

## Streszczenie

Głównym nurtem badań w dziedzinie nadprzewodnictwa jest poszukiwanie materiałów o jak najwyższej temperaturze krytycznej, co związane jest z możliwością ich potencjalnego wykorzystania do celów przemysłowych. W tym kontekście przełomowe okazały się tezy Ashcrofta wskazujące wodór jako wysokotemperaturowy nadprzewodnik oraz sugerujące jego łączenie z cięższymi pierwiastkami w celu wywołania prekompresji chemicznej i zmniejszenia ciśnienia roboczego koniecznego do uzyskania fazy nadprzewodzącej. Jak się okazuje, większość nadprzewodników o wysokich temperaturach przejścia w stan nadprzewodzący charakteryzuje się wysoką wartością stałej sprzężenia elektron-fonon, dlatego w ich analizie teoretycznej nie można posługiwać się standardowym modelem BCS. W ramach rozprawy doktorskiej zaprezentowano wyniki badań nad układami nadprzewodzącymi w ramach klasycznego oraz wielopasmowego formalizmu Eliashberga, a następnie podjęto próbę uogólnienia modelu na przypadki, w których dodatkowo występuje inne nietrywialne oddziaływanie.

W pierwszej części rozprawy doktorskiej zaprezentowano klasyczny formalizm Eliashberga, jako teorię sprawdzającą się podczas analizy nadprzewodników o istotnych efektach silnosprężeniowych i retardacyjnych. Korzystając ze wspomnianego modelu przeanalizowano właściwości stanu nadprzewodzącego indukującego się w selenie oraz tellurze w warunkach wysokiego ciśnienia. Uzyskane wyniki, w zestawieniu z danymi literaturowymi, pozwoliły stwierdzić, że w omawianych pierwiastkach dochodzi do przemiany strukturalnej powyżej ciśnień odpowiednio 248 GPa i 67 GPa. Ponadto temperatura przejścia w stan nadprzewodzący jest wyższa niż dotychczas przewidywano: 8,13 K dla selenu oraz 5,96 K dla telluru.

W kolejnym kroku przedstawiono wielopasmowy formalizm Eliashberga, który jest uogólnieniem klasycznego modelu, pozwalającym na poprawne wyznaczenie właściwości stanu nadprzewodzącego w układach wykazujących anizotropię oddziaływania elektron-fonon. Do analizy wybrano grafit interkalowany wapniem, w którym powierzchnię Fermiego można podzielić na sześć efektywnych pasm. W szczególności można wyodrębnić obszary pomiędzy warstwami węglowymi, w których sprzężenie elektron-fonon jest znacznie mniejsze niż w obrębie poszczególnych płaszczyzn. Poglębiona analiza pokazała, że w przypadku związku  $\text{CaC}_6$  ilość pasm uwzględnionych w obliczeniach ma znaczący

wpływ na wyniki uzyskiwane dla niskich temperatur, natomiast w pobliżu temperatury krytycznej podejście sześciopasmowe daje bardzo zbliżone wyniki do ujęcia jedno- oraz trójpasmowego.

Rozdział trzeci poświęcony został analizie stanu nadprzewodzącego w związkach bogatych w wodór. W rozprawie omówiono szczegółowo dwa wysokociśnieniowe układy - wodoru i toru oraz wodoru i lantanu. Wskazano jakie stabilne struktury będą się tworzyć dla ciśnień z zakresu 0-300 GPa przy zmiennej zawartości poszczególnych atomów, a następnie zbadano ich właściwości nadprzewodzące. Wybór układów poddanych analizie poddyktowany został tezami Ashcrofta sugerującymi istnienie wysokich wartości temperatury krytycznej przy stosunkowo niskim ciśnieniu w związkach łączących wodór z cięższymi pierwiastkami. Z kolei wysokotemperaturowe nadprzewodniki przeważnie charakteryzują się niestandardowymi właściwościami (w tym wysoką stałą sprzężenia elektron-fonon), dlatego do analizy wykorzystano formalizm równań Eliashberga.

Analizując układ Th-H stwierdzono istnienie ośmiu struktur nieopisywanych dotychczas w literaturze przedmiotu, spośród których dwa są nadprzewodnikami wysokotemperaturowymi ( $P2_1/c - \text{ThH}_7$ ,  $Fm\bar{3}m - \text{ThH}_{10}$ ), charakteryzującymi się wysoką stałą sprzężenia elektron-fonon (kolejno 0,84 i 2,5). Szczególnie obiecujący okazał się  $Fm\bar{3}m - \text{ThH}_{10}$ , w którym atomy wodoru tworzą sześciennie klatki wokół atomów toru dając wkład do fononowej gęstości stanów w szerokim zakresie częstości. Dogłębna analiza z wykorzystaniem formalizmu równań Eliashberga wykazała, że  $\text{ThH}_{10}$  przechodzi w stan nadprzewodzący w  $T_C = 241,2$  K. Ponadto związek ten cechuje się wysoką wartością przerwy energetycznej ( $\Delta_g = 104$  meV) oraz masy efektywnej elektronu ( $m_e^* = 3,63 m_e$ ). Należy zwrócić uwagę, że nadprzewodnik ten uzyskuje wysoką temperaturę krytyczną w stosunkowo niskim ciśnieniu (100 GPa) - dla porównania  $\text{H}_3\text{S}$  i  $\text{C-S-H}$  uzyskują zbliżoną temperaturę krytyczną ( $[T_C]_{\text{H}_3\text{S}} = 204$  K,  $[T_C]_{\text{C-S-H}} = 288$  K) w ciśnieniach kolejno 200 i 267 GPa.

Podczas analizy układu La-H skupiono się przede wszystkim na wyjaśnieniu rozbieżności uzyskiwanych podczas badań eksperymentalnych. W tym celu wyznaczono teoretycznie temperatury krytyczne wszystkich struktur uzyskujących stabilność pod wpływem ciśnienia. Stwierdzono, że obserwowane doświadczalnie przejście w stan nadprzewodzący w temperaturze 112 K może być tłumaczone tworzeniem się układów o stechiometrii  $\text{LaH}_5$ ,  $\text{LaH}_8$  lub  $\text{LaH}_9$ . Kolejne przejście fazowe metal-nadprzewodnik, obserwowane w 215 K, wyjaśniają  $\text{LaH}_4$ ,  $\text{LaH}_6$ ,  $\text{LaH}_7$  oraz  $\text{LaH}_{10}$  (występujący w grupie przestrzennej  $R\bar{3}m$ ), natomiast zanik oporu elektrycznego w rekordowo wysokiej temperaturze krytycznej 260 K tłumaczy  $\text{LaH}_{10}$  w innym układzie strukturalnym -  $Fm\bar{3}m$ . Ponadto, podczas badań odkryto nieznaną dotąd stabilny układ  $P6mmm - \text{LaH}_{16}$ , który również jest nadprzewodnikiem wysokotemperaturowym. W zależności od ciśnienia (200-300 GPa) jego temperatura krytyczna zmienia się w przedziale 118-156 K.

W ostatniej części pracy doktorskiej przeanalizowano wpływ sprzężenia spin-orbita na

fononowo-indukowany stan nadprzewodzący powstający na modelowych sieciach dwuwymiarowych (kwadratowej i trójkątnej). W pierwszym kroku wyznaczono w sposób analityczny funkcje Eliashberga, fononowe i elektronowe gęstości stanów oraz stałe sprzężenia elektron-fonon dla różnych wartości parametru  $\gamma_0$  modelującego oddziaływanie spin-orbita. Uzyskane wyniki pozwoliły znaleźć wartości krytyczne  $\gamma_0$ , dla których stan nadprzewodzący charakteryzuje się najwyższą temperaturą krytyczną (wynikającą z wysokiej elektronowej gęstości stanów oraz silnego sprzężenia elektronów z drganiami sieci krystalicznej). Wyznaczone analitycznie maksymalne wartości temperatury krytycznej dla sieci kwadratowej i trójkątnej wynoszą kolejno 133,5 K oraz 20,4 K. Należy wyraźnie podkreślić, że formuła Allena-Dynesa oparta jest na silnych przybliżeniach, dlatego w kolejnym etapie zastosowano do wyznaczenia parametrów stanu nadprzewodzącego równania Eliashberga uwzględniające potencjał chemiczny oraz pełną postać elektronowej gęstości stanów. Otrzymane rezultaty wykazały, że temperatura krytyczna dla sieci kwadratowej będzie dużo niższa niż przewidywano (38,4 K) natomiast na sieci trójkątnej faza nadprzewodząca nie będzie się indukować (na co wskazuje zerowa wartość parametru porządku).

Szczególną uwagę należy zwrócić na fakt, że formalizm Eliashberga, mimo iż jest najbardziej dokładnym modelem do analizy układów o silnym sprzężeniu elektron-fonon, nie jest przystosowany bezpośrednio do badania konsekwencji istnienia w układzie dodatkowych oddziaływań. Z tego powodu w ramach rozprawy doktorskiej podjęto próbę uogólnienia klasycznego formalizmu w taki sposób, aby uwzględniał istnienie sprzężenia spin-orbita. W tym celu rozszerzono stosowane do wyprowadzenia równań spinory Nambu do operatorów czteroskładnikowych oraz dodano do hamiltonianu człony związane ze sprzężeniem spin-orbita typu Rashby. Uzyskany model, mimo bardzo skomplikowanej formy, może posłużyć w przyszłości nie tylko do dokładnej analizy rzeczywistych układów o istotnym oddziaływaniu spin-orbita, ale również stanowić pierwszy krok do stworzenia innych uogólnionych modeli do analizy fononowo-indukowanego stanu nadprzewodzącego z uwzględnieniem dodatkowych nietrywialnych oddziaływań (takich jak skorelowane klastry elektronowe czy domieszki magnetyczne).

26.08.2021

S. Wrońska