}_2}^2)}, \quad (4.24)$$

$$K_{\mathbf{kq}}^{1c}(\omega_n) = \frac{\beta g_{\mathbf{q}}^2 \omega_{\mathbf{q}}}{(\omega_n^2 + \bar{\varepsilon}_{\mathbf{k-q}}^2)^2} \times \left[\frac{\omega_n^2 + \bar{\varepsilon}_{\mathbf{k-q}}^2}{\omega_{\mathbf{q}}} \left(1 + n_{\mathbf{q}\mathbf{q}}^{ph(2)} + n_{-\mathbf{q}-\mathbf{q}}^{ph(2)} \right) \right. \\ \left. + 2\bar{\varepsilon}_{\mathbf{k-q}} (n_{\mathbf{k-q}\uparrow}^e + n_{-\mathbf{k+q}\downarrow}^e - 1) \right. \\ \left. - i \frac{\omega_n^2 - \bar{\varepsilon}_{\mathbf{k-q}}^2}{\omega_n} \left(n_{-\mathbf{q}-\mathbf{q}}^{ph(2)} - n_{\mathbf{q}\mathbf{q}}^{ph(2)} - n_{-\mathbf{k+q}\downarrow}^e + n_{\mathbf{k-q}\uparrow}^e \right) \right], \quad (4.25)$$

$$K_{\mathbf{kq}}^{1d}(\omega_n) = \frac{\beta g_{\mathbf{q}}^2 \omega_{\mathbf{q}}}{(\omega_n^2 + \bar{\varepsilon}_{\mathbf{k-q}}^2)^2} \times \left[-\frac{\bar{\varepsilon}_{\mathbf{k-q}} (\omega_n^2 + \bar{\varepsilon}_{\mathbf{k-q}}^2)}{\omega_{\mathbf{q}}} \left(1 + n_{\mathbf{q}\mathbf{q}}^{ph(2)} + n_{-\mathbf{q}-\mathbf{q}}^{ph(2)} \right) \right. \\ \left. + (\omega_n^2 - \bar{\varepsilon}_{\mathbf{k-q}}^2) (n_{\mathbf{k-q}\uparrow}^e + n_{-\mathbf{k+q}\downarrow}^e - 1) \right. \\ \left. + 2i\omega_n \bar{\varepsilon}_{\mathbf{k-q}} \left(n_{\mathbf{q}\mathbf{q}}^{ph(2)} - n_{-\mathbf{q}-\mathbf{q}}^{ph(2)} - n_{\mathbf{k-q}\uparrow}^e + n_{-\mathbf{k+q}\downarrow}^e \right) \right], \quad (4.26)$$

$$K_{\mathbf{kq}}^{1e}(\omega_n) = \frac{\omega_{\mathbf{q}}^2 (\omega_n^2 - \bar{\varepsilon}_{\mathbf{k-q}}^2)}{(\omega_n^2 + \bar{\varepsilon}_{\mathbf{k-q}}^2)^2}, \quad (4.27)$$

$$K_{\mathbf{kq}}^{1f}(\omega_n) = \frac{2\omega_{\mathbf{q}}^2 \bar{\varepsilon}_{\mathbf{k-q}}}{(\omega_n^2 + \bar{\varepsilon}_{\mathbf{k-q}}^2)^2}, \quad (4.28)$$

$$K_{\mathbf{kq}\mathbf{q}_1\mathbf{q}_2}^{1g}(\omega_n) = \frac{\omega_n^2 - \bar{\varepsilon}_{\mathbf{k-q}} \bar{\varepsilon}_{\mathbf{k-q}-\mathbf{q}_1-\mathbf{q}_2}}{(\omega_n^2 + \bar{\varepsilon}_{\mathbf{k-q}}^2)(\omega_n^2 + \bar{\varepsilon}_{\mathbf{k-q}-\mathbf{q}_1-\mathbf{q}_2}^2)}, \quad (4.29)$$

$$K_{\mathbf{kq}\mathbf{q}_1\mathbf{q}_2}^{1h}(\omega_n) = \frac{\bar{\varepsilon}_{\mathbf{k-q}} + \bar{\varepsilon}_{\mathbf{k-q}-\mathbf{q}_1-\mathbf{q}_2}}{(\omega_n^2 + \bar{\varepsilon}_{\mathbf{k-q}}^2)(\omega_n^2 + \bar{\varepsilon}_{\mathbf{k-q}-\mathbf{q}_1-\mathbf{q}_2}^2)}. \quad (4.30)$$

Wzór (4.20) to jądro parujące oddziaływania elektron-fonon w II rzędzie ($g_{\mathbf{k},\mathbf{k+q}}^2$), formuła (4.21) jest jądrem parującym dla oddziaływania elektron-fonon w IV rzędzie ($g_{\mathbf{k},\mathbf{k+q}}^4$). Powyższy układ równań, podobnie jak pełne równania Eliashberga, należy uzupełnić o równanie na potencjał chemiczny (μ):

$$\langle n \rangle = 1 - \frac{2}{\beta} \sum_{\mathbf{k},m} \frac{\bar{\varepsilon}_{\mathbf{k}} + \chi_{\mathbf{k}}(i\omega_m)}{D_{\mathbf{k}}(i\omega_m)}. \quad (4.31)$$

Przedstawione równania są samouzgodnione zarówno po wektorze falowym jak i po częstotliwościach Matsubary. Równania te umożliwią analizę stanu nadprzewodzącego z uwzględnieniem efektów nieadiabatycznych pochodzących od najniższego rzędu poprawek wierzchołkowych oddziaływania elektron-fonon. Poziom skomplikowania przedstawionych równań jest jeszcze większy w porównaniu z pełnym modelem analizowanym w rozdziale 3, co może powodować kłopoty z jego rozwiązaniem. Rozwiązanie tych równań na sieci kwadratowej oraz sprowadzenie ich postaci do modelu umożliwiającego opis układów objętościowych jest celem przyszłych badań, już po obronie pracy doktorskiej.

Jednak już teraz w wyniku analizy struktury zaprezentowanych równań można dostrzec ciekawy fakt, mianowicie oprócz dodatkowych członów pochodzących od poprawek wierzchołkowych najniższego rzędu ($g_{\mathbf{k},\mathbf{k}+\mathbf{q}}^4$), w członach standardowych (rzędu $g_{\mathbf{k},\mathbf{k}+\mathbf{q}}^2$) występuje modyfikacja, spowodowana nieuwzględnieniem twierdzenia Migdala-Eliashberga. Modyfikacja ta może mieć istotny wpływ na właściwości stanu nadprzewodzącego badanych układów fizycznych w ramach powyższego modelu.

4.3 Znaczenie poprawek wierzchołkowych rzędów wyższych niż g^4

Analizie dotyczącej efektów nieadiabaticznych pochodzących od poprawek wierzchołkowych najniższego rzędu, przedstawionej w rozdziale, towarzyszy następujące pytanie: *Jakie znaczenie mają poprawki jeszcze wyższego rzędu?* Okazuje się, że nie można udzielić ścisłej odpowiedzi na to pytanie, gdyż wymagało by to samouzgodnionego rozwiązania równań Eliashberga z uwzględnieniem poprawek wierzchołkowych wszystkich rzędów, co jest oczywiście zadaniem niewykonalnym. Można jednak podać przekonujące argumenty, które wspierają zaprezentowane przeze mnie rezultaty.

1. Po pierwsze należy zauważyć, że bardzo wysoka wartość stosunku $\lambda\omega_D/\varepsilon_F$ wcale nie oznacza, że poprawki wyższego rzędu są równe, a nawet bardziej istotne niż poprawki rzędu najniższego. Jest tak dlatego, że poprawki wierzchołkowe renormalizują amplitudę funkcji sprzężenia elektron-fonon g w następujący sposób [50]:

$$g \rightarrow g \left[1 + \sum_{j=1}^{+\infty} (\lambda\omega_D/\varepsilon_F)^j p_j(\mathbf{q},\omega) \right], \quad (4.32)$$

gdzie funkcje $p_j(\mathbf{q},\omega)$ charakteryzują zależność poprawek wierzchołkowych od pędu (\mathbf{q}) i częstości (ω) fononu. Oznacza to, że ważna jest nie tylko wartość stosunku $\lambda\omega_D/\varepsilon_F$, ale również wartości wszystkich funkcji $p_j(\mathbf{q},\omega)$.

2. Znaczenie i wartość zaprezentowanych w tym rozdziale wyników dla Li-hBN można głębiej zrozumieć analizując stan normalny w ramach przyjętego modelu LOVC. W tym przypadku, energia własna $M(i\omega_n)$ zależy jedynie od czynnika renormalizującego funkcję falową, gdyż dla temperatury równej lub wyższej od temperatury krytycznej parametr porządku znika. Otrzymane przeze mnie wartości czynnika renormalizującego najłatwiej można poddać analizie biorąc pod uwagę wzór (4.9), który należy zapisać w postaci:

$$Z_{n=1}^{\text{LOVC}} = 1 + \lambda - \gamma\lambda^2, \quad (4.33)$$

gdzie wprowadziłam oznaczenie pomocnicze: $\gamma = \left(\frac{\pi}{4}\omega_D + \frac{\pi^2}{2}k_B T_C \right) / \varepsilon_F$. Dla rozpatrywanych w rozdziale wartości pseudopotencjału kulombowskiego parametr γ zawiera się w przedziale od 0,323 do 0,331. Nie jest on więc na tyle wysoki by dla związku Li-hBN ob-

niżyć wartość $Z_{n=1}^{\text{LOVC}}$ poniżej jedynki, co fizycznie oznaczałoby utratę stabilności badanego układu fizycznego [23].

W odniesieniu do wyników literaturowych bazujących na modelach uwzględniających poprawki wierzchołkowe w najniższym rzędzie [24, 51, 221, 222], znak wyznaczonego przez mnie parametru γ jest poprawny. Oznacza to, że statyczny wkład poprawek wierzchołkowych do energii własnej stanu normalnego został obliczony jakościowo w sposób odpowiedni. Ze względu na fakt, że wzór (4.9) dobrze odtwarza wyniki numeryczne (rysunek 4.5) to samo można również powiedzieć o rezultatach samuzgodnionych. Jakkolwiek, wartości parametru γ dla analizowanych w pracy [221] modeli mogą się wyraźnie różnić między sobą, co jest związane z dodatkowymi przybliżeniami (między innymi ze sposobem przejścia do granicy izotropowej). Wynik uzyskany dla Li-hBN jest porównywalny z oszacowaniami bazującymi na rezultatach zawartych pracach [51, 221], gdzie parametr γ wynosi odpowiednio 0,317. Jest jednak wyraźnie niższy od wartości 0,547, 0,685 oraz 1,07, które można uzyskać na podstawie prac [24, 221, 222]. Z drugiej jednak strony, wyznaczona przez mnie wartość parametru γ znacznie przekracza wartość $\gamma_W = 0,034$ [223], którą otrzymano bazując na tożsamości Warda [221, 224, 225]. Należy zwrócić uwagę, że tożsamości typu Warda wynikają z zachowania całkowitego ładunku i całkowitego spinu fermionów w wyniku czego otrzymuje się dokładny związek między energią własną, a poprawkami wierzchołkowymi. Niemniej jednak tożsamość Warda rozpatrywana w kontekście stanu nadprzewodzącego jest równaniem dla dwóch funkcji (skalarnej i wektorowej) i w konsekwencji możliwe jest uzyskanie wielu rozwiązań. Stąd, opierając się na wynikach zaprezentowanych w pracach [221, 226, 227, 228] można również otrzymać kontrowersyjną wartość $\gamma = -0,9$.

Podsumowując, model LOVC przewiduje stosunkowo mały spadek wartości czynnika renormalizującego funkcję falową w stosunku do innych podejść bazujących na najniższym rzędzie poprawek wierzchołkowych. Wynik ten zmniejsza ryzyko utraty stabilności badanego układu fizycznego w wyniku uwzględnienia poprawek wyższego rzędu. Oszacowane przez nas wartości parametru γ są bardzo bliskie wartości bazującej na wynikach zawartych w pracach [51, 221] oraz znajdują się stosunkowo blisko wartości γ_W , przy czym należy pamiętać o zastrzeżeniach wysuwanych w stosunku do metody bazującej na tożsamości Warda.

3. Dużo trudniej jest przedyskutować, a tym bardziej uzasadnić uzyskane wyniki w obszarze stanu nadprzewodzącego, gdzie wymagane jest przeprowadzenie samouzgodnionych rachunków dla Z_n oraz φ_n . Stąd, omówię tylko wpływ na przewidywania wkładów pochodzących od poprawek wierzchołkowych rzędu g^6 (co odpowiada λ^3). Ze względu na bardzo skomplikowaną postać rozpatrywanych wkładów rozważania przeprowadzę jedynie dla temperatury krytycznej. Podejście to pozwala zlinearyzować uogólnione równania Eliashberga [110], co bardzo upraszcza analizę numeryczną zagadnienia [69]. Wkłady rzędu g^6 do równań Eliashberga zostały wyznaczone w ramach formalizmu termodynamicznych funkcji Greena [67]. Należy pamiętać, że klasyczne przybliżenie Migdala-Eliashberga bazuje na zastąpieniu mieszananej funkcji Greena $F_{\mathbf{k},\mathbf{q},\mathbf{q}'}(i\omega_n) = \left\langle \left\langle \Psi_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}\phi_{\mathbf{q}} | \Psi_{\mathbf{k}+\mathbf{q}'}^\dagger\phi_{\mathbf{q}'} \right\rangle \right\rangle_{i\omega_n}$ iloczynem elektronowej funkcji $G_{\mathbf{k}}(i\omega_n)$ uwzględniającej efekty oddziaływania elektron-fonon oraz propagatora fononowego dla nieoddziałujących fononów $\left\langle \left\langle \phi_{\mathbf{q}} | \phi_{\mathbf{q}'} \right\rangle \right\rangle_{i\omega_m}$. W moich rachunkach rozszerzyłam

ten krok. W szczególności, ściśle wyznaczyłam równanie ruchu dla $F_{\mathbf{k},\mathbf{q},\mathbf{q}'}(i\omega_n)$, a następnie powtórzyłam procedurę dla wszystkich nowych nieznanymi funkcji. Ostatecznie bazując na twierdzeniu Wicka [68] domknęłam otrzymany układ równań. Ogólną postać wkładu rzędu g^6 do pierwszego równania Eliashberga można zapisać w następujący sposób:

$$\begin{aligned} & \frac{(k_B T)^2}{N^3} \sum_{\mathbf{q}, \mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \mathbf{q}_3} \sum_{m, m'} K_{\mathbf{q}_3}^a(\omega_m - \omega_{m'}) K_{\mathbf{q}\mathbf{q}_1\mathbf{q}_2}^b(\omega_n - \omega_m) \\ & \times K_{\mathbf{k}-\mathbf{q}-\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_3}^c(\omega_m, \omega_{m'}) K_{\mathbf{k}\mathbf{q}\mathbf{q}_1\mathbf{q}_2}^d(\omega_n) \frac{\varphi_{\mathbf{k}-\mathbf{q}-\mathbf{q}_1-\mathbf{q}_3}(i\omega_{m'})}{D_{\mathbf{k}-\mathbf{q}-\mathbf{q}_1}(\omega_m) D_{\mathbf{k}-\mathbf{q}-\mathbf{q}_1-\mathbf{q}_3}(\omega_{m'})}. \end{aligned} \quad (4.34)$$

W przypadku równania dla czynnika renormalizującego funkcję falową otrzymałam:

$$\begin{aligned} & \frac{(k_B T)^2}{N^3} \sum_{\mathbf{q}, \mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \mathbf{q}_3} \sum_m \frac{\omega_m}{\omega_n} K_{\mathbf{q}\mathbf{q}_1\mathbf{q}_2}^b(\omega_n - \omega_m) K_{\mathbf{k}\mathbf{q}\mathbf{q}_1\mathbf{q}_2}^e(\omega_n) \\ & \times \left[K_{\mathbf{k}-\mathbf{q}-\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_3}^f(\omega_m) + \sum_{m'} \frac{\omega_{m'}}{\omega_m} K_{\mathbf{q}_3}^a(\omega_m - \omega_{m'}) K_{\mathbf{k}-\mathbf{q}-\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_3}^g(\omega_m) \right] \\ & \times \frac{Z_{\mathbf{k}-\mathbf{q}-\mathbf{q}_1-\mathbf{q}_3}(i\omega_{m'})}{D_{\mathbf{k}-\mathbf{q}-\mathbf{q}_1}(\omega_m) D_{\mathbf{k}-\mathbf{q}-\mathbf{q}_1-\mathbf{q}_3}(\omega_{m'})}. \end{aligned} \quad (4.35)$$

Jawne wyrażenia na jądra całkowe podaję poniżej:

$$K_{\mathbf{k}\mathbf{q}}^c(\omega_n, \omega_m) = \frac{(\omega_n - \omega_m)^2}{\omega_n^2 + \varepsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}^2}, \quad (4.36)$$

$$K_{\mathbf{k}\mathbf{q}\mathbf{q}_1\mathbf{q}_2}^d(\omega_n) = \frac{-\omega_n^2 - \varepsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{q}} \varepsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{q}-\mathbf{q}_1-\mathbf{q}_2}}{(\omega_n^2 + \varepsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}^2)(\omega_n^2 + \varepsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{q}-\mathbf{q}_1-\mathbf{q}_2}^2)}, \quad (4.37)$$

$$K_{\mathbf{k}\mathbf{q}\mathbf{q}_1\mathbf{q}_2}^e(\omega_n) = \frac{\omega_n^2 - \varepsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{q}} \varepsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{q}-\mathbf{q}_1-\mathbf{q}_2}}{(\omega_n^2 + \varepsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}^2)(\omega_n^2 + \varepsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{q}-\mathbf{q}_1-\mathbf{q}_2}^2)}, \quad (4.38)$$

$$K_{\mathbf{k}\mathbf{q}}^f(\omega_n) = \frac{g_{\mathbf{q}}^2}{k_B T (\omega_n^2 + \varepsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}^2)^2} \left[(\omega_n^2 + \varepsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}^2) (1 + 2n_{\mathbf{q}}^{ph}) + 2\varepsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{q}} \omega_{\mathbf{q}} (2n_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}^e - 1) \right], \quad (4.39)$$

$$K_{\mathbf{k}\mathbf{q}}^g(\omega_n) = \frac{\omega_{\mathbf{q}}^2 (\omega_n^2 - \varepsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}^2)}{(\omega_n^2 + \varepsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}^2)^2}. \quad (4.40)$$

Nowe symbole występujące w (4.35)-(4.39) mają następujące znaczenie: $n_{\mathbf{k}}^e$ oznacza funkcję Fermiego-Diraca, a $n_{\mathbf{q}}^{ph}$ funkcję Bosego-Einsteina. Izotropową postać wkładów rzędu λ^3 ((4.34) oraz (4.35)) uzyskałam zamieniając sumowanie po wektorach falowych na całkowanie po energiach ze stałą elektronową gęstością stanów. Ze względu na sumy wielokrotne po wektorach falowych niektóre całki można obliczyć jedynie numerycznie. Nie podaję jawnych

wyrażeń izotropowych, gdyż są bardzo obszerne w zapisie. Obliczenia numeryczne przeprowadziłam dla wszystkich rozpatrywanych wartości pseudopotencjału kulombowskiego w związku Li-hBN. Dla $\mu^* \in \{0,1; 0,14; 0,2\}$ otrzymałam obniżenie wartości temperatury krytycznej T_C^{LOVC} odpowiednio o 6,2%, 5,4% oraz 4,7%. Oznacza to, że poprawki wierzchołkowe rzędu λ^3 nie zmieniają istotnie wyznaczonych w najniższym rzędzie wartości temperatury krytycznej. Oczywiście kwestią otwartą pozostaje znaczenie wkładów do równań Eliashberga jeszcze wyższego rzędu. Niemniej jednak moim zdaniem przedstawiona powyżej analiza wyraźnie sugeruje, że wartość temperatury krytycznej w związku Li-hBN będzie niższa niż T_C^{ME} .

Podsumowanie

Standardowy (izotropowy) schemat Eliashberga [4] (uogólnienie teorii BCS [2, 3]) jest najczęściej stosowanym formalizmem do badania właściwości termodynamicznych stanu nadprzewodzącego w materiałach, w których efekty silno-sprężeniowe i retardacyjne są znaczne. Okazuje się jednak, że nie wszystkie takie układy dają się opisać izotropową teorią Eliashberga [14, 15, 25, 48, 41, 49, 50, 51, 52]. Powodem tego są zbyt duże przybliżenia pełnej teorii Eliashberga prowadzące do jej uproszczonej, izotropowej wersji.

W związku z powyższym, celem rozprawy doktorskiej była możliwie jak najdokładniejsza analiza stanu nadprzewodzącego dla niestandardowych układów takich jak sieć kwadratowa oraz układ Li-hBN. W pierwszym kroku zaprezentowałam możliwości podejścia izotropowego dla trzech wybranych nadprzewodników, takich jak: BaGe₃, Cr₃RhN oraz HfH₂. Wybór układów podyktowany był ich naturalną różnorodnością.

Pierwszym materiałem jaki wzięłam pod uwagę był związek BaGe₃ [5, 6]. W pracy doktorskiej rozważyłam trzy struktury krystaliczne tego materiału (*P6₃/mmc*, *Amm2* oraz *I4/mmm*), termodynamicznie stabilne w warunkach normalnego ciśnienia atmosferycznego. Indukuje się w nich stan nadprzewodzący o temperaturach krytycznych 4,0 K dla struktury *P6₃/mmc*, 4,5 K dla *Amm2* oraz 5,5 K dla *I4/mmm*. Oddziaływanie elektron-fonon w BaGe₃ charakteryzowane jest pośrednią wartością stałej sprzężenia elektron-fonon: $\lambda = 0,73$ dla struktury *P6₃/mmc* oraz $\lambda = 0,86$ dla *Amm2* i *I4/mmm* [5]. Ponadto przyjąłam wartość pseudopotencjału kulombowskiego $\mu^* = 0,122$, która została wyznaczona na podstawie eksperymentu wykonanego dla struktury *P6₃/mmc* [84]. Przy pomocy analizy numerycznej wyznaczyłam funkcje termodynamiczne stanu nadprzewodzącego, które pozwoliły na określenie bezwymiarowych parametrów: $R_\Delta=3,68$, $R_C = 1,55$ i $R_H = 0,168$ dla struktury *P6₃/mmc*, $R_\Delta=3,8$, $R_C = 1,71$ i $R_H = 0,16$ dla *Amm2* oraz $R_\Delta=3,8$, $R_C = 1,75$ i $R_H = 0,158$ dla struktury *I4/mmm*. Uzyskane rezultaty różnią się nieznacznie od przewidywań teorii BCS, ze względu na nieznaczne efekty retardacyjne i silno-sprężeniowe. Świadczą o tym wartości parametru $r = k_B T_C / \omega_{\text{fn}}$, które dla rozważanych struktur związku BaGe₃ są mniejsze od 0,05.

Następnie zbadalam stan nadprzewodzący w związku Cr₃RhN [9, 10, 11], który posiada strukturę antyperowskitu oraz charakteryzuje się stosunkowo wysoką temperaturą krytyczną (21,55 K-14,24 K dla $\mu^* = 0,1 - 0,3$). Uzyskane wartości temperatury krytycznej, z fizycznego punktu widzenia oznaczają, że nawet w przypadku znacznych deparujących korelacji elektronowych T_C jest stosunkowo wysokie. Materiał ten charakteryzuje się silnym oddziaływaniem elektron-fonon, o czym świadczy wartość stałej sprzężenia elektron-fonon $\lambda \sim 1$ [9, 10]. Otrzymana krzywa parametru porządku istotnie odbiega od krzywej teorii BCS. Ponadto stosunek

masy efektywnej elektronu do jego masy pasmowej wynosi około 2. Związane to jest ze znacznymi efektami retardacyjnymi oraz silno-sprężeniowymi występującymi w związku Cr_3RhN . Efekty te istotnie wpływają też na funkcje termodynamiczne stanu nadprzewodzącego, takie jak: termodynamiczne pole krytyczne oraz ciepło właściwe stanu nadprzewodzącego, co dodatkowo uzasadnia użycie w analizie schematu Eliashberga. Różnice w przewidywaniach teorii Eliashberga i modelu BCS uwiadcniają wartości bezwymiarowych stosunków: R_Δ , R_C oraz R_H . W teorii BCS wartości tych stosunków są zawsze stałe i równe: $R_\Delta^{\text{BCS}} = 3,53$, $R_C^{\text{BCS}} = 1,43$ oraz $R_H^{\text{BCS}} = 0,168$. W ramach izotropowego formalizmu Eliashberga dla związku Cr_3RhN uzyskałam: $R_\Delta \in \{4,06; 3,94; 3,86\}$, $R_C \in \{2,13; 1,89; 1,82\}$ i $R_H \in \{0,147; 0,156; 0,158\}$, odpowiednio dla $\mu^* \in \{0,1; 0,2; 0,3\}$.

Ostatnim układem fizycznym jaki zbadałam w ramach standardowego formalizmu Eliashberga był wodorek hafnu (HfH_2) [7, 8]. Przy normalnym ciśnieniu nadprzewodnik ten posiada strukturę krystaliczną tetragonalną $I4/mmm$. Pod działaniem ciśnienia o wartości 200 GPa, HfH_2 krystalizuje w prostej ortogonalnej strukturze $Cmma$. Zwiększając ciśnienie do 300 GPa obserwuje się jednoskośną strukturę typu $P2_1/m$ [7]. W pracy przeanalizowałam właściwości termodynamiczne dwóch wysokociśnieniowych struktur HfH_2 : $Cmma$ oraz $P2_1/m$, w których stan nadprzewodzący charakteryzowany jest pośrednią wartością sprzężenia elektron-fonon ($\lambda = 0,871$) [7]. Otrzymałam niezbyt wysokie wartości temperatur krytycznych (jak na nadprzewodnik zawierający wodór): 8 K dla $Cmma$ oraz 13 K dla $P2_1/m$. Przyjęłam pseudopotencjał kulombowski $\mu^* = 0,1$. Uzyskane rezultaty wynikają z pośredniej wartości sprzężenia elektron-fonon. Dodatkowo wykazałam, że nieznaczące efekty retardacyjne oraz silno-sprężeniowe nie powodują istotnych odstępstw parametrów termodynamicznych od wartości przewidywanych przez teorię BCS ($r \in \{0,03; 0,06\}$, odpowiednio dla struktury $Cmma$ oraz $P2_1/m$). Zważając na otrzymane wyniki można jednak stwierdzić, że struktura $P2_1/m$ wykazuje lepsze właściwości nadprzewodzące w porównaniu ze strukturą $Cmma$.

W kolejnym etapie badań, zaprezentowanym w rozdziale 2, wykonałam pierwszy krok w kierunku wyjścia poza standardowy schemat Eliashberga. Wzięłam pod uwagę równania Eliashberga, które uwzględniają samouzgodnienie po wektorze falowym \mathbf{k} . W konsekwencji wyprowadziłam równania Eliashberga zależne od zmiennej, która jest ignorowana w standardowym schemacie Eliashberga [19]. Fizycznie zmienna ta opisuje pęd elektronu. Analiza stanu nadprzewodzącego na dwuwymiarowej sieci kwadratowej w ramach pędowych równań Eliashberga wykazała, że liniowe oddziaływanie elektron-fonon o stałej wartości funkcji sprzężenia $g \in \{0,5; 1; 1,5\}$ t nie jest w stanie wyindukować stanu nadprzewodzącego. Fizycznie, jest to spowodowane zbyt wysoką wartością masy efektywnej elektronu. Otrzymane wyniki nie oznaczają, że badając stan nadprzewodzący w układach dwuwymiarowych lub kwazi-dwuwymiarowych oddziaływanie elektron-fonon można pominąć. Należy je jednak rozważać razem z innymi typami oddziaływań, na przykład z oddziaływaniem elektron-elektron [153]. Sytuacja taka może prowadzić do różnych stałych sprzężenia w kanale diagonalnym i niediagonalnym energii własnej. W ramach analizy pokazałam, że jawna zależność parametru niezbalansowania od przyjętej liczby cząstek na węzle sieci może prowadzić do nieklasycznego diagramu fazowego $\Delta - \langle n \rangle$. Konsekwencją tego może być silnie nieklasyczna termodynamika całego układu fizycznego. Dodatkowo zwróciłam uwagę, że funkcje $\Delta_{\mathbf{k}}$, $Z_{\mathbf{k}}$ oraz $\chi_{\mathbf{k}}$ charakteryzują się istotną niejednorodnością na przestrzeni pędu. Jest to szczególnie ważny wynik, ponieważ fakt ten jest często pomijany w rozważaniach nad stanem nadprzewodzącym

indukowanym przez oddziaływanie elektron-fonon. W końcowym etapie analizy wykazałam, że zależność parametru porządku od temperatury w niezbalansowanym stanie nadprzewodzącym może drastycznie odbiegać od przewidywań teorii BCS. Efekt ten prowadzi do wartości parametru R_Δ , wynoszących 4,23 dla $\langle n \rangle = 0,9$ oraz 4,83 dla $\langle n \rangle = 0,5$.

W rozdziale 3, wzięłam pod uwagę pełny model Eliashberga zależny od dwóch zmiennych, czyli od energii i pędu elektronu [20]. Szczegółowe wyprowadzenie tego formalizmu opisałam na początku rozprawy doktorskiej, w rozdziale 1. Podałam analizie stan nadprzewodzący na dwuwymiarowej sieci kwadratowej uwzględniając do połowy wypełnione pasmo elektronowe ($\langle n \rangle = 1$). Dodatkowo uwzględniłam zależność funkcji sprzężenia elektron-fonon od pędu fononowego. Wykazałam, że w analizowanym układzie fizycznym nie może się tworzyć zbalansowany stan nadprzewodzący. Liniowe oddziaływanie elektron-fonon może natomiast indukować niezbalansowany stan nadprzewodzący, w przypadku gdy parametr niezbalansowania przyjmie wartość mniejszą niż 0,42. Wartość ta jest istotnie niższa niż graniczny parametr niezbalansowania oszacowany w granicy statycznej ($\gamma_C = 0,93$). Fizycznie oznacza to, że efekty dynamiczne w analizowanym przypadku są istotne. Ponadto wykazałam, że wraz ze wzrostem parametru niezbalansowania temperatura krytyczna stanu nadprzewodzącego spada. Przyczyną tego jest wysoki wzrost masy efektywnej elektronu (jeszcze wyższy niż w przypadku statycznym). Przeprowadzona analiza numeryczna pokazała, że niezbalansowany stan nadprzewodzący opisywany jest parametrami termodynamicznymi, których wartości znacznie odbiegają od wartości przewidywanych przez teorię BCS. W ramach pełnych równań Eliashberga otrzymałam: $R_\Delta = \{3,37; 3,13; 3; 2,92\}$, $R_C = \{2,4; 1,89; 1,28; 0,89\}$ oraz $R_H = \{0,227; 0,283; 0,413; 0,595\}$ dla $\gamma \in \{0; 0,12; 0,24; 0,31\}$ γ_C .

W ostatnim etapie badań, zaprezentowanym w rozdziale 4, przeanalizowałam efekty nieadiabatyczne, które są uwzględniane w formalizmie Eliashberga poprzez wzięcie pod uwagę poprawek wierzchołkowych oddziaływania elektron-fonon w najniższym rzędzie. Skorzystałam przy tym z dostępnych już w literaturze nieadiabatycznych, izotropowych równań Eliashberga, wprowadzonych przez Freericka *i in.* [42]. Rozważania dotyczyły nieadiabatycznego stanu nadprzewodzącego indukowanego przez oddziaływanie elektron-fonon w związku Li-hBN [41], który charakteryzuje się rzadko spotykaną, bardzo wysoką wartością stosunku $\lambda\omega_D/\varepsilon_F = 0,46$. Tak wysoka wartość stosunku $\lambda\omega_D/\varepsilon_F$ związana jest z kwazi-dwuwymiarowością rozpartywanego materiału. Analiza stanu nadprzewodzącego w tym układzie pokazała, że efekty nieadiabatyczne wynikające z uwzględnienia poprawek wierzchołkowych do oddziaływania elektron-fonon znacznie zaniżają wartość temperatury krytycznej ($T_C^{\text{LOVC}} \in \{19,1; 15,5; 11,8\}$ K), w stosunku do wyników otrzymanych w ramach standardowego schematu Migdala-Eliashberga: $T_C^{\text{ME}} \in \{31,9; 26,9; 21\}$ K dla $\mu^* \in \{0,1; 0,14; 0,2\}$. Oznacza to, że temperatura krytyczna nie przekroczy 20 K [41]. Może to z pewnością ograniczyć przyszłe technologiczne zastosowania rozważanego związku. Wykorzystywany model uwzględnia efekty nieadiabatyczne, retardacyjne oraz silno-sprężeniowe, co w konsekwencji prowadzi do zauważalnych różnic w przebiegach parametru porządku od temperatury w ramach modelu (LOVC) oraz teorii BCS. Dobrą miarą tego efektu jest wartość stosunku R_Δ . Dla związku Li-hBN otrzymałam: $R_\Delta^{\text{LOVC}} \in \{4,6; 4,29; 3,99\}$ oraz $R_\Delta^{\text{ME}} \in \{4,12; 4,04; 3,39\}$ dla $\mu^* \in \{0,1; 0,14; 0,2\}$. W tym miejscu można zaobserwować ciekawy efekt, mianowicie wraz ze wzrostem znaczenia deprujących korelacji elektronowych wpływ efektów nieadiabatycznych na wartość stosunku R_Δ maleje, przez co dla $\mu^* = 0,2$, wielkość R_Δ^{LOVC} różni się tylko nieznacznie

od R_{Δ}^{ME} .

Ponadto w drugiej części rozdziału 4 zaprezentowałam pełne równania Eliashberga wyprowadzone z uwzględnieniem poprawek wierzchołkowych oddziaływania elektron-fonon w najniższym rzędzie. Procedurę wyprowadzania zachowałam taką samą jak w przypadku pełnych równań przedstawionych w pierwszej części rozdziału 1. Analiza struktury wyprowadzonych równań pokazuje, że uwzględnienie efektów nieadiabaticznych w modelu Eliashberga powoduje nie tylko powstanie dodatkowych członów w równaniach (odpowiednich dla poprawek wierzchołkowych rzędu g^4), ale również przyczynia się do modyfikacji standardowych członów. Analiza numeryczna zaprezentowanego modelu jest na tyle skomplikowana, że badania w tym kierunku postanowiłam poprowadzić już poza ramami rozprawy doktorskiej.

Ostatnia część rozdziału 4 zawiera rozważania dotyczące poprawek wierzchołkowych do oddziaływania elektron-fonon wyższych rzędów. Analizę tą wykonałam na podstawie przebadanego już układu Li-hBN. Zaprezentowana analiza oraz rozważania doprowadziły mnie do wniosku, że w nadprzewodniku Li-hBN efekty nieadiabaticzne pochodzące od poprawek wierzchołkowych oddziaływania elektron-fonon wyższych rzędów nie będą powodowały dużego spadku temperatury krytycznej. Obliczenia numeryczne dla kolejnego rzędu poprawek wierzchołkowych wykazały, że dla wszystkich rozpatrywanych wartości pseudopotencjału kulombowskiego $\mu^* \in \{0,1; 0,14; 0,2\}$ temperatura krytyczna obniżyła się odpowiednio o 6,2%, 5,4% oraz 4,7% w stosunku do wyników otrzymanych dla poprawek wierzchołkowych najniższego rzędu. Oznacza to, że poprawki wierzchołkowe kolejnego rzędu nie zmieniają istotnie wyznaczonych w najniższym rzędzie wartości temperatury krytycznej.

Bibliografia

- [1] H.K. Onnes. The resistance of pure mercury at helium temperatures. *Communications Physical Laboratory of the University of Leiden*, 12:120, 1911.
- [2] J. Bardeen, L. N. Cooper, J. R. Schrieffer. Microscopic theory of superconductivity. *Physical Review*, 106:162, 1957.
- [3] J. Bardeen, L. N. Cooper, J. R. Schrieffer. Theory of superconductivity. *Physical Review*, 108:1175, 1957.
- [4] G. M. Eliashberg. Interactions between electrons and lattice vibrations in a superconductor. *Soviet Physics JETP*, 11:696, 1960.
- [5] E. Zurek, Y. Yao. Theoretical predictions of novel superconducting phases of BaGe₃ stable at atmospheric and high pressures. *Inorganic Chemistry*, 54:2875, 2015.
- [6] K. A. Szewczyk, E. A. Drzazga-Szczeńniak, M. W. Jasrosik, K. M. Szczeńniak, S. M. Binek. The characteristic of the *s*-wave symmetry superconducting state in BaGe₃ compound. *Symmetry*, 11:977, 2019.
- [7] Y. Liu, X. Huang, D. Duan, F. Tian, H. Liu, D. Li, Z. Zhao, X. Sha, H. Yu, H. Zhang, B. Liu, T. Cui. First-principles study on the structural and electronic properties of metallic HfH₂ under pressure. *Scientific Reports*, 5:11381, 2015.
- [8] A. M. Duda, K. A. Szewczyk, M. W. Jarosik, K. M. Szczeńniak, M. A. Sowińska, D. Szczeńniak. Characterization of the superconducting state in hafnium hydride under high pressure. *Physica B: Condensed Matter*, 536:275, 2018.
- [9] B. Wiendlocha, J. Tobola, S. Kaprzyk, D. Fruchart. Electronic structure, superconductivity and magnetism study of Cr₃GaN and Cr₃RhN. *Journal of Alloys and Compounds*, 442:289, 2007.
- [10] H. M. Tütüncü, G. P. Srivastava. Phonons and superconductivity in the cubic perovskite Cr₃RhN. *Journal of Applied Physics*, 112:093914, 2012.
- [11] K. M. Szczeńniak, R. Szczeńniak, D. Szczeńniak, K. A. Szewczyk, A. M. Duda, I. A. Domagalska. Study of superconducting phase in cubic anti-perovskite Cr₃RhN. *Physica C*, 442:289, 2017.
- [12] P. B. Allen, B. Mitrović. Theory of superconducting T_C . *Solid State Physics*, 37:1, 1993.
- [13] F. Jutier, G. A. Ummarino, J.-C. Griveau, F. Wastin, E. Colineau, J. Rebizant, N. Ma-

- gnani, R. Caciuffo. Possible mechanism of superconductivity in PuCoGa_5 probed by self-irradiation damage. *Physical Review B*, 77:024521, 2008.
- [14] M. L. Kulić. Interplay of electron–phonon interaction and strong correlations: the possible way to high-temperature superconductivity. *Physics Reports*, 338:1, 2000.
- [15] E. G. Maksimov, M. L. Kulić, O. V. Dolgov. Bosonic spectral function and the electron-phonon interaction in HTSC cuprates. *Advances in Condensed Matter Physics*, 2010:423725, 2010.
- [16] P. Morel, P. W. Anderson. Calculation of the superconducting state parameters with retarded electron-phonon interaction. *Physical Review*, 125:1263, 1962.
- [17] F. Marsiglio. Eliashberg theory of the critical temperature and isotope effect. Dependence on bandwidth, band-filling, and direct Coulomb repulsion. *Journal of Low Temperature Physics*, 87:659, 1992.
- [18] A. B. Migdal. Interaction between electrons and lattice vibrations in a normal metal. *Soviet Physics JETP*, 34:996, 1958.
- [19] K. A. Szewczyk, R. Szczęśniak, D. Szczęśniak. Unbalanced superconductivity induced by the constant electron–phonon coupling on a square lattice. *Annalen der Physik*, 530:1800139, 2018.
- [20] K. A. Szewczyk, M. W. Jarosik, A.P. Durajski, R. Szczęśniak. The unbalanced phonon–induced superconducting state on a square lattice beyond the static boundary. *Physica B: Condensed Matter*, 600:412613, 2021.
- [21] R. Combescot. Critical temperature of superconductors: Exact solution from eliashberg equations on the weak-coupling side. *Physical Review B*, 42:7810, 1990.
- [22] K. S. D. Beach, R. J. Gooding, F. Marsiglio. Reliable Padé analytical continuation method based on a high-accuracy symbolic computation algorithm. *Physical Review B*, 61:5147, 2000.
- [23] O.V. Dolgov, V.V. Losyakov. Renormalization factor and odd- ω gap singlet superconductivity. *Physics Letters A*, 190:189, 1994.
- [24] J. Cai, X. L. Lei, L. M. Xie. Vertex correction to the Eliashberg equation for the superconducting critical temperature. *Physical Review B*, 39:11 618, 1989.
- [25] L. Pietronero. Superconductivity mechanism in doped C_{60} . *Europhysics Letters*, 17:365, 1992.
- [26] W. E. Pickett. *in Solid State Physics, edited by H. Ehrenreich and F. Spaepan*. Academic, New York, 1993.
- [27] Y. J. Uemura, L. P. Le, G. M. Luke, B. J. Sternlieb, W. D. Wu, J. H. Brewer, T. M. Riseman, C. L. Seaman, M. B. Maple, M. Ishikawa, D. G. Hinks, J. D. Jorgensen, G. Saito, H. Yamochi. Basic similarities among cuprate, bismuthate, organic, chevrel-phase, and heavy-fermion superconductors shown by penetration-depth measurements. *Physical*

- Review Letters*, 66:2665, 1991.
- [28] Y. J. Uemura, L. P. Le, G. M. Luke, B. J. Sternlieb, W. D. Wu, J. H. Brewer, T. M. Riseman, C. L. Seaman, M. B. Maple, M. Ishikawa, D. G. Hinks, J. D. Jorgensen, G. Saito, H. Yamochi. Basic similarities among cuprate, bismuthate, organic, chevrel-phase, and heavy-fermion superconductors shown by penetration-depth measurements [phys. rev. lett. 66, 2665 (1991)]. *Physical Review Letters*, 68:2712, 1992.
- [29] N D'Ambrumenil. An unconventional family tree. *Nature*, 352:472, 1991.
- [30] R. J. Wojciechowski. On the validity of the Migdal's theorem in the heavy fermion systems. *paper from: International Centre For Theoretical Physics*, 28:1, 1996.
- [31] H. Goto, Y. Natsume. A theoretical approach to strong-coupling superconductivity in ultra-high fields in consideration of vertex corrections to Eliashberg-Migdal equations. *Physica B*, 216:281, 1996.
- [32] G. Profeta, M. Calandra, F. Mauri. Phonon-mediated superconductivity in graphene by lithium deposition. *Nature Physics*, 8:131, 2012.
- [33] J. Pešić, R. Gajić, K. Hinger, M. Belić. Strain-enhanced superconductivity in Li-doped graphene. *Europhysics Letters*, 108:67005, 2014.
- [34] W. Wan, Y. Ge, F. Yang, Y. Yao. Phonon-mediated superconductivity in silicene predicted by first-principles density functional calculations. *Europhysics Letters*, 104:36001, 2013.
- [35] J. Liao, Y. Zhao, H. Xud, X. Yang. Phonon-mediated superconductivity in Mg intercalated bilayer borophenes. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 19:29237, 2017.
- [36] Y. Ge, W. Wan, F. Yang, Y. Yao. The strain effect on superconductivity in phosphorene: a first principles prediction. *New Journal of Physics*, 17:035008, 2015.
- [37] D. F. Shao, W. J. Lu, H. Y. Lv, Y. P. Sun. Electron-doped phosphorene: A potential monolayer superconductor. *Europhysics Letters*, 108:6, 2014.
- [38] B. Altintas, C. Parlak, C Bozkurt, R. Eryiğit. Intercalation of graphite and hexagonal boron nitride by lithium. *The European Physical Journal B*, 79:301, 2011.
- [39] J. Wang, F. Ma, M. Sun. Graphene, hexagonal boron nitride, and their heterostructures: properties and applications. *Royal Society of Chemistry*, 7:16801, 2017.
- [40] A. Nagashima, N. Tejima, Y. Gamou, T. Kawai, C. Oshima. Electronic structure of monolayer hexagonal boron nitride physisorbed on metal surfaces. *Physical Review Letters*, 75:3918, 1995.
- [41] N. H. Shimada, E. Minamitani, S. Watanabe. Theoretical prediction of phonon-mediated superconductivity with $T_C \approx 25$ K in Li-intercalated hexagonal boron nitride bilayer. *Applied Physics Express*, 10:093101, 2017.
- [42] J. K. Freericks, E. J. Nicol, A. Y. Liu, A. A. Quong. Vertex-corrected tunneling inversion in electron-phonon mediated superconductors: Pb. *Physical Review B*, 55:11651, 1997.
- [43] K. A. Szewczyk, I. A. Domagalska, A. P. Durajski, R. Szczeńniak. Nonadiabatic supercon-

- ductivity in Li-intercalated hexagonal boron nitride bilayer. *Beilstein Journal of Nanotechnology*, 11:1178, 2020.
- [44] H. Fröhlich. Theory of the superconducting state. I. The ground state at the absolute zero of temperature. *Physical Review*, 79:845, 1950.
- [45] H. Fröhlich. Iterative analytic continuation of the electron self-energy to the real axis. *Proceedings of the Royal Society of London A*, 223:296, 1954.
- [46] E. I. Rashba. Spin dynamics and spin transport. *Journal of Superconductivity*, 18:137, 2004.
- [47] A. Manchon, H. C. Koo, J. Nitta, S. M. Frolov, R. A. Duine. New perspectives for Rashba spin-orbit coupling. *Nature Materials*, 14 (9):871, 2015.
- [48] Ch. Setty, M. Baggioli, A. Zaccone. Anharmonic theory of superconductivity in the high-pressure materials. *arXiv:2007.04981*, 134, 2020.
- [49] D. Szczęśniak, R. Szczęśniak. Signatures of nonadiabatic superconductivity in lithium-decorated graphene. *Physical Review B*, 99:224512, 2019.
- [50] L. Pietronero, S. Strassler, C. Grimaldi. Nonadiabatic superconductivity. I. Vertex corrections for the electron-phonon interactions. *Physical Review B*, 52:10516, 1995.
- [51] C. Grimaldi, L. Pietronero, S. Strassler. Nonadiabatic superconductivity. II. Generalized Eliashberg equations beyond Migdal's theorem. *Physical Review B*, 52:10530, 1995.
- [52] C. Grimaldi, L. Pietronero, S. Strassler. Nonadiabatic superconductivity: electron-phonon interaction beyond Migdal's theorem. *Physical Review Letters*, 75:1158, 1995.
- [53] A. P. Drozdov, M. I. Eremets, I. A. Troyan. Conventional superconductivity at 190 K at high pressures. *arXiv: 1412.0460*, 2014.
- [54] A. P. Drozdov, M. I. Eremets, I. A. Troyan, V. Ksenofontov, S. I. Shylin. Conventional superconductivity at 203 Kelvin at high pressures in the sulfur hydride system. *Nature*, 525:73, 2015.
- [55] A. P. Drozdov, V. S. Minkov, S. P. Besedin, P. P. Kong, M. A. Kuzovnikov, D. A. Knyazev, M. I. Eremets. Superconductivity at 215 K in lanthanum hydride at high pressures. *Nature*, 569:528, 2019.
- [56] M. Somayazulu, M. Ahart, A. K. Mishra, Z. M. Geballe, M. Baldini, Y. Meng, V. V. Struzhkin, R. J. Hemley. Evidence for superconductivity above 260 K in lanthanum superhydride at megabar pressures. *Physical Review Letters*, 122:027001, 2019.
- [57] D.M. Guzman, H. M. Alyahyaei, R. A. Jishi. Superconductivity in graphene-lithium. *2D Materials*, 1:021005, 2014.
- [58] T. P. Kaloni, A. V. Balatsky, U. Schwingenschlögl. Substrate-enhanced superconductivity in Li-decorated graphene. *Europhysics Letters*, 104:47013, 2014.
- [59] J. Nagamatsu, N. Nakagawa, T. Muranaka, Y. Zenitani, J. Akimitsu. Superconductivity at 39 K in magnesium diboride. *Nature*, 410:63, 2001.

-
- [60] T. E. Weller, M. Ellerby, S. S. Saxena, R. P. Smith, N. T. Skipper. Superconductivity in the intercalated graphite compounds C_6Yb and C_6Ca . *Nature Physics*, 1:39, 2005.
- [61] M. Gao, Q. i Li, X. Yan, J. Wang. Prediction of phonon-mediated superconductivity in borophene. *Physical Review B*, 95:024505, 2017.
- [62] P. Drude. Zur elektronentheorie der metalle. *Annalen der Physik*, 306(3):566–613, 1900.
- [63] P. Debye. Zur theorie der spezifischen waerme. *Annalen der Physik*, 39(4):789–839, 1912.
- [64] D. J. Griffiths. *Introduction to Quantum Mechanics*. Pearson Prentice Hall, wydanie 2nd edition, 2004.
- [65] P. J. Davis. *Handbook of Mathematical Functions*. Dover, New York, 1965.
- [66] W. Pauli. Zur quantenmechanik des magnetischen elektrons. *Zeitschrift für Physik*, 43:601, 1927.
- [67] K. Elk, W. Gasser. *Die Methode der Greenschen Funktionen in der Festkörperphysik*. Akademie - Verlag, 1979.
- [68] A. L. Fetter, J. D. Walecka. *Quantum theory of many-particle systems*. McGraw-Hill Book Company, 1971.
- [69] R. Szczyński. The numerical solution of the imaginary-axis Eliashberg equations. *Acta Physica Polonica A*, 109:179, 2006.
- [70] A. G. Sveshnikov, A. N. Tikhonov. *The theory of functions of a complex variable*. Mir Publishers, 1971.
- [71] S. Baroni, A. Dal Corso, S. de Gironcoli, P. Giannozzi, C. Cavazzoni, G. Ballabio, S. Scandolo, G. Chiarotti, P. Focher, A. Pasquarello, K. Laasonen, A. Trave, R. Car, N. Marzari, A. Kokalj. *Quantum Espresso*, 1986.
- [72] F. Marsiglio, M. Schossmann, J. P. Carbotte. Iterative analytic continuation of the electron self-energy to the real axis. *Physical Review B*, 37:4965, 1988.
- [73] S. J. Kim, S. Hu, C. Uher, T. Hogan, B. Huang, J. D. Corbett, M. G. Kanatzidis. Structure and thermoelectric properties of Ba_6Ge_{25-x} , $Ba_6Ge_{23}Sn_2$, and $Ba_6Ge_{22}In_3$: Zintl phases with a chiral clathrate structure. *Journal of Solid State Chemistry*, 153:321–329, 2000.
- [74] S. Paschen, V. H. Tran, M. Baenitz, W. Carrillo-Cabrera, Yu. Grin, F. Steglich. Clathrate Ba_6Ge_{25} : Thermodynamic, magnetic, and transport properties. *Physical Review B*, 65:134435, 2002.
- [75] P. Martin. Thermoelectric materials and applications. *News Bulletin*, 2005:30, 2005.
- [76] J. T. Vaughey, G. J. Miller, S. Gravelle, E. A. Leon-Escamilla, J. D. Corbett. Synthesis, structure, and properties of $BaGe_2$: A study of tetrahedral cluster packing and other three-connected nets in zintl phases. *Journal of Solid State Chemistry*, 133:501–507, 1997.
- [77] J. Evers, G. Oehlinger, H. R. Ott. Superconductivity of $SrSi_2$ and $BaGe_2$ with the α - $ThSi_2$ -type structure. *Journal of the Less-Common Metals*, 69:389–391, 1980.

- [78] H. Fukuoka, K. Ueno, S. Yamanaka. High-pressure synthesis and structure of a new silicon clathrate $\text{Ba}_{24}\text{Si}_{100}$. *Journal of Organometallic Chemistry*, 611:543–546, 2000.
- [79] F. M. Grosche, H. Q. Yuan, W. Carrillo-Cabrera, S. Paschen, C. Langhammer, F. Kromer, G. Sparn, M. Baenitz, Y. Grin, F. Steglich. Superconductivity in the filled cage compounds $\text{Ba}_6\text{Ge}_{25}$ and $\text{Ba}_4\text{Na}_2\text{Ge}_{25}$. *Physical Review Letters*, 87:247003, 2001.
- [80] H. Q. Yuan, F. M. Grosche, W. Carrillo-Cabrera, V. Pacheco, G. Sparn, M. Baenitz, U. Schwarz, Y. Grin, F. Steglich. Interplay of superconductivity and structural phase transition in the clathrate $\text{Ba}_6\text{Ge}_{25}$. *Physical Review Letters*, 70:174512, 2004.
- [81] F. Kanetake, A. Harada, H. Mukuda, Y. Kitaoka, T. Rachi, K. Tanigaki, K. M. Itoh, E. E. Haller. ^{73}Ge - and $^{135/137}\text{Ba}$ -NMR studies of clathrate superconductor $\text{Ba}_{24}\text{Ge}_{100}$. *Journal of the Physical Society of Japan*, 78:104710, 2009.
- [82] J. Tang, J. Xu, S. Heguri, H. Fukuoka, S. Yamanaka, K. Akai, K. Tanigaki. Electron-phonon interactions of Si_{100} and Ge_{100} superconductors with Ba atoms inside. *Physical Review Letters*, 105:176402, 2010.
- [83] Y. Shimono, T. Shibauchi, Y. Kasahara, T. Kato, K. Hashimoto, Y. Matsuda, J. Yamaura, Y. Nagao, Z. Hiroi. Effects of rattling phonons on the dynamics of quasiparticle excitation in the β -pyrochlore KO_2O_6 superconductor. *Physical Review Letters*, 98:257004, 2007.
- [84] H. Fukuoka, Y. Tomomitsu, K. Inumaru. High-pressure synthesis and superconductivity of a new binary barium germanide BaGe_3 . *Inorganic Chemistry*, 50:6372, 2011.
- [85] W. Schnelle, A. Ormeci, A. Wosylus, K. Meier, Y. Grin, U. Schwarz. Dumbbells of five-connected Ge atoms and superconductivity in CaGe_3 . *Inorganic Chemistry*, 51:5509–5511, 2012.
- [86] U. Schwarz, A. Wosylus, H. Rosner, W. Schnelle, A. Ormeci, K. Meier, A. Baranov, M. Nicklas, S. Leipe, C. J. Müller, Y. Grin. Dumbbells of five-connected silicon atoms and superconductivity in the binary silicides MSi_3 ($M = \text{Ca}, \text{Y}, \text{Lu}$). *Journal of the American Chemical Society*, 134:13558–13561, 2012.
- [87] X. J. Chen, C. Zhang, Y. Meng, R. Q. Zhang, H.-Q. Lin, V. V. Struzhkin, H. Mao. β -tin \rightarrow Imma \rightarrow sh phase transitions of germanium. *Physical Review Letters*, 106:135502, 2011.
- [88] R. Castillo, A. I. Baranov, U. Burkhardt, R. Cardoso-Gil, W. Schnelle, M. Bobnar, U. Schwarz. Germanium dumbbells in a new superconducting modification of BaGe_3 . *Inorganic Chemistry*, 55:4498, 2016.
- [89] A. P. Durajski, R. Szcześniak, Y. Li. Non-BCS thermodynamic properties of H_2S superconductor. *Physica C*, 515:1, 2015.
- [90] D. Szcześniak, R. Szcześniak. Thermodynamics of the hydrogen dominant potassium hydride superconductor at high pressure. *Solid State Communications*, 212:1, 2015.
- [91] D. Szcześniak, A. Z. Kaczmarek, R. Szcześniak, S. V. Turchuk, H. Zhao, E. A. Drzazga. Superconducting properties of under- and over-doped $\text{Ba}_x\text{K}_{1-x}\text{BiO}_3$ perovskite oxide. *Modern*

- Physics Letters B*, 32:1850174, 2018.
- [92] H. Eschrig. *Theory of Superconductivity: A Primer*. Citeseer, 2001.
- [93] G. Varelogiannis. On the limits of consistency of Eliashberg theory and the density of states of high- T_C superconductors. *Zeitschrift fur Physik B Condensed Matter*, 104:411, 1997.
- [94] M. Bilal, S. Jalali-Asadabadi, R. Ahmad, I. Ahmad. Electronic properties of antiperovskite materials from state-of-the-art density functional theory. *Journal of Chemistry*, 2015:1, 2015.
- [95] T. He, Q. Huang, A. P. Ramirez, Y. Wang, K. A. Regan, N. Rogado, M. A. Hayward, M. K. Haas, J. S. Slusky, K. Inumara, H. W. Zandbergen, N. P. Ong, R. J. Cava. Superconductivity in the non-oxide perovskite MgCNi_3 . *Nature (London)*, 411:54, 2001.
- [96] Z. Pribulova, J. Kacmarcik, C. Marcenat, P. Szabo, T. Klein, A. Demuer, P. Rodiere, D. J. Jang, H. S. Lee, H. G. Lee, S. I. Lee, P. Samuely. Superconducting energy gap in MgCNi_3 single crystals: Point-contact spectroscopy and specific-heat measurements. *Physical Review B*, 83:104511, 2011.
- [97] A. Y. Ignatov, S. Y. Savrasov, T. A. Tyson. Superconductivity near the vibrational-mode instability in MgCNi_3 . *Physical Review B*, 68:220504R, 2003.
- [98] R. Heid, B. Renker, H. Schober, P. Adelmann, D. Ernst, K. P. Bohnen. Phonon spectrum and soft-mode behavior of MgCNi_3 . *Physical Review B*, 69:092511, 2004.
- [99] P. K. Jha. Phonon spectra and vibrational mode instability of MgCNi_3 . *Physical Review B*, 72:214502, 2005.
- [100] H. Rosner, R. Weht, M. D. Johannes, W. E. Pickett, E. Tosatti. Superconductivity near ferromagnetism in MgCNi_3 . *Physical Review Letters*, 88:027001, 2001.
- [101] B. Wiendlocha, J. Tobola, S. Kaprzyk. Search for Sc_3XB (X=In, Tl, Ga, Al) perovskites superconductors and proximity of weak ferromagnetism. *Physical Review B*, 73:134522, 2006.
- [102] S. Bağci, B. G. Yalcin, H. M. Tütüncü, G. P. Srivastava. Ground state, phonon spectrum, and superconducting properties of the cubic inverse perovskite Sc_3AlN . *Physical Review B*, 81:054523, 2010.
- [103] M. Uehara, T. Yamazaki, T. Kori, T. Kashida, Y. Kimishima, I. Hase. Superconducting properties of CdCNi_3 . *Journal of the Physical Society of Japan*, 76:034714, 2007.
- [104] S. Bağci, S. Duman, H. M. Tütüncü, G. P. Srivastava. Ground state, phonon spectrum, and superconducting properties of the non-oxide perovskite CdCNi_3 . *Physical Review B*, 78:174504, 2008.
- [105] M. Uehara, A. Uehara, K. Kozawa, Y. Kimishima. New antiperovskite-type superconductor ZnNyNi_3 . *Journal of the Physical Society of Japan*, 78:33702, 2009.
- [106] M. Uehara, A. Uehara, K. Kozawa, T. Yamazaki, Y. Kimishima. New antiperovskite superconductor ZnNNi_3 , and related compounds CdNNi_3 and InNNi_3 . *Physica C*, 470:S688,

- 2010.
- [107] H. M. Tütüncü, G. P. Srivastava. Theoretical examination of superconductivity in the cubic antiperovskite Cr_3GaN under pressure. *Journal of Applied Physics*, 114:053905, 2013.
- [108] P. B. Allen, R. C. Dynes. Transition temperature of strong-coupled superconductors reanalyzed. *Physical Review B*, 12:905, 1975.
- [109] W. L. McMillan. Transition temperature of strong-coupled superconductors. *Physical Review*, 167:331, 1968.
- [110] J. P. Carbotte. Properties of boson-exchange superconductors. *Reviews of Modern Physics*, 62:1027, 1990.
- [111] E. G. Maksimov, D. Y. Savrasov. Lattice stability and superconductivity of the metallic hydrogen at high pressure. *Solid State Communications*, 119:569, 2001.
- [112] R. Szcześniak, M. W. Jarosik. The superconducting state in metallic hydrogen under pressure at 2000 GPa. *Solid State Communications*, 149:2053, 2009.
- [113] E. Wigner, H. B. Huntington. On the possibility of a metallic modification of hydrogen. *The Journal of Chemical Physics*, 3:764, 1935.
- [114] M. Stadele, R. M. Martin. Metallization of molecular hydrogen: predictions from exact-exchange calculations. *Physical Review Letters*, 84:6070, 2000.
- [115] P. Loubeyre, F. Occelli, R. Letoullec. Optical studies of solid hydrogen to 320 GPa and evidence for black hydrogen. *Nature*, 416:613, 2002.
- [116] Y. Yan, J. Gong, Y. Liu. Ab initio studies of superconductivity in monatomic metallic hydrogen under high pressure. *Physics Letters A*, 375:1264, 2011.
- [117] N. W. Ashcroft. Metallic hydrogen: a high-temperature superconductor? *Physical Review Letters*, 21:1748, 1968.
- [118] L. Zhang, Y. Niu, Q. Li, T. Cui, Y. Wang, Y. Ma, Z. He, G. Zou. Ab initio prediction of superconductivity in molecular metallic hydrogen under high pressure. *Solid State Communications*, 141:610, 2007.
- [119] N. W. Ashcroft. Hydrogen dominant metallic alloys: high temperature superconductors? *Physical Review Letters*, 92:187002, 2004.
- [120] M. I. Eremets, I. A. Trojan, S. A. Medvedev, J. S. Tse, Y. Yao. Superconductivity in hydrogen dominant materials: silane. *Science*, 319:1506, 2008.
- [121] J. S. Tse, Y. Yao, K. Tanaka. Novel superconductivity in metallic SnH_4 under high pressure. *Physical Review Letters*, 98:117004, 2007.
- [122] G. Gao, A. R. Oganov, A. Bergara, M. Martinez-Canales, T. Cui, T. Iitaka, Y. Ma, G. Zou. Superconducting high pressure phase of germane. *Physical Review Letters*, 101:107002, 2008.
- [123] X. J. Chen, V. V. Struzhkin, Y. Song, A. F. Goncharov, M. Ahart, Z. Liu, H. Mao, R. J.

- Hemley. Pressure-induced metallization of silane. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 105:20, 2008.
- [124] M. Martinez-Canales, A. R. Oganov, Y. Ma, Y. Yan, A. O. Lyakhov, A. Bergara. Novel structures and superconductivity of silane under pressure. *Physical Review Letters*, 102:087005, 2009.
- [125] G. Gao, A. R. Oganov, P. Li, Z. Li, H. Wang, T. Cui, Y. Ma, A. Bergara, A. O. Lyakhov, T. Iitaka, G. Zou. High-pressure crystal structures and superconductivity of stannane (SnH_4). *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 107:1317, 2010.
- [126] R. Szczyński, A. P. Durajski. The thermodynamic properties of the high-pressure superconducting state in the hydrogen-rich compounds. *Solid State Sciences*, 25:45, 2013.
- [127] D. Duan, Y. Liu, F. Tian, D. Li, X. Huang, Z. Zhao, H. Yu, B. Liu, W. Tian, T. Cui. Pressure-induced metallization of dense $(\text{H}_2\text{S})_2\text{H}_2$ with high- T_C superconductivity. *Scientific Reports*, 4:6968, 2014.
- [128] A. P. Durajski, R. Szczyński, L. Pietronero. High-temperature study of superconducting hydrogen and deuterium sulfide. *Annalen der Physik*, 2015.
- [129] E. Snider, N. Dasenbrock-Gammon, R. McBride, M. Debessai, H. Vindana, K. Vencatasamy, K. V. Lawler, A. Salamat, R. P. Dias. Room-temperature superconductivity in a carbonaceous sulfur hydride. *Nature*, 586:373, 2020.
- [130] R. Quijano, R. R. de Coss. Electronic structure and energetics of the tetragonal distortion for TiH_2 , ZrH_2 , HfH_2 : A first principles study. *Physical Review B*, 80:184103, 2009.
- [131] J. Bardeen, M. Stephen. Free-energy difference between normal and superconducting states. *Physical Review*, 136:A1485, 1964.
- [132] H. Rietschel, H. Winter. Role of spin fluctuations in the superconductors Nb and V. *Physical Review Letters*, 43:1256, 1979.
- [133] H. Rietschel, H. Winter, W. Reichardt. Strong depression of superconductivity in VN by spin fluctuations. *Physical Review B*, 22:4284, 1980.
- [134] D. Fay, J. Appel. Coexistence of p -state superconductivity and itinerant ferromagnetism. *Physical Review B*, 22:3173, 1980.
- [135] J. M. Daams, B. Mitrovic, J. P. Carbotte. Simulation of the effects of paramagnons on a superconductor by a simple rescaling. *Physical Review Letters*, 46:65, 1981.
- [136] D. Fay, J. Appel. Triplet pairing in metals: TiBe_2 . *Physical Review B*, 26:432, 1982.
- [137] C. R. Leavens, A. H. MacDonald. Determination of the electron-paramagnon coupling parameter of a transition metal from superconducting tunneling experiments. *Physical Review B*, 27:2812, 1983.
- [138] J. P. Carbotte, F. Marsiglio. Electron-phonon superconductivity. *The Physics of Superconductors edited by K. H. Bennemann and J. B. Ketterson*. Springer Berlin Heidelberg, 2003.

-
- [139] R. Szcześniak. Pairing mechanism for the high- T_C superconductivity: Symmetries and thermodynamic properties. *PLoS ONE*, 7:e31873, 2012.
- [140] R. Szcześniak, A. P. Durajski, A. M. Duda. Pseudogap in the Eliashberg approach based on electron-phonon and electron-electron-phonon interaction. *Annalen der Physik*, 529(4):1600254, 2017.
- [141] J. G. Bednorz, K. A. Müller. Possible high T_C superconductivity in the Ba-La-Cu-O system. *Zeitschrift für Physik B Condensed Matter*, 64:189, 1986.
- [142] J. G. Bednorz, K. A. Müller. Perovskite-type oxides: The new approach to high- T_C superconductivity. *Reviews of Modern Physics*, 60:585, 1988.
- [143] E. Dagotto. Correlated electrons in high-temperature superconductors. *Reviews of Modern Physics*, 66:763, 1994.
- [144] R. Szcześniak, A. P. Durajski. Anisotropy of the gap parameter in the hole-doped cuprates. *Superconductor Science and Technology*, 27:125004, 2014.
- [145] C. T. Rieck, D. Fay, L. Tewordt. Energy gap, T_C , and density of states in high-temperature superconductors for retarded s - and d -wave interactions. *Physical Review B*, 41:7289, 1990.
- [146] C. Jiang, J. P. Carbotte, R. C. Dynes. Boson structure in the quasiparticle density of states of superconductors with nodes in the gap. *Physical Review B*, 47:5325, 1993.
- [147] J. F. Zasadzinski, L. Coffey, P. Romano, Z. Yusof. Tunneling spectroscopy of $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ Eliashberg analysis of the spectral dip feature. *Physical Review B*, 68:180504R, 2003.
- [148] E. Cappelluti, G. A. Ummarino. Strong-coupling properties of unbalanced Eliashberg superconductors. *Physical Review B*, 76:104522, 2007.
- [149] H. Fröhlich. Interaction of electrons with lattice vibrations. *Proceedings of the Royal Society of London A*, 215:291, 1952.
- [150] B. Wiendlocha, R. Szcześniak, A. P. Durajski, M. Muras. Pressure effects on the unconventional superconductivity of noncentrosymmetric LaNiC_2 . *Physical Review B*, 94:134517, 2016.
- [151] R. Szcześniak. The selected thermodynamic properties of the strong-coupled superconductors in the van Hove scenario. *Solid State Communications*, 138:347, 2006.
- [152] R. Szcześniak, S. Grabiński. The van Hove singularity and two-dimensional superconductivity. Exact analytical results. *Acta Physica Polonica A*, 102:401, 2002.
- [153] J. Hubbard. Electron correlations in narrow energy bands. *Proceedings of the Royal Society of London A*, 276:238, 1963.
- [154] M. P. Allan, M. H. Fischer, O. Ostojic, A. Andringa. Creating better superconductors by periodic nanopatterning, April 2017.
- [155] Y. Li, J. Hao, H. Liu, Y. Li, Y. Ma. The metallization and superconductivity of dense hydrogen sulfide. *The Journal of Chemical Physics*, 140:174712, 2014.

-
- [156] A. P. Durajski, R. Szczyński, L. Pietronero. High-temperature study of superconducting hydrogen and deuterium sulfide. *Annalen der Physik*, 528:358, 2016.
- [157] A. P. Durajski, R. Szczyński. First-principles study of superconducting hydrogen sulfide at pressure up to 500 GPa. *Scientific Reports*, 7:4473, 2017.
- [158] R. Szczyński, A. P. Durajski. Unusual sulfur isotope effect and extremely high critical temperature in H₃S superconductor. *Scientific Reports*, 8:6037, 2018.
- [159] M. Kostrzewa, R. Szczyński, J. K. Kalaga, I. A. Wrona. Anomalously high value of Coulomb pseudopotential for the H₅S₂ superconductor. *Scientific Reports*, 8:11957, 2018.
- [160] I. A. Kruglov, D. V. Semenov, R. Szczyński, M. M. D. Esfahani, A. G. Kvashnin, A. R. Organov. Superconductivity in laH₁₀: a new twist of the story. *arXiv:1810.01111*, 2018.
- [161] R. J. Radtke, M. R. Norman. Relation of extended van Hove singularities to high-temperature superconductivity within strong-coupling theory. *Physical Review B*, 50:9554, 1994.
- [162] O. Madelung. *Introduction to Solid-State Theory*. Springer Verlag, 1978.
- [163] P. Coleman. *Introduction to Many-Body Physics*. Cambridge University Press, 2015.
- [164] F. Giustino. Electron-phonon interactions from first principles. *Reviews of Modern Physics*, 89:015003, 2017.
- [165] F. Bloch. Über die quantenmechanik der elektronen in kristallgittern. *Zeitschrift für Physik*, 52:555, 1928.
- [166] L. van Hove. The occurrence of singularities in the elastic frequency distribution of a crystal. *Physical Review*, 89:1189–1193, 1953.
- [167] A. G. Goicochea. High-temperature superconductivity in the van Hove scenario. *Physical Review B*, 49:6864–6868, 1994.
- [168] V. Z. Kresin. Superconducting state in strong coupling. *Solid State Communications*, 51:339, 1984.
- [169] V. Z. Kresin. On the critical temperature for any strength of the electron-phonon coupling. *Physics Letters A*, 122:434, 1987.
- [170] L. N. Cooper. Bound electron pairs in a degenerate Fermi gas. *Physical Review*, 104:1189, 1956.
- [171] V. J. Emery. Theory of high- T_C superconductivity in oxides. *Physical Review Letters*, 58:2794, 1987.
- [172] P. B. Littlewood, C. M. Varma, E. Abrahams. Pairing instabilities of the extended Hubbard model for Cu-O-based superconductors. *Physical Review Letters*, 60:2602, 1989.
- [173] M. S. Hybertsen, E. B. Stechel, M. Schluter, D. R. Jennison. Renormalization from density-functional theory to strong-coupling models for electronic states in Cu-O materials. *Physical Review B*, 41:11068, 1990.

-
- [174] K.-P. Bohnen, R. Heid, M. Krauss. Phonon dispersion and electron-phonon interaction for $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ from first-principles calculations. *Europhysics Letters*, 64:104, 2003.
- [175] A. Damascelli, Z. Hussain, Z. X. Shen. Angle-resolved photoemission studies of the cuprate superconductors. *Reviews of Modern Physics*, 75:473, 2003.
- [176] T. Cuk, D. H. Lu, X. J. Zhou, Z. X. Shen, T. P. Deveraux, N. Nagaosa. A review of electron-phonon coupling seen in the high- T_C superconductors by angle-resolved photoemission studies (arpes). *Physica Status Solidi B*, 242:11, 2005.
- [177] G. H. Gweon, T. Sasagawa, S. Y. Zhou, J. Graf, H. Takagi, D. H. Lee, A. Lanzara. An unusual isotope effect in a high-transition-temperature superconductor. *Nature*, 430:187, 2004.
- [178] J. P. Franck. *Physical Properties of High Temperature Superconductors*. World Scientific, Singapore, 1994.
- [179] J. Hofer, K. Conder, T. Sasagawa, G. Zhao, M. Willemin, H. Keller, K. Kishio. Oxygen-isotope effect on the in-plane penetration depth in underdoped $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ single crystals. *Physical Review Letters*, 84:4192, 2000.
- [180] T. Schneider. Relationship between and implications of the isotope and pressure effects on transition temperature, penetration depths and conductivities. *Physica Status Solidi B*, 242:58, 2005.
- [181] J. H. Kim, Z. Tesanovic. Effects of strong Coulomb correlations on the phonon-mediated superconductivity: A model inspired by Copper oxides. *Physical Review Letters*, 71:4218, 1993.
- [182] T. Ohta, A. Bostwick, T. Seyller, K. Horn, E. Rotenberg. Controlling the electronic structure of bilayer graphene. *Science*, 313:951, 2006.
- [183] E. R. Margine, H. Lambert, F. Giustino. Electron-phonon interaction and pairing mechanism in superconducting Ca-intercalated bilayer graphene. *Scientific Reports*, 6:21414, 2016.
- [184] H. Liu, A. T. Neal, Z. Zhu, Z. Luo, X. Xu, D. Tománek, P. D. Ye. Phosphorene: An unexplored 2D semiconductor with a high hole mobility. *ACS Nano*, 8:4033, 2014.
- [185] E. A. Kolesov. Choosing a substrate for the ion irradiation of two-dimensional materials. *Beilstein Journal of Nanotechnology*, 10:531, 2019.
- [186] J. Sławińska, I. Zasada, Z. Klusek. Energy gap tuning in graphene on hexagonal boron nitride bilayer system. *Physical Review B*, 81:155433, 2010.
- [187] J. C. Hamilton, J. M. Blakely. Carbon segregation to single crystal surfaces of Pt, Pd and Co. *Surface Science*, 91(1):199, 1980.
- [188] A. M. Shikin, G. V. Prudnikova, V. K. Adamchuk, F. Moresco, K.-H. Rieder. Surface intercalation of gold underneath a graphite monolayer on Ni(111) studied by angle-resolved photoemission and high-resolution electron-energy-loss spectroscopy. *Physical Review B*,

- 62:13202, 2000.
- [189] R. Rosei, M. De Crescenzi, F. Sette, C. Quaresima, A. Savoia, P. Perfetti. Structure of graphitic carbon on Ni(111): A surface extended-energy-loss fine-structure study. *Physical Review B*, 28:1161(R), 1983.
- [190] A. M. Shikin, D. Fariás, K. H. Rieder. Phonon stiffening induced by copper intercalation in monolayer graphite on Ni(111). *Europhysics Letters*, 44:44, 1998.
- [191] Yu. S. Dedkov, A. M. Shikin, V. K. Adamchuk, S. L. Molodtsov, C. Laubschat, A. Bauer, G. Kaindl. Intercalation of copper underneath a monolayer of graphite on Ni(111). *Physical Review B*, 64:035405, 2001.
- [192] T. Brugger, S. Günther, B. Wang, J. Hugo Dil, M.-L. Bocquet, J. Osterwalder, J. Wintterlin, T. Greber. Comparison of electronic structure and template function of single-layer graphene and a hexagonal boron nitride nanomesh on Ru(0001). *Physical Review B*, 79:045407, 2009.
- [193] W. Moritz, B. Wang, M.-L. Bocquet, T. Brugger, T. Greber, J. Wintterlin, S. Günther. Structure determination of the coincidence phase of graphene on Ru(0001). *Physical Review Letters*, 104:136102, 2010.
- [194] T. A. Land, T. Michely, R. J. Behm, J. C. Hemminger, G. Comsa. STM investigation of single layer graphite structures produced on Pt(111) by hydrocarbon decomposition. *Surface Science*, 264:261, 1992.
- [195] D. E. Starr, E. M. Pazhetnov, A. I. Stadnichenko, A. I. Boronin, S. K. Shaikhutdinov. Carbon films grown on Pt(111) as supports for model gold catalysts. *Surface Science*, 600(13):2688, 2006.
- [196] I. Forbeaux, J.-M. Themlin, J.-M. Debever. Heteroepitaxial graphite on 6H-SiC(0001): Interface formation through conduction-band electronic structure. *Physical Review B*, 58:16396, 1998.
- [197] T. G. Mendes-De-Sa, A. M. Goncalves, M. J. Matos, P. M. Coelho, R. Magalhaes-Paniago, R. G. Lacerda. Correlation between (in)commensurate domains of multilayer epitaxial graphene grown on SiC(0001) and single layer electronic behavior. *Nanotechnology*, 23:475602, 2012.
- [198] J. Hass, F. Varchon, J. E. Millán-Otoya, M. Sprinkle, N. Sharma, W. A. de Heer, C. Berger, P. N. First, L. Magaud, E. H. Conrad. Why multilayer graphene on 4H-SiC(0001) behaves like a single sheet of graphene. *Physical Review Letters*, 100:125504, 2008.
- [199] D. S. Lee, C. Riedl, B. Krauss, K. von Klitzing, U. Starke, J. H. Smet. Raman spectra of epitaxial graphene on SiC and of epitaxial graphene transferred to SiO₂. *Nano Letters*, 8:4320, 2008.
- [200] V. Geringer, M. Liebmann, T. Echtermeyer, S. Runte, M. Schmidt, R. Rückamp, M. C. Lemme, M. Morgenstern. Intrinsic and extrinsic corrugation of monolayer graphene deposited on SiO₂. *Physical Review Letters*, 102:076102, 2009.

-
- [201] L. A. Ponomarenko, A. K. Geim, A. A. Zhukov, R. Jalil, S. V. Morozov, K. S. Novoselov, V. V. Cheianov, V. I. Fal'ko, K. Watanabe, T. Taniguchi, R. V. Gorbachev. Tunable metal-insulator transition in double-layer graphene heterostructures. *Nature Physics*, 7:958, 2011.
- [202] K. S. Novoselov, D. Jiang, F. Schedin, T. J. Booth, V. V. Khotkevich, S. V. Morozov, A. K. Geim. Two-dimensional atomic crystals. *PNAS*, 102:10451, 2005.
- [203] R. Decker, Y. Wang, V. W. Brar, W. Regan, H. Z. Tsai, Q. Wu, W. Gannett, A. Zettl, M. F. Crommie. Local electronic properties of graphene on a BN substrate via scanning tunneling microscopy. *Nano Letters*, 11:2291, 2011.
- [204] G. Giovannetti, P. A. Khomyakov, G. Brocks, P. J. Kelly, J. V. D. Brink. Substrate-induced band gap in graphene on hexagonal boron nitride: Ab initio density functional calculations. *Physical Review B*, 76:073103, 2007.
- [205] C. R. Dean, A. F. Young, I. Meric, C. Lee, L. Wang, S. Sorgenfrei, K. Watanabe, T. Taniguchi, P. Kim, K. L. Shepard. Boron nitride substrates for high-quality graphene electronics. *Nature Nanotechnology*, 5:722, 2010.
- [206] L. Britnell, R. V. Gorbachev, R. Jalil, B. D. Belle, F. Schedin, A. Mishchenko, T. Georgiou, M. I. Katsnelson, L. Eaves, S. V. Morozov. Field-effect tunneling transistor based on vertical graphene heterostructures. *Science*, 335:947, 2012.
- [207] S. J. Haigh, A. Gholinia, R. Jalil, S. Romani, L. Britnell, D. C. Elias, K. S. Novoselov, L. A. Ponomarenko, A. K. Geim, R. Gorbachev. Cross-sectional imaging of individual layers and buried interfaces of graphene-based heterostructures and superlattices. *Nature Materials*, 11:764, 2012.
- [208] C. Dean, A. F. Young, L. Wang, I. Meric, G. H. Lee, K. Watanabe, T. Taniguchi, K. Shepard, P. Kim, J. Hone. Graphene based heterostructures. *Solid State Communications*, 152:1275, 2012.
- [209] L. A. Ponomarenko, R. V. Gorbachev, G. L. Yu, D. C. Elias, R. Jalil, A. A. Patel, A. Mishchenko, A. S. Mayorov, C. R. Woods, J. R. Wallbank. Cloning of Dirac fermions in graphene superlattices. *Nature*, 497:594, 2013.
- [210] C. R. Dean, L. Wang, P. Maher, C. Forsythe, F. Ghahari, Y. Gao, J. Katoch, M. Ishigami, P. Moon, M. Koshino. Hofstadter's butterfly and the fractal quantum Hall effect in Moiré superlattices. *Nature*, 497:598, 2013.
- [211] V. Fatemi, S. Wu, Y. Cao, L. Bretheau, Q. D. Gibson, K. Watanabe, T. Taniguchi, R. J. Cava, P. Jarillo-Herrero. Electrically tunable low-density superconductivity in a monolayer topological insulator. *Science*, 362:926, 2018.
- [212] R. L. Fagaly. Superconducting quantum interference device instruments and applications. *Review of Scientific Instruments*, 77:101101, 2006.
- [213] K. Komatsu, Y. Morita, E. Watanabe, D. Tsuya, K. Watanabe, T. Taniguchi, S. Moriyama. Observation of the quantum valley hall state in ballistic graphene superlattices. *Science Advances*, 4, 2018.

-
- [214] B. M. Ludbrook, G. Levy, P. Nigge, M. Zonno, M. Schneider, D. J. Dvorak, C. N. Veenstra, S. Zhdanovich, D. Wong, P. Dosanjh, C. Straßer, A. Stöhr, S. Forti, C. R. Ast, U. Starke, A. Damascelli. Evidence for superconductivity in Li-decorated monolayer graphene. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 112:11795, 2015.
- [215] J.-J. Zhang, S. Dong. Prediction of above 20 K superconductivity of blue phosphorus bilayer with metal intercalations. *2D Materials*, 3:035006, 2016.
- [216] G. Q. Huang, Z. W. Xing, D. Y. Xing. Prediction of superconductivity in Li-intercalated bilayer phosphorene. *Applied Physics Letters*, 106:113107, 2015.
- [217] G. Q. Huang, Z. W. Xing, D. Y. Xing. Dynamical stability and superconductivity of Li-intercalated bilayer MoS₂: A first-principles prediction. *Physical Review B*, 93:104511, 2016.
- [218] S. Moriyama, Y. Morita, K. Komatsu, K. Endo, T. Iwasaki, S. Nakaharai, Y. Noguchi, Y. Wakayama, E. Watanabe, D. Tsuya, K. Watanabe, T. Taniguchi. Observation of superconductivity in bilayer graphene/hexagonal boron nitride superlattices. *arXiv:1901.09356*, 2019.
- [219] J. J. Zheng, E. R. Margine. First-principles calculations of the superconducting properties in Li-decorated monolayer graphene within the anisotropic Migdal-Eliashberg formalism. *Physical Review B*, 94:064509, 2016.
- [220] A. P. Durajski. Quantitative analysis of nonadiabatic effects in dense H₃S and PH₃ superconductors. *Scientific Reports*, 6:38570, 2016.
- [221] O. V. Danylenko, O.V. Dolgov. Nonadiabatic contribution to the quasiparticle self-energy in systems with strong electron-phonon interaction. *Physical Review B*, 63:094506, 2001.
- [222] V. N. Kostur, B. Mitrovic. Calculations of the superconducting critical temperature with vertex corrections. *Physical Review B*, 50:12 774, 1994.
- [223] F. Cosenza, L. De Cesare, M. Fusco Girard. Superconducting critical temperature via a nonperturbative calculation of the vertex function. *Physical Review B*, 59:3349, 1999.
- [224] J. C. Ward. An identity in quantum electrodynamics. *Physical Review*, 78:182, 1950.
- [225] S. Engelsberg, J. R. Schrieffer. Coupled electron-phonon system. *Physical Review*, 131:993, 1963.
- [226] Y. Takada. Consideration of the mechanism of superconductivity in fullerenes: Beyond Migdal's theorem and the dynamic Coulomb effect. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 54:1779, 1993.
- [227] Y. Takada. Electron-phonon locking and superconductivity. *Journal of Superconductivity*, 8:628, 1995.
- [228] Y. Takada, T. Higuchi. Vertex function for the coupling of an electron with intramolecular phonons: Exact results in the antiadiabatic limit. *Physical Review B*, 52:12 720, 1995.

Spis rysunków

1.1	(lewa strona) Izotopowa funkcja Eliashberga dla struktury <i>Amm2</i> oraz (prawa strona) zależność parametru porządku od charakterystycznej częstości fononowej ($T = T_C$).	26
1.2	Zależność parametru porządku od temperatury (wykres po lewej stronie). Czynniki renormalizujący funkcję falową (wykres po prawej stronie). Wyniki uzyskane w ramach formalizmu Eliashberga zostały oznaczone symbolami. Ciemnoniebieskie ciągłe linie to parametryzacja rezultatów uzyskana na podstawie wzorów (1.52) i (1.53).	27
1.3	Na górnym panelu termodynamiczne pole krytyczne. Na dolnym panelu różnica energii swobodnej pomiędzy stanem nadprzewodzącym a normalnym.	28
1.4	Ciepło właściwe stanu nadprzewodzącego (C^S) i normalnego (C^N) w funkcji temperatury. Pionowa czerwona linia oznacza charakterystyczny skok ciepła w T_C	29
1.5	Część rzeczywista i urojona parametru porządku dla wybranych wartości temperatur.	30
1.6	Maksymalna wartość parametru porządku w funkcji temperatury dla wybranych wartości pseudopotencjału kulombowskiego. Rezultaty uzyskane w ramach teorii Eliashberga reprezentują okręgi, wyniki analityczne uzyskane na podstawie wzoru (1.52) oznaczono zieloną linią, wyniki teorii BCS - linia czarna. Na wstawkach pierwsze dwieście wartości parametru porządku na osi urojonej dla wybranych wartości temperatury.	31
1.7	Maksymalna wartość czynnika renormalizującego funkcję falową w funkcji temperatury dla wybranych wartości pseudopotencjału kulombowskiego. Rezultaty uzyskane w ramach teorii Eliashberga reprezentują okręgi, wyniki analityczne uzyskane na podstawie wzoru (1.53) oznaczono zieloną linią, wynik teorii BCS - linia czarna. Na wstawkach pierwsze dwieście wartości czynnika renormalizującego na osi urojonej dla wybranych temperatur.	32
1.8	Część rzeczywista i część urojona parametru porządku na osi rzeczywistej dla wybranych wartości temperatury i pseudopotencjału kulombowskiego. Szary obszar w tle odzwierciedla kształt przeskalowanej funkcji Eliashberga ($7\alpha^2 F(\Omega)$).	33
1.9	Różnica energii swobodnej pomiędzy stanem nadprzewodzącym i normalnym w funkcji temperatury (dolne panele). Termodynamiczne pole krytyczne w funkcji temperatury (górne panele).	34

1.10	Ciepło właściwe stanu nadprzewodzącego i ciepło właściwe stanu normalnego w funkcji temperatury. Pionowa przerywana linia wyznacza wartość temperatury krytycznej.	35
1.11	Zależność parametru porządku od charakterystycznej częstości fononowej ($T = T_C$)	36
1.12	(A) Zależność parametru porządku od temperatury. (B) i (C) Zależność czynnika renormalizującego funkcję falową od temperatury. Wyniki uzyskane w ramach formalizmu Eliashberga oznaczono za pomocą symboli, wyniki analityczne otrzymane na podstawie wzorów (1.52) i (1.53) reprezentują czerwone linie.	37
1.13	Różnica energii swobodnej pomiędzy stanem nadprzewodzącym i normalnym w funkcji temperatury dla związku HfH ₂ (dolne panele). Termodynamiczne pole krytyczne w funkcji temperatury (górne panele).	38
1.14	Zależność ciepła właściwego stanu nadprzewodzącego i normalnego dla związku HfH ₂ od temperatury. Pionowe linie wskazują położenie skoku ciepła właściwego w T_C .	39
1.15	Zależność parametru porządku od częstości na osi rzeczywistej w $T = T_0$ dla struktury $P2_1/m$ (A) oraz $Cmma$ (B).	40
1.16	(A) Część rzeczywista oraz część urojona parametru porządku na płaszczyźnie zespolonej dla wybranych wartości temperatury (struktura $Cmma$). (B) Część rzeczywista oraz część urojona parametru porządku na płaszczyźnie zespolonej dla wybranych wartości temperatury (struktura $P2_1m$). Linie z symbolami reprezentują rozwiązania od 0 do ω_c .	41
1.17	(A) i (B) zależność czynnika renormalizującego funkcję falową od częstości na osi rzeczywistej dla $T = T_0$ oraz $T = T_C$ (struktura $P2_1m$). (C) i (D) zależność czynnika renormalizującego funkcję falową od częstości na osi rzeczywistej dla $T = T_0$ oraz $T = T_C$ (struktura $Cmma$).	42
2.1	Schemat modelowej sieci kwadratowej. Zielone kropki oznaczają węzły sieci, w których znajdują się atomy. Na czerwono zaznaczono komórkę elementarną wraz z atomem centralnym (oznaczonym jako „0”) oraz kolejno ponumerowanymi jego najbliższymi sąsiadami (na niebiesko - całka przeskoku). Wektory bazowe: $\mathbf{a}_1 = [1,0]$ i $\mathbf{a}_2 = [0,1]$	44
2.2	Wartość γ_C w zależności od średniej liczby elektronów przypadających na węzeł sieci. Przyjęto wybrane g oraz $T = T_0$. Dwie szare linie reprezentują zbiory wartości γ dla których wyznaczono właściwości termodynamiczne stanu nadprzewodzącego.	45
2.3	Uśrednione wartości parametru porządku (a), czynnika renormalizującego funkcję falową (b) oraz funkcji przesunięcia energii pasmowej (c) w zależności od średniej liczby elektronów przypadających na węzeł sieci. Przyjęto $g = t$ oraz $T = T_0$. Wyniki uzyskane dla $\gamma = \gamma_1$ oraz $\gamma = \gamma_2$	46
2.4	Parametr porządku dla czterech wybranych wartości dotowania. Przyjęto $g = t$, $T = T_0$ oraz $\gamma = \gamma_2$. Równania rozwiązano dla sieci $M \times M$, gdzie $M = 500$. Wyższe wartości M nie powodują zmiany wartości $\langle \Delta \rangle$	47
2.5	Czynnik renormalizujący funkcję falową dla czterech wybranych wartości dotowania. Przyjęto $g = t$, $T = T_0$ oraz $\gamma = \gamma_2$. Równania rozwiązano dla sieci $M \times M$, gdzie $M = 500$	48

2.6	Funkcja przesunięcia energii pasmowej dla czterech wybranych wartości dotowania. Przyjęto $g = t$, $T = T_0$ oraz $\gamma = \gamma_2$. Równania rozwiązano dla sieci $M \times M$, gdzie $M = 500$	49
2.7	Zależność uśrednionych rozwiązań równań Eliashberga od temperatury ($g = t$). Wyniki uzyskano przy założeniu $\gamma = \gamma_2$ dla $\langle n \rangle = 0,9$ oraz $\langle n \rangle = 0,5$. Czarne kule odpowiadają teorii BCS.	50
3.1	Schemat modelowej sieci kwadratowej. Zielone kropki oznaczają węzły sieci, w których znajdują się atomy. Na czerwono zaznaczono komórkę elementarną wraz z atomem centralnym (oznaczonym jako „0”) oraz kolejno ponumerowanymi jego najbliższymi sąsiadami (1, 2, 3, 4) i drugimi najbliższymi sąsiadami (5, 6, 7, 8). Na niebiesko - całki przeskoku: t do najbliższych sąsiadów, t' do następnych najbliższych sąsiadów. Wektory bazowe: $\mathbf{a}_1 = [1,0]$ i $\mathbf{a}_2 = [0,1]$	54
3.2	(a) Funkcja elektronowej gęstości stanów, (b) fononowa gęstość stanów oraz (c) izotropowa funkcja Eliashberga.	55
3.3	Zależność parametru porządku (a) i masy efektywnej elektronu (b) od wartości parametru niezbalansowania γ . Przyjęte wartości: $\lambda = 2t$, $\omega_D = 0,3t$ oraz $k_B T_0 = 0,0001t$	58
3.4	(a) Zależność uśrednionej wartości parametru porządku $\langle \Delta(i\omega_{n=1}) \rangle$ od γ w schemacie pełnego samouzgodnienia równań Eliashberga oraz (b) rezultaty przybliżenia pędowego, w ramach którego pomija się samouzgodnienie względem częstości Matsubary: $\Delta_{\mathbf{k}}(i\omega_n) \sim \Delta_{\mathbf{k}}$. (c) Wyniki dla masy efektywnej elektronu uzyskane w schemacie pełnego samouzgodnienia oraz (d) w schemacie przybliżenia pędowego ($Z_{\mathbf{k}}(i\omega_n) \sim Z_{\mathbf{k}}$). W obliczeniach numerycznych przyjęto $k_B T_0 = 0,0001t$	59
3.5	Zależność czynnika renormalizującego funkcję falową oraz funkcji parametru porządku od wektora falowego dla wybranych wartości parametru niezbalansowania. Wyniki uzyskane w schemacie pełnego samouzgodnienia równań Eliashberga ($k_B T_0 = 0,0001t$).	60
3.6	(a) Wpływ temperatury na uśrednioną wartość parametru porządku $\langle \Delta(i\omega_{n=1}) \rangle$. Wyniki numeryczne uzyskano dla parametru niezbalansowania równego $0; 0,12\gamma_C; 0,24\gamma_C$ oraz $0,31\gamma_C$. Ciągłe krzywe zostały wyznaczone za pomocą wzoru: (1.52), przy czym $\Gamma \in \{3,35; 3,3; 3,3; 3,4\}$ odpowiednio dla $\gamma \in \{0; 0,12\gamma_C; 0,24\gamma_C; 0,31\gamma_C\}$. Dodatkowo $\Delta(0) = \Delta(T_0)$. Dla krzywej typu BCS (przerywane linie) należy przyjąć $\Gamma = 3,0$ oraz $2\frac{\Delta(0)}{k_B T} = 3,53$ [2, 3, 92]. (b) Zależność masy efektywnej elektronu od temperatury.	61
3.7	(a) Różnica energii swobodnej pomiędzy stanem nadprzewodzącym i normalnym (dolny panel) oraz termodynamiczne pole krytyczne (górny panel). (b) Ciepło właściwe dla stanu nadprzewodzącego i normalnego. Czarną przerywaną linią zaznaczono skok ciepła w temperaturze krytycznej.	62

4.1	Schemat strukturalny heksagonalnej dwuwarstwy hBN interkalowanej atomami litu (Li-hBN). Turkusowe i pomarańczowe kule reprezentują atomy odpowiednio azotu i boru z pierwszej (górnej) warstwy oraz turkusowe i pomarańczowe okręgi przedstawiają te same atomy z drugiej (dolnej) warstwy struktury. Zielona kropka symbolizuje atom litu umiejscowiony między pierwszą, a drugą warstwą hBN, połączony z najbliższymi atomami azotu górnej i dolnej warstwy układu.	65
4.2	Parametr porządku w funkcji temperatury. Model ME - symbole z kropką, model LOVC - puste symbole. Przyjęto $\mu^* \in \{0,1; 0,14; 0,2\}$. Ciągłe linie przedstawiają parametryzację wyników numerycznych za pomocą (4.6). Przerywane linie otrzymano w ramach teorii BCS (teorii średniego pola).	69
4.3	Wartości stosunku R_Δ w funkcji pseudopotencjału kulombowskiego. Wyniki uzyskane w ramach modelu: LOVC, ME oraz BCS.	71
4.4	(a)-(c) Znormalizowana gęstość stanów dla wybranych wartości temperatury. (d)-(f) Postać parametru porządku na osi rzeczywistej obliczona dla $T = 4$ K. Wyniki otrzymano w ramach modelu LOVC.	72
4.5	Stosunek masy efektywnej elektronu do masy pasmowej elektronu w funkcji temperatury. Wyniki otrzymano w ramach modelu LOVC, ME oraz (4.9).	73
4.6	Funkcja Eliashberga $\alpha^2 F(\omega)$ oraz funkcja sprzężenia elektron-fonon $\lambda(\omega') = 2 \int_0^{\omega'} d\omega \alpha^2 F(\omega) / \omega$ dla Li-hBN. Wyniki uzyskano w pracy [41]. Na rysunku zaznaczono również wkłady pochodzące od azotu, boru i litu: $\lambda^N = 0,82$, $\lambda^B = 0,25$ i $\lambda^{Li} = 0,1$, gdzie $\lambda^N + \lambda^B + \lambda^{Li} = 1,17$	74

Spis tablic

1.1	Charakterystyka stanu nadprzewodzącego dla związków omawianych w rozdziale 1. Stałą sprzężenia elektron-fonon wyznacza się ze wzoru $\lambda = 2 \int_0^{\omega_D} d\omega \alpha^2 F(\omega)/\omega$, logarytmiczną częstość fononową za pomocą wyrażenia $\omega_{\ln} = \exp \left[(2/\lambda) \int_0^{+\infty} d\omega \ln(\omega) \alpha^2 F(\omega)/\omega \right]$ oraz parametr $r = k_B T_C / \omega_{\ln}$. . .	24
1.2	Wartości temperatury krytycznej (T_C) obliczone przy pomocy równań Eliashberga, wzoru Allena-Dynesa (T_C^{AD}) [108] oraz wzoru McMillana (T_C^{MC}).	32
1.3	Zakres temperatur krytycznych dla struktur krystalicznych związku HfH ₂ przedstawionych w pracy [7].	38
1.4	Wybrane parametry określające właściwości termodynamiczne stanu nadprzewodzącego w HfH ₂	41
3.1	Parametry λ , ω_{\ln} , oraz ω_2 reprezentują stałą sprzężenia elektron-fonon, logarytmiczną częstość fononową oraz drugi moment znormalizowanej funkcji wagowej. Funkcje f_1 i f_2 to odpowiednio funkcja korekcji silnego sprzężenia oraz funkcja korekcji kształtu.	57
4.1	Wartości temperatury krytycznej oszacowanej w modelu LOVC, w modelu ME, przy pomocy wzoru Allena-Dynesa [108] oraz w analitycznym modelu przy uwzględnieniu poprawek statycznych ($T_C^{Stat.}$). Dodatkowo podano wartości parametru $D [(T_C^{Stat.} - T_C^{LOVC}) / (T_C^{ME} - T_C^{LOVC})] \cdot 100\%$	70