

Załącznik nr 2 do wniosku o przeprowadzenie postępowania habilitacyjnego

AUTOREFERAT

Artur Piotr Durajski

Instytut Fizyki

Wydział Inżynierii Produkcji i Technologii Materiałów

Politechnika Częstochowska

Spis treści

I. Dane osobowe	2
A) Imię i nazwisko	2
B) Wykształcenie	2
C) Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych	3
II. Wskazanie osiągnięcia wynikającego z art. 16 ust. 2 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki	4
A) Tytuł osiągnięcia naukowego	4
B) Wykaz publikacji wchodzących w skład osiągnięcia naukowego	4
C) Omówienie celu naukowego wymienionych prac i osiągniętych wyników	6
1. Wstęp	6
2. Konwencjonalne nadprzewodnictwo wysokotemperaturowe	7
3. Niekonwencjonalne nadprzewodnictwo wysokotemperaturowe	25
4. Podsumowanie	33
III. Omówienie pozostałych osiągnięć naukowo - badawczych	36
A) Podsumowanie najważniejszych pozostałych osiągnięć naukowych	36
B) Współpraca naukowo-badawcza i staże naukowe	37
C) Projekty badawcze i nagrody za działalność naukową	38
D) Podsumowanie bibliometryczne	38
Bibliografia	39

Artur Dąbowski

I. Dane osobowe

A) Imię i nazwisko

dr inż. Artur Piotr Durajski

B) Wykształcenie

2011 - 2014 **Studia doktoranckie** - Politechnika Częstochowska, Wydział Inżynierii Produkcji i Technologii Materiałów.

Stopień naukowy doktora nauk fizycznych uzyskany na Wydziale Fizyki i Astronomii Uniwersytetu Zielonogórskiego dnia 29 kwietnia 2014 r.

Tytuł rozprawy doktorskiej: *Właściwości termodynamiczne wysokociśnieniowego stanu nadprzewodzącego w związkach wodorowanych.*

Promotor: dr hab. Radosław Szczęśniak.

Rozprawa wyróżniona przez: Radę Naukową Wydziału Fizyki i Astronomii Uniwersytetu Zielonogórskiego, Polskie Towarzystwo Fizyczne oraz Rektora Politechniki Częstochowskiej.

2010 - 2012 **Fakultatywne studia pedagogiczne** - Politechnika Częstochowska, Międzywydziałowe Studium Kształcenia i Doskonalenia Nauczycieli.

2007 - 2011 **Studia magisterskie z fizyki technicznej** - Politechnika Częstochowska, Wydział Inżynierii Procesowej, Materiałowej i Fizyki Stosowanej.

Tytuł pracy magisterskiej: *Analiza własności stanu nadprzewodzącego w wybranych wysokociśnieniowych układach fizycznych: formalizm równań Eliashberga.*

Promotor: dr Radosław Szczęśniak.

Rozprawa wyróżniona przez: Polskie Towarzystwo Fizyczne w ogólnopolskim konkursie na wyróżniającą się pracę magisterską z fizyki.

2006 - 2011 **Studia magisterskie z zarządzania i inżynierii produkcji** - Politechnika Częstochowska, Wydział Zarządzania.

Tytuł pracy magisterskiej: *Zarządzanie produkcją i jakością w przedsiębiorstwie produkującym podzespoły samochodowe.*

Promotor: dr inż. Marek Krynke.

2003 - 2006 II liceum Ogólnokształcące im. Jana Kochanowskiego w Bełchatowie.

Artur Durajski

C) Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych

2014 - obecnie **Adiunkt** w Instytucie Fizyki Politechniki Częstochowskiej.

- od roku 2016 pełnię funkcję kierownika Zakładu Fizyki Ciała Stałego.
- w okresie od 26.07.2018 do 27.08.2018 odbyłem miesięczny staż naukowy w School of Physics and Electronic Engineering, Jiangsu Normal University, Chiny (grupa profesora Yinwei Li).
- w okresie od 01.06.2015 do 31.08.2015 odbyłem trzymiesięczny staż naukowy w The Department of Physics, University of Rome La Sapienza, Włochy (grupa profesora Luciano Pietronero).

Artur Dąbowski

II. Wskazanie osiągnięcia wynikającego z art. 16 ust. 2 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. 2016 r. poz. 882 ze zm. w Dz. U. z 2016 r. poz. 1311)

A) Tytuł osiągnięcia naukowego

Jako osiągnięcie, wynikające z art. 16 ust. 2 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. 2016 r. poz. 882 ze zm. w Dz. U. z 2016 r. poz. 1311), wskazuję cykl dziesięciu powiązanych tematycznie publikacji zatytułowany:

Wysokotemperaturowy stan nadprzewodzący w układach o konwencjonalnym oraz niekonwencjonalnym mechanizmie parowania

B) Wykaz publikacji wchodzących w skład osiągnięcia naukowego (uporządkowanie zgodne z kolejnością omawianych zagadnień)

[A1]. **A. P. Durajski**, R. Szcześniak, Y. Li, 2015, *Non-BCS thermodynamic properties of H_2S superconductor*, *Physica C* **515**, 1-6.

Impact factor: 0,835 (za rok 2015). Liczba cytacji: 38.

Mój wkład w powstanie pracy polegał na zaplanowaniu badań, napisaniu części pakietów obliczeniowych, przeprowadzeniu obliczeń, interpretacji uzyskanych wyników oraz napisaniu manuskryptu. Mój udział procentowy szacuję na 65%.

[A2]. **A. P. Durajski**, R. Szcześniak, L. Pietronero, 2016, *High-temperature study of superconducting hydrogen and deuterium sulfide*, *Annalen der Physik* **528**, 358-364.

Impact factor: 3,039 (za rok 2016). Liczba cytacji: 29.

Mój wkład w powstanie pracy polegał na zaplanowaniu oraz przeprowadzeniu obliczeń numerycznych, wyznaczeniu termodynamiki stanu nadprzewodzącego badanych układów oraz napisaniu manuskryptu. Mój udział procentowy szacuję na 65%.

[A3]. **A. P. Durajski**, 2016, *Quantitative analysis of nonadiabatic effects in dense H_3S and PH_3 superconductors*, *Scientific Reports* **6**, 38570.

Impact factor: 4,259 (za rok 2016). Liczba cytacji: 28.

Artur Durajski

- [A4]. **A. P. Durajski**, R. Szcześniak, 2017, *First-principles study of superconducting hydrogen sulfide at pressure up to 500 GPa*, Scientific Reports **7**, 4473.

Impact factor: 4,122 (za rok 2017). Liczba cytacji: 12.

Mój wkład w powstanie pracy polegał na zaplanowaniu oraz przeprowadzeniu obliczeń DFT przy użyciu oprogramowania Quantum-ESPRESSO, rozwiązaniu równań Eliashberga, wyznaczeniu temperatury krytycznej, interpretacji uzyskanych wyników oraz napisaniu manuskryptu. Mój udział procentowy szacuję na 70%.

- [A5]. R. Szcześniak, **A. P. Durajski**, 2018, *Unusual sulfur isotope effect and extremely high critical temperature in H_3S superconductor*, Scientific Reports **8**, 6037.

Impact factor: 4,122 (za rok 2017). Liczba cytacji: 2.

Mój wkład w powstanie pracy polegał na zaplanowaniu oraz przeprowadzeniu obliczeń DFT przy użyciu oprogramowania Quantum-ESPRESSO, rozwiązaniu równań Eliashberga, interpretacji uzyskanych wyników oraz napisaniu manuskryptu. Mój udział procentowy szacuję na 50%.

- [A6]. **A. P. Durajski**, R. Szcześniak, 2018, *Gradual reduction of the superconducting transition temperature of H_3S by partial replacing sulfur with phosphorus*, Physica C **554**, 38-43.

Impact factor: 1,453 (za rok 2017). Liczba cytacji: 0.

Mój wkład w powstanie pracy polegał na zaplanowaniu oraz przeprowadzeniu obliczeń DFT przy użyciu oprogramowania Quantum-ESPRESSO, wyznaczeniu temperatury krytycznej, interpretacji uzyskanych wyników oraz napisaniu manuskryptu. Mój udział procentowy szacuję na 80%.

- [A7]. **A. P. Durajski**, R. Szcześniak, 2018, *Structural, electronic, vibrational, and superconducting properties of hydrogenated chlorine*, The Journal of Chemical Physics **149**, 074101.

Impact factor: 2,843 (za rok 2017). Liczba cytacji: 0.

Mój wkład w powstanie pracy polegał na zaplanowaniu oraz przeprowadzeniu obliczeń DFT przy użyciu oprogramowania Quantum-ESPRESSO, modyfikacji istniejącego oprogramowania do rozwiązania klasycznych oraz rozszerzonych równań Eliashberga, wyznaczeniu termodynamiki badanego układu, interpretacji uzyskanych wyników oraz napisaniu manuskryptu. Mój udział procentowy szacuję na 80%.

- [A8]. R. Szcześniak, **A. P. Durajski**, 2014, *Anisotropy of the gap parameter in the hole-doped cuprates*, Superconductor Science and Technology **27**, 125004.

Impact factor: 2,325 (za rok 2014). Liczba cytacji: 19.

Artur Durajski

Mój wkład w powstanie pracy polegał na przeprowadzeniu częściowych obliczeń analitycznych oraz przeprowadzeniu obliczeń numerycznych, interpretacji uzyskanych wyników oraz współudziale przy pisaniu finalnej wersji manuskryptu. Mój udział procentowy szacuję na 50%.

- [A9]. **A. P. Durajski**, 2016, *Anisotropic evolution of energy gap in superconducting Bi2212*, *Frontiers of Physics* **11**, 117408.

Impact factor: 2,579 (za rok 2016). Liczba cytacji: 5.

- [A10]. R. Szcześniak, **A. P. Durajski**, A. M. Duda, 2017, *Pseudogap in the Eliashberg approach based on electron-phonon and electron-electron-phonon interaction*, *Annalen der Physik* **529**, 1600254.

Impact factor: 2,557 (za rok 2017). Liczba cytacji: 4.

Mój wkład w powstanie pracy polegał na przeprowadzeniu części obliczeń analitycznych i obliczeń numerycznych, dyskusji uzyskanych wyników oraz napisaniu wstępnej wersji manuskryptu. Mój udział procentowy szacuję na 45%.

- Całkowity impact factor prac od [A1] do [A10] według listy JCR: **28,134**
- Całkowita liczba cytowań prac od [A1] do [A10] według bazy WoS: **137**
(w tym **118** bez autocytowań)

C) Omówienie celu naukowego wyżej wymienionych prac i osiągniętych wyników wraz z omówieniem ich ewentualnego wykorzystania

1. Wstęp

Zjawisko nadprzewodnictwa zaobserwowane po raz pierwszy w 1911 roku przez Heike Kammeringh-Onnesa polega na całkowitym zaniku oporu elektrycznego oraz na zerowej indukcji pola magnetycznego w materiale schłodzonym poniżej pewnej charakterystycznej temperatury zwanej temperaturą krytyczną (T_c). Odkrycie to uznawane jest obecnie za jedno z najważniejszych w historii fizyki.

Pierwszą mikroskopową teorią dającą poprawny opis zjawiska nadprzewodnictwa obserwowanego w metalach, takich jak: Pb, Hg, Sn, Nb oraz w ich stopach była teoria BCS zaproponowana w 1957 roku przez Bardeena, Coopera i Schrieffera [1, 2]. Podstawą tej teorii jest założenie, że poniżej temperatury krytycznej elektrony łączą się w pary (tzw. pary Coopera), tworząc kondensat nadprzewodzący. Zasadniczo do lat osiemdziesiątych ubiegłego wieku uważano teorię BCS za podstawową teorię nadprzewodnictwa. Nowy okres w badaniach stanu nadprzewodzącego rozpoczął się w roku 1986 wraz z odkryciem nadprzewodników ceramicznych na bazie tlenków miedzi [3]. Materiały te charakteryzowały się znacznie wyższymi temperaturami krytycznymi niż nadprzewodniki konwencjonalne

Artur Durajski

o elektronowo - fononowym mechanizmie parowania. Niestety, pojawił się poważny problem z poprawnym opisem termodynamiki i elektrodynamiki ich stanu nadprzewodzącego w ramach klasycznego modelu BCS. Okazuje się, że do dnia dzisiejszego nie ma pełnej, powszechnie akceptowalnej teorii, która tłumaczyłaby mechanizm parowania w tych układach i wskazywała drogę dalszych poszukiwań materiałów mogących nadprzewodzić w temperaturze pokojowej [4, 5]. Gdyby temperaturę krytyczną udało się podnieść chociaż na tyle, żeby nadprzewodniki można było chłodzić za pomocą tańszych rozwiązań niż ciekły hel lub azot, niewątpliwie mogłoby to doprowadzić do rewolucji i ogromnego przełomu technologicznego, podobnego do tego jaki stanowiło wynalezienie elektryczności czy zbudowanie komputera. Między innymi z tego powodu szeroko zakrojone badania nad tym tematem są nieprzerwanie prowadzone od ponad 100 lat.

2. Konwencjonalne nadprzewodnictwo wysokotemperaturowe

Głównym celem prowadzonych przeze mnie badań naukowych była analiza teoretyczna wysokotemperaturowego stanu nadprzewodzącego powstałego w wyniku oddziaływania elektronów z siecią krystaliczną. W szczególności, badaniu poddałem wybrane układy fizyczne, w których wodor odgrywa kluczową rolę w procesie przejścia do stanu zerowej rezystancji w temperaturze wyższej niż temperatura wrzenia ciekłego azotu (77 K).

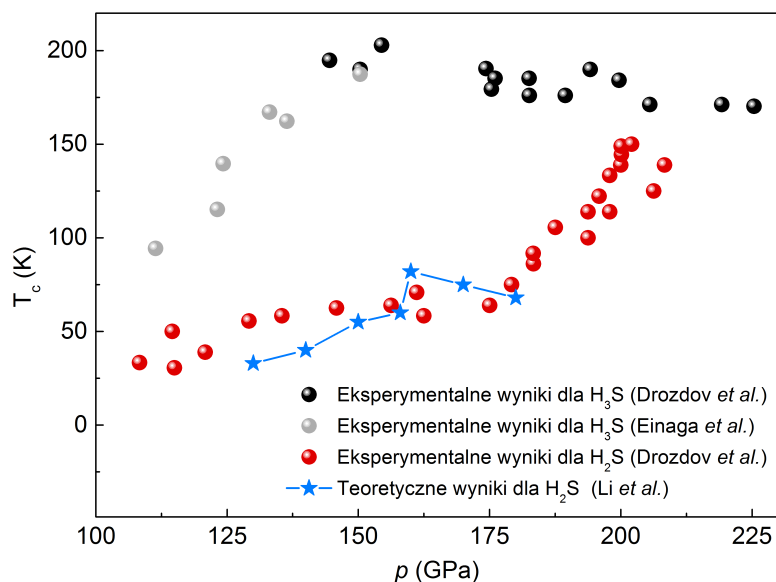
Na możliwość indukcji wysokotemperaturowego stanu nadprzewodzącego w metalicznym wodorze pod wysokim ciśnieniem, po raz pierwszy zwrócił uwagę Ashcroft w 1968 roku [6]. W ostatnich latach ten kierunek badań był niezwykle popularny, co zaowocowało wieloma pracami teoretycznymi [7–11]. Niestety, z uwagi na ograniczone możliwości aparatury badawczej, istnienie stanu nadprzewodzącego w wodorze do dnia dzisiejszego nie zostało potwierdzone w sposób eksperymentalny. Co prawda w roku 2017 opublikowana została praca doświadczalna na temat metalizacji wodoru w pobliżu ciśnienia 500 GPa [12], jednakże wyniki te spotkały się z dużą krytyką środowiska naukowego, co oznacza, że nie można ich traktować jako wystarczająco wiarygodnych [13, 14]. Może się również okazać, że stan nadprzewodzący w wodorze w ogóle nie istnieje, wymaga to jednak przeprowadzenia bardziej precyzyjnych obserwacji.

Na bazie swoich wcześniejszych badań nad stanem nadprzewodzącym, Ashcroft w roku 2004 przewidział, że wprowadzenie wodoru do sieci krystalicznej cięższych pierwiastków, prowadzi będzie do prekompresji chemicznej [15], a tym samym umożliwi znaczne obniżenie wartości ciśnienia metalizacji takiego układu w stosunku do ciśnienia wymaganego do metalizacji czystego wodoru. Jednocześnie Ashcroft zasugerował, że należy spodziewać się przejścia, w tego typu materiałach, w stan nadprzewodzący przy wysokiej wartości temperatury krytycznej i w zakresie ciśnień osiągalnych w laboratoriach. Liczne badania teoretyczne [16–20] potwierdziły powyższe przewidywania i w efekcie stały się inspiracją do dalszych poszukiwań eksperymentalnych. W szczególności należy zwrócić uwagę na wyniki otrzymane przez Li i współpracowników [17], którzy przeprowadzili szeroko zakro-

Artur Domyński

jone badania strukturalne związku H_2S w zakresie ciśnienia $\sim 10 - 200$ GPa. Otrzymane rezultaty pokazują, że wzrost kompresji wywołuje następującą serię przejść strukturalnych: $Pbcm \rightarrow P2/c \rightarrow Pc \rightarrow Pmc2_1$ odpowiednio przy ciśnieniu 8,7 GPa, 29 GPa oraz 65 GPa. Warto zwrócić uwagę, że uzyskane wyniki teoretyczne są zgodne ze wcześniejszymi danymi eksperymentalnymi otrzymanymi przy użyciu dyfrakcji rentgenowskiej (XRD) [21, 22]. Dwa ostatnie przejścia strukturalne pojawiają się przy ciśnieniu 80 GPa ($Pmc2_1 \rightarrow P-1$) oraz 160 GPa ($P-1 \rightarrow Cmca$). Co ciekawe, wyniki uzyskane w pracy [17] stoją w sprzeczności z wcześniejszymi prognozami teoretycznymi sugerującymi, że H_2S dysocjuje na elementarną siarkę i wodór pod wysokim ciśnieniem [23]. Należy jednak zauważyć, że częściowy rozkład H_2S zaobserwowano w badaniach prowadzonych przy użyciu spektroskopii Ramana [24] i XRD [25] w temperaturze pokojowej powyżej 27 GPa. Obliczenia struktury elektronowej wykonane w pracy [17] sugerują wyraźnie, że związek H_2S jest izolatorem do ciśnienia 130 GPa. Wynik ten dość dobrze koreluje z wartością ciśnienia metalizacji równą około 96 GPa, określoną doświadczalnie [26]. Ponadto, Li i współpracownicy wykazali, że w zakresie od 130 do 180 GPa związek H_2S wykazuje istnienie stanu nadprzewodzącego o maksymalnej temperaturze krytycznej równej ~ 80 K.

W grudniu 2014 roku zaprezentowano pierwsze wyniki doświadczalne [29] (zaktualizowane w czerwcu 2015 roku [27] oraz potwierdzone w maju 2016 roku [28]), które dowodzą, że próbka H_2S spreparowana w niskiej temperaturze $T < 100$ K i umieszczona pod wysokim ciśnieniem, uzyskanym w komorze kowadła diamentowego, posiada wysokie wartości temperatury krytycznej. W szczególności, w zakresie ciśnień od 115 do 200 GPa, T_c rośnie



Rysunek 1: Temperatura krytyczna w funkcji ciśnienia dla próbki H_2S spreparowanej w niskiej temperaturze (czerwone kule) oraz próbki spreparowanej w temperaturze pokojowej, w której w wyniku działania ciśnienia doszło do dysocjacji i powstania związku H_3S (szare i czarne kule) [27, 28]. Wyniki teoretyczne pochodzą z pracy [17].

Artur Doryński

od 31 do 150 K [27]. Jak pokazano na rysunku 1, rezultaty eksperymentalne niezwykle dobrze zgadzają się z przewidywaniami teoretycznymi poczynionymi przez Li i współpracowników [17]. Co ciekawe, w próbce przygotowanej w temperaturze pokojowej, powyżej ciśnienia 43 GPa dochodzi do dysocjacji wyjściowego związku według następującego schematu: $3\text{H}_2\text{S} \rightarrow 2\text{H}_3\text{S} + \text{S}$ [30–32]. W nowo powstałym układzie H_3S pod ciśnieniem 150 GPa indukuje się stan nadprzewodzący o temperaturze krytycznej wynoszącej aż 203 K. Dodatkowo należy podkreślić fakt, że dla H_3S zaobserwowano silny efekt izotopowy pochodzący od wodoru, co wyraźnie sugeruje elektronowo - fononowy charakter stanu nadprzewodzącego. Z fizycznego punktu widzenia uzyskany rezultat oznacza, że odkryto nadprzewodnik o najwyższej, jak dotąd znanej wartości temperatury krytycznej. Tym samym omawiane wyniki eksperymentalne można uznać za przełomowe z punktu widzenia badań z zakresu szeroko pojętego nadprzewodnictwa wysokotemperaturowego.

W świetle powyższych faktów eksperymentalnych oraz doniesień teoretycznych, naturalnym kierunkiem moich badań naukowych było poszerzenie wiedzy na temat stanu nadprzewodzącego w rodzinie związków H_2S i H_3S , siostrzanych układach H_3Cl i H_3P oraz mieszaninie $\text{H}_3\text{S}_{1-x}\text{P}_x$. Przede wszystkim szukałem sposobu na zwiększenie wartości temperatury krytycznej w tych układach i zbliżenie się możliwie blisko do temperatury pokojowej.

Z fizycznego punktu widzenia, opis stanu nadprzewodzącego omawianych związków bazuje na idei wysuniętej przez H. Fröhlicha [33, 34], tzn. na oddziaływaniu gazu elektronowego z drganiami sieci krystalicznej, które w ramach drugiej kwantyzacji może być modelowane następującym operatorem statystycznym [35]:

$$H = H^{(0)} + H^{(1)}, \quad (1)$$

gdzie:

$$H^{(0)} = \sum_{j\mathbf{k}\sigma} \bar{\varepsilon}_{j\mathbf{k}} c_{j\mathbf{k}\sigma}^\dagger c_{j\mathbf{k}\sigma} + \sum_{\nu\mathbf{q}} \omega_{\nu\mathbf{q}} b_{\nu\mathbf{q}}^\dagger b_{\nu\mathbf{q}}, \quad (2)$$

$$H^{(1)} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{j\nu} \sum_{\mathbf{k}\mathbf{q} \neq 0\sigma} g_\nu^{j\mathbf{k}+\mathbf{q},l\mathbf{k}}(\mathbf{q}) c_{j\mathbf{k}+\mathbf{q}\sigma}^\dagger c_{l\mathbf{k}\sigma} (b_{\nu\mathbf{q}} + b_{\nu-\mathbf{q}}^\dagger). \quad (3)$$

Wielkości $c_{j\mathbf{k}\sigma}^\dagger$ oraz $c_{j\mathbf{k}\sigma}$ to odpowiednio operator kreacji i anihilacji stanu elektronowego w j -tym paśmie o pędzie \mathbf{k} i spinie $\sigma \in \{\uparrow, \downarrow\}$. Symbol $\bar{\varepsilon}_{j\mathbf{k}}$ definiowany jest wzorem: $\bar{\varepsilon}_{j\mathbf{k}} = \varepsilon_{j\mathbf{k}} - \mu$, przy czym $\varepsilon_{j\mathbf{k}}$ to energia pasmowa elektronów a μ oznacza potencjał chemiczny. $b_{\nu\mathbf{q}}^\dagger$ oraz $b_{\nu\mathbf{q}}$ reprezentują odpowiednio operator kreacji oraz anihilacji fononu o modzie ν i pędzie \mathbf{q} , $\omega_{\nu\mathbf{q}}$ determinuje wartość energii fononowej. Energia oddziaływania elektron - fonon dana jest przez $g_\nu^{j\mathbf{k}+\mathbf{q},l\mathbf{k}}(\mathbf{q})$.

Eliminując fononowe stopnie swobody, poprzez transformację kanoniczną, z powyższego operatora statystycznego, otrzymuje się hamiltonian teorii BCS, który następnie można

Artur Doryński

analizować w ramach przybliżenia średniego pola. Niestety, takie podejście nie pozwala na ilościowy opis stanu nadprzewodzącego układów, w których wartość sprzężenia elektron - fonon (λ) jest większa niż $\sim 0,5$ (umowna granica słabego sprzężenia).

W większości nadprzewodników wodorowanych mamy doczynienia z silnym $\lambda > 1$ lub bardzo silnym $\lambda > 2$ oddziaływaniem elektronów z siecią krystaliczną. Do pierwszej grupy można zaliczyć między innymi, takie związki jak: SiH_4 , SnH_4 , LaH_{10} , ScH_6 czy H_2S [17, 36, 37]. Natomiast układami charakteryzującymi się bardzo silnym sprzężeniem elektron-fonon są między innymi CaH_6 , YH_6 , YH_{10} , SrH_{10} oraz H_3S [20, 36, 37]. W związku z powyższym, przeprowadzona przeze mnie analiza właściwości termodynamicznych wspomnianych wcześniej materiałów bazowała na formalizmie równań Eliashberga [38], stanowiącym uogólnienie teorii BCS na układy charakteryzujące się silnym sprzężeniem elektron - fonon [39]. W przeciwieństwie do teorii BCS, wyniki uzyskiwane w ramach formalizmu Eliashberga są na poziomie ilościowym zgodne z pomiarami eksperymentalnymi niezależnie od tego czy analizowany układ charakteryzuje się silnym, czy słabym sprzężeniem elektron - fonon. Istnieją nawet pewne przesłanki mówiące, że formalizm Eliashberga może być używany do analizy właściwości termodynamicznych wysokotemperaturowych nadprzewodników tlenowo - miedziowych [40, 41].

W celu wyprowadzenia układu równań Eliashberga, należy w pierwszym kroku zapisać operator (1) w notacji macierzowej przy użyciu spinorów Nambu [42]. Następnie, aby uzyskać równanie typu Dysona [43], definiuje się macierzową funkcję Greena Matsubary [44], w której elementy diagonalne opisują właściwości termodynamiczne stanu normalnego powyżej temperatury krytycznej, natomiast elementy pozadiagonalne charakteryzują stan nadprzewodzący [45]. W ostatnim etapie rachunków stosuje się procedurę samouzgodnienia do wyrażenia na energię własną.

W przypadku nadprzewodników posiadających szerokie pasma energetyczne, takich jak związki wodorowane znajdujące się pod wysokim ciśnieniem, układ równań Eliashberga na funkcję parametru porządku $\varphi_n = \varphi(i\omega_n)$ oraz czynnik renormalizujący funkcję falową $Z_n = Z(i\omega_n)$ przyjmuje następującą postać (wersja izotropowa, jednopasmowa):

$$\varphi_n = \pi T \sum_{m=-M}^M \frac{\Lambda_{n,m} - \mu^* \theta(\omega_c - |\omega_m|)}{\sqrt{\omega_m^2 Z_m^2 + \varphi_m^2}} \varphi_m, \quad (4)$$

$$Z_n = 1 + \frac{\pi T}{\omega_n} \sum_{m=-M}^M \frac{\Lambda_{n,m}}{\sqrt{\omega_m^2 Z_m^2 + \varphi_m^2}} \omega_m Z_m, \quad (5)$$

gdzie ω_n to n -ta fermionowa częstość Matsubary: $\omega_n = (\pi/\beta)(2n - 1)$, θ to funkcja Heaviside'a, natomiast ω_c oznacza energię odcięcia. Standardowo przyjmuje się, że wartość ω_c zawiera się w przedziale od $3\omega_D$ do $10\omega_D$, gdzie ω_D to częstość Debye'a [46], której wartość, w przypadku analizowanych przeze mnie układów wodorowanych, mieści się w przedziale od 200 do 350 meV w zależności od wartości przyłożonego ciśnienia. Jądro parujące dla

Artur Domyński

oddziaływania elektron - fonon definiowane jest w następujący sposób:

$$\Lambda_{n,m} = 2 \int_0^{\omega_D} d\omega \frac{\omega}{\omega^2 + (\omega_n - \omega_m)^2} \alpha^2 F(\omega). \quad (6)$$

Funkcja Eliashberga ($\alpha^2 F(\omega)$), będąca jednym z dwóch elementów wejściowych do równań Eliashberga, pełni funkcję pomostu pomiędzy teorią a eksperymentem. Obliczana jest najczęściej przy pomocy metod kwantowo - mechanicznych (DFT) [47–49]. Można ją również wyznaczyć doświadczalnie w eksperymencie tunelowym [50, 51] lub przy użyciu kątowno rozdzielczej spektroskopii fotoelektronów (metoda ARPES, z ang. angle-resolved photoemission spectroscopy) [52]. Z teoretycznego punktu widzenia, podejście eksperymentalne jest o tyle istotne, że zapewnia możliwość bezpośredniego porównania otrzymanych wyników doświadczalnych i numerycznych, co stanowi test na dokładność obliczeń teoretycznych [53].

W formalizmie Eliashberga, w sytuacji, gdy znana jest eksperymentalna wartość T_c , pseudopotencjał kulombowski μ^* (drugi element wejściowy do równań Eliashberga), modelujący oddziaływanie deparujące pomiędzy elektronami, dobiera się w taki sposób, by temperatura krytyczna uzyskana z obliczeń numerycznych zgadzała się z jej wartością otrzymaną z pomiarów eksperymentalnych. W przypadku braku danych doświadczalnych przybliżoną wartość parametru μ^* można oszacować przy pomocy formuły Morela - Andersona [54, 55]:

$$\mu^* = \frac{\mu}{1 + \mu \ln\left(\frac{\varepsilon_F}{\omega_{\ln}}\right)}, \quad (7)$$

gdzie $\mu = \rho(\varepsilon_F) U_c$. Symbol U_c reprezentuje potencjał kulombowski, $\rho(\varepsilon_F)$ oznacza elektronową gęstość stanów na poziomie Fermiego (ε_F). Wielkość ω_{\ln} oznacza częstość logarytmiczną:

$$\omega_{\ln} = \exp\left(\frac{2}{\lambda} \int_0^{\omega_D} d\omega \frac{\alpha^2 F(\omega) \ln(\omega)}{\omega}\right). \quad (8)$$

W literaturze, dla parametru μ^* przyjmuje się z reguły wartość z przedziału pomiędzy 0,1 a 0,2. W stosunkowo prosty sposób można udowodnić, że założenie to jest poprawne w przypadku badanych przeze mnie związków wodorowanych. Zauważmy, że maksymalna wartość μ^* określona może zostać przy założeniu, że $\mu \rightarrow +\infty$ (granica nieskończonego U_c), co pozwala na zapis formuły (7) w następującej postaci [55]:

$$\mu_{\max}^* = \frac{1}{\ln\left(\frac{\varepsilon_F}{\omega_{\ln}}\right)}, \quad (9)$$

Przykładowo, dla związku H_3S pod ciśnieniem 200 GPa otrzymujemy $\varepsilon_F = 17,506$ eV oraz $\omega_{\ln} = 131$ meV [56], co w efekcie daje $\mu_{\max}^* \approx 0,2$. Dodatkowo w publikacji [56] potwierdziłem, iż powyższy wynik zgadza się z oszacowaniem krytycznej wartości μ^* przeprowadzonym przy pomocy równań Eliashberga w oparciu o znajomość eksperymentalnej wartości temperatury krytycznej ($\mu_c^* = 0,204$).

Artur Domyński

Patrząc jednak na omawiane zagadnienie szerzej, należy zwrócić uwagę, że $\varepsilon_F \gg \omega_{\text{ln}}$, stąd w ramach rozpatrywanego podejścia Morela - Andersona, wartość pseudopotencjału kulombowskiego jest z regóły rzędu 0,1 – 0,2 oraz $\mu^* \ll \mu$. Powyższy rezultat stanowi pewien problem, gdyż w wielu przypadkach wysokociśnieniowy stan nadprzewodzący charakteryzowany jest przez $\mu^* \geq 0,3$. Sytuacja taka ma miejsce na przykład w licie gdzie pseudopotencjał kulombowski wzrasta wraz z ciśnieniem do wartości równej 0,36 dla $p = 29,7$ GPa [57]. Problem ten rozwiązali Bauer, Han i Gunnarsson, przeprowadzając rachunki do drugiego rzędu względem U_c [58], na których podstawie stwierdzili, że efekty retardacyjne, również i w tym przypadku, prowadzą do redukcji wartości $\mu \rightarrow \mu^*$, niemniej jednak nie tak znacznej, jak w modelu Morela - Andersona. W rozpatrywanym przypadku uzyskano wzór:

$$\mu^* = \frac{\mu + a\mu^2}{1 + \mu \ln\left(\frac{\varepsilon_F}{\omega_{\text{ln}}}\right) + a\mu^2 \ln\left(\frac{\alpha\varepsilon_F}{\omega_{\text{ln}}}\right)}, \quad (10)$$

gdzie stała a wynosi 1,38 oraz $\alpha \simeq 0,10$. W granicy nieskończonego U_c otrzymujemy:

$$\mu_{\text{max}}^* = \frac{1}{\ln\left(\frac{\alpha\varepsilon_F}{\omega_{\text{ln}}}\right)}. \quad (11)$$

W przypadku H_3S wartość pseudopotencjału kulombowskiego otrzymana przy pomocy powyższej formuły ($\mu_{\text{max}}^* \approx 0,38$) jest wyraźnie zawyżona w stosunku do obliczeń numerycznych. Niemniej jednak analiza przeprowadzona dla H_5S_2 pokazuje, że w ekstremalnych przypadkach dla związków wodorowanych μ^* może przyjmować nawet wartości większe od 0,4 [59].

W trakcie prowadzonych badań, równania Eliashberga rozwiązywałem na osi urojonej oraz w reprezentacji mieszanej (równania zdefiniowane jednocześnie na osi urojonej i rzeczywistej). Stosowałem metody iteracyjne opisane między innymi w pracy [60]. W szczególności, równania określone na osi urojonej pozwoliły na ilościowe wyznaczenie wartości temperatury krytycznej, różnicy energii swobodnej pomiędzy stanem normalnym i nadprzewodzącym, termodynamicznego pola krytycznego, ciepła właściwego dla stanu nadprzewodzącego oraz przybliżonych wartości przerwy energetycznej na poziomie Fermiego i masy efektywnej elektronu. Dokładne wartości dwóch ostatnich wielkości zostały wyznaczone przy pomocy równań Eliashberga w reprezentacji mieszanej [46, 61]:

Artur Doryński

$$\begin{aligned}
\varphi(\omega + i\delta) &= \frac{\pi}{\beta} \sum_{m=-M}^M [\lambda(\omega - i\omega_m) - \mu^* \theta(\omega_c - |\omega_m|)] \frac{\varphi_m}{\sqrt{\omega_m^2 Z_m^2 + \varphi_m^2}} \quad (12) \\
&+ i\pi \int_0^{+\infty} d\omega' \alpha^2 F(\omega') \left[[N(\omega') + f(\omega' - \omega)] \right. \\
&\times \left. \frac{\varphi(\omega - \omega' + i\delta)}{\sqrt{(\omega - \omega')^2 Z^2(\omega - \omega' + i\delta) - \varphi^2(\omega - \omega' + i\delta)}} \right] \\
&+ i\pi \int_0^{+\infty} d\omega' \alpha^2 F(\omega') \left[[N(\omega') + f(\omega' + \omega)] \right. \\
&\times \left. \frac{\varphi(\omega + \omega' + i\delta)}{\sqrt{(\omega + \omega')^2 Z^2(\omega + \omega' + i\delta) - \varphi^2(\omega + \omega' + i\delta)}} \right]
\end{aligned}$$

oraz

$$\begin{aligned}
Z(\omega + i\delta) &= 1 + \frac{i\pi}{\omega\beta} \sum_{m=-M}^M \lambda(\omega - i\omega_m) \frac{\omega_m Z_m}{\sqrt{\omega_m^2 Z_m^2 + \varphi_m^2}} \quad (13) \\
&+ \frac{i\pi}{\omega} \int_0^{+\infty} d\omega' \alpha^2 F(\omega') \left[[N(\omega') + f(\omega' - \omega)] \right. \\
&\times \left. \frac{(\omega - \omega') Z(\omega - \omega' + i\delta)}{\sqrt{(\omega - \omega')^2 Z^2(\omega - \omega' + i\delta) - \varphi^2(\omega - \omega' + i\delta)}} \right] \\
&+ \frac{i\pi}{\omega} \int_0^{+\infty} d\omega' \alpha^2 F(\omega') \left[[N(\omega') + f(\omega' + \omega)] \right. \\
&\times \left. \frac{(\omega + \omega') Z(\omega + \omega' + i\delta)}{\sqrt{(\omega + \omega')^2 Z^2(\omega + \omega' + i\delta) - \varphi^2(\omega + \omega' + i\delta)}} \right],
\end{aligned}$$

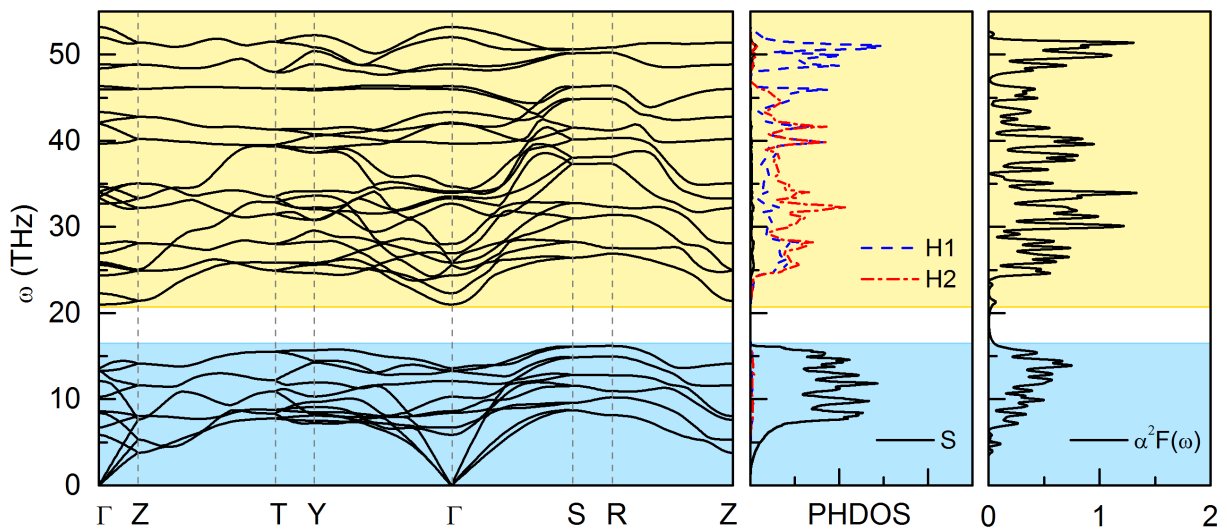
gdzie symbole $N(\omega)$ i $f(\omega)$ oznaczają odpowiednio funkcję Bosego-Einsteina i Fermiego-Diraca:

$$N(\omega) = \left(\frac{1}{e^{\beta\omega} - 1} \right) \quad \text{oraz} \quad f(\omega) = \left(\frac{1}{e^{\beta\omega} + 1} \right). \quad (14)$$

Szczegółowe wyniki, dotyczące wysokotemperaturowego stanu nadprzewodzącego w układach o czysto elektronowo - fononowym mechanizmie parowania, zawarte w publikacjach [A1] – [A7] stanowiących osiągnięcie naukowe, prezentuję poniżej.

Artur Domyński

W pracy [A1], bazując na funkcjach spektralnych Eliashberga wyznaczonych przez Li i współpracowników [17], poddałem analizie układ H_2S znajdujący się pod działaniem ciśnienia z zakresu od 130 do 180 GPa. Dla wartości pseudopotencjału kulombowskiego równej 0,15 odtworzyłem eksperymentalną zależność temperatury krytycznej od ciśnienia, $T_c \in \langle 31, 88 \rangle$ K oraz określiłem pozostałe istotne wielkości termodynamiczne stanu nadprzewodzącego, takie jak przerwa energetyczna na powierzchni Fermiego, ciepło właściwe oraz termodynamiczne pole krytyczne. Ze względu na silne sprzężenie elektron - fonon oraz efekty retardacyjne, otrzymane rezultaty istotnie odbiegają od klasycznych przewidywań teorii BCS. Poprzez uogólnienie uzyskanych wyników, oszacowałem maksymalną wartość temperatury krytycznej możliwą do zaobserwowania w związkach typu H_nS , gdzie $n = 1, 2, 3$. W pierwszym kroku zauważyłem, że wkłady do funkcji Eliashberga pochodzące od siarki i wodoru są bardzo wyraźnie rozseparowane. W szczególności, w zakresie niskich częstotliwości decydujące znaczenie ma oddziaływanie elektron - fonon pochodzące od siarki, natomiast dla wyższych częstotliwości istotny staje się wkład od wodoru [17]. Omawiana sytuacja zobrazowana została na rysunku 2, na którym zaprezentowano wyniki dla ciśnienia 160 GPa, przy którym Li i współpracownicy [17] odnotowali najwyższą temperaturę krytyczną równą ~ 80 K.



Rysunek 2: Spektrum fononowe, fononowa gęstość stanów (PhDOS) oraz funkcja Eliashberga $\alpha^2F(\omega)$ dla H_2S znajdującego się pod ciśnieniem 160 GPa [17].

Opierając się na powyższym fakcie, modelową funkcję Eliashberga można zapisać w następujący sposób:

$$\alpha^2F(\omega) = \lambda_0^S \left(\frac{\omega}{\omega_{\max}^S} \right)^2 \theta(\omega_{\max}^S - \omega) + \lambda_0^H \left(\frac{\omega}{\omega_{\max}^H} \right)^2 \theta(\omega_{\max}^H - \omega), \quad (15)$$

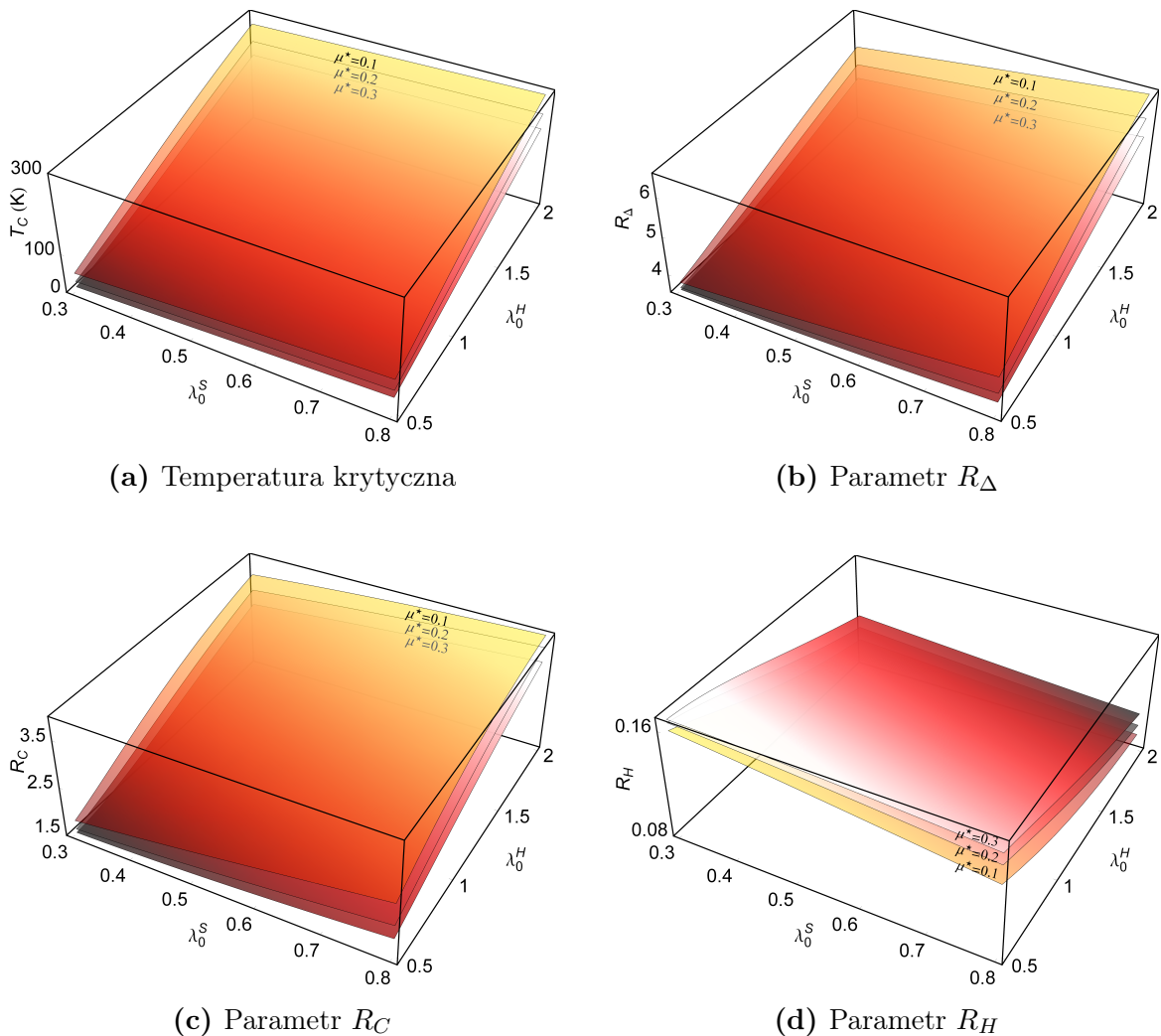
gdzie λ_0^S i λ_0^H są wkładami do stałej sprzężenia elektron - fonon pochodzącymi odpowiednio od siarki i wodoru. Z kolei symbole ω_{\max}^S i ω_{\max}^H oznaczają odpowiednio maksymalne

Artur Doryński

częstości fononowe. Na podstawie wcześniejszych badań przyjąłem następujące parametry wejściowe: $\lambda_0^S \in \langle 0,3, 0,8 \rangle$ i $\omega_{\max}^S = 70$ meV [62] oraz $\lambda_0^H \in \langle 0,5, 2,0 \rangle$ i $\omega_{\max}^H = 220$ meV [8].

W wyniku przeprowadzonej analizy stwierdziłem, że maksymalna wartość temperatury krytycznej, dla $\mu^* = 0,1$, wynosi 290 K. Należy zwrócić uwagę, że wzięty do obliczeń pseudopotencjał kulombowski odpowiada oszacowaniu przeprowadzonemu w fundamentalnej pracy Ashcrofta [15]. Z fizycznego punktu widzenia, otrzymana wartość T_c stanowi niezwykle istotny wynik, ponieważ pokazuje, iż istnieje realna szansa na osiągnięcie stanu nadprzewodzącego w temperaturze krytycznej zbliżonej do temperatury pokojowej. Wynik ten stanowi również bezpośrednią motywacją do moich dalszych badań mających na celu znalezienie sposobu na podniesienie T_c .

W analogiczny sposób wyznaczyłem bezwymiarowe parametry związane z przerwą energetyczną, ciepłem właściwym oraz termodynamicznym polem krytycznym: $R_\Delta = 2\Delta(0)/k_B T_c$, $R_C = \Delta C(T_c)/C^N(T_c)$ oraz $R_H = T_c C^N(T_c)/H_C^2(0)$. Należy zauważyć, że powyższe stosunki, w ramach klasycznej teorii BCS, przyjmują uniwersalne wartości:



Rysunek 3: Temperatura krytyczna oraz bezwymiarowe parametry R_Δ , R_C i R_H w funkcji stałych sprzężenia λ_0^S i λ_0^H dla wybranych wartości pseudopotencjału kulombowskiego.

Artur Doryński

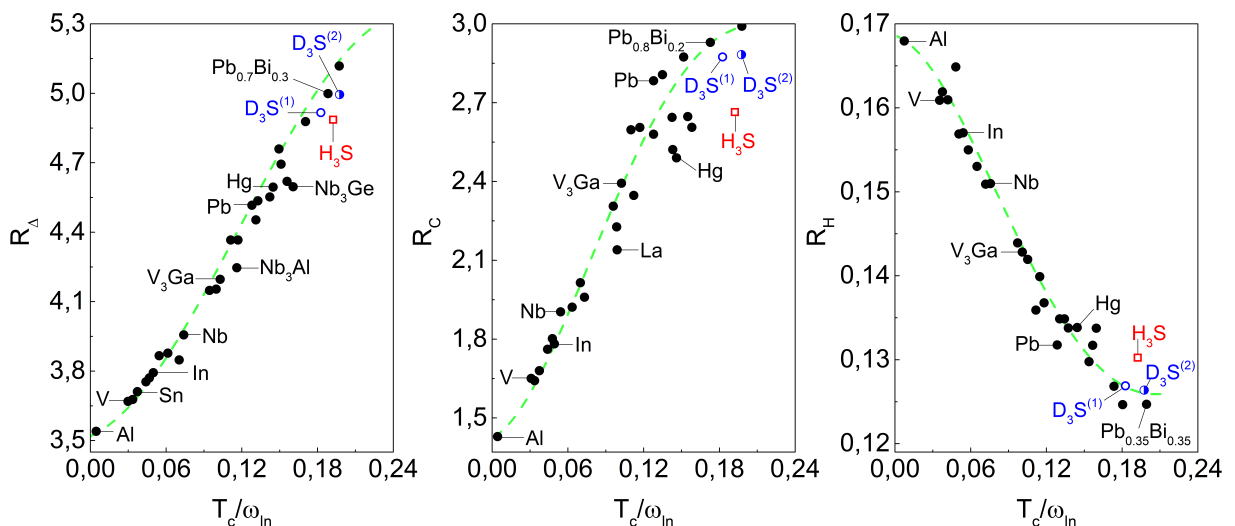
$R_\Delta = 3,53$, $R_C = 1,43$ oraz $R_H = 0,168$. W przypadku związków H_nS maksymalne wartości parametrów R_Δ i R_C oraz minimalna wartość parametru R_H wyraźnie odbiegają od przewidywań klasycznej teorii BCS i są równe odpowiednio: 6,53, 3,99 oraz 0,093. Pełne wyniki w funkcji stałych sprzężenia λ_0^S i λ_0^H dla wybranych wartości pseudopotencjału kulombowskiego zostały zebrane na rysunku 3. Zaprezentowane rezultaty, a w szczególności wyniki dla T_c , sugerują możliwość uzyskania stanu nadprzewodzącego w temperaturze pokojowej w rodzinie związków wodorowanych zbudowanych na bazie siarki. W oparciu o ten wniosek powstały publikacje [A4] – [A7] analizujące konkretne ścieżki mogące doprowadzić do osiągnięcia temperatury krytycznej wyższej niż 203 K.

W pierwszym kroku, w publikacji [A2] szczegółowym badaniom poddałem związek H_3S oraz jego izotopowy odpowiednik D_3S . Na podstawie funkcji spektralnych wyznaczonych w pracy [63], dla ciśnienia wynoszącego 150 GPa odtworzyłem eksperymentalną wartość temperatury krytycznej równą 203 K dla H_3S oraz 147 K dla D_3S . Przy czym wnikliwie przedyskutowałem fakt zmiany wartości współczynnika izotopowego α wraz z ciśnieniem. Dla czystych metali spełniona jest zależność $T_c M^\alpha = const$, gdzie M jest masą atomową izotopu wchodzącego w skład struktury krystalicznej nadprzewodnika, a wykładnik α jest w przybliżeniu równy 0,5 [64]. Na tej podstawie można określić wykładnik α dla badanych związków następującym wzorem:

$$\alpha = -\frac{\ln[T_c]_{D_3S} - \ln[T_c]_{H_3S}}{\ln[M]_D - \ln[M]_H}, \quad (16)$$

gdzie $[T_c]_{H_3S}$ ($[T_c]_{D_3S}$) jest temperaturą krytyczną układu na bazie wodoru (deuteru), a $[M]_H$ ($[M]_D$) jest masą atomową wodoru (deuteru).

W omawianej pracy, na podstawie liniowego dopasowania eksperymentalnych danych



Rysunek 4: Bezwymiarowe parametry R_Δ , R_C i R_H w funkcji T_c/ω_{In} . Punkty eksperymentalne zaczerpnięte z pracy [39]. Wyniki dla $D_3S^{(1)}$ oraz $D_3S^{(2)}$ odpowiadają odpowiednio temperaturze krytycznej równej 147 K oraz 159 K.

Artur Doryński

$T_c(p)$ dla H_3S i D_3S oraz poprzez analizę wartości pseudopotencjału kulombowskiego przy użyciu wzoru Morela - Andersona [54, 55] zasugerowałem, że eksperymentalna wartość T_c dla D_3S jest zaniżona i w rzeczywistości powinna wynosić około 159 K, co pozwoliłoby na otrzymanie wartości α równej 0,35 (wartość obserwowana w wyższych ciśnieniach od 170 do 220 GPa). W przeciwnym wypadku omawiany współczynnik wynosi 0,47. Dodatkowo, własności termodynamiczne badanych układów porównałem z własnościami innych konwencjonalnych nadprzewodników. Okazało się, że mimo wyraźnych odstępstw od przewidywań teorii BCS, związki H_3S oraz D_3S idealnie wpasowują się w trend wyznaczony przez inne nadprzewodniki konwencjonalne. Zobrazowane zostało to na rysunku 4 poprzez zestawienie otrzymanych bezwymiarowych parametrów R_Δ , R_C i R_H w funkcji T_c/ω_{ln} .

Na uwagę zasługuje fakt, że omawiana praca została wyróżniona przez edytora czasopisma *Annalen der Physik* (Editor's Choice) i umieszczona na okładce majowego wydania w roku 2016 [65]. Mało tego, została również uznana za jedną z najbardziej interesujących prac w 2016 roku [66].

Zasadność stosowania klasycznego formalizmu równań Eliashberga do opisu związków wodorowanych potwierdzona została, w pracy [A3], analizą wpływu poprawek wierzchołkowych oddziaływania elektron - fonon pierwszego rzędu na stan nadprzewodzący w H_3S i siostrzanym układzie H_3P , dla którego wyniki eksperymentalne potwierdzają występowanie fazy nadprzewodzącej poniżej temperatury 103 K [67]. W szczególności, stosując metody teorii funkcjonału gęstości (ang. density functional theory, DFT) zaimplementowane w oprogramowaniu Quantum-ESPRESSO wyznaczyłem własności elektronowe i fononowe omawianych związków oraz określiłem funkcje Eliashberga zdefiniowane następująco [47, 48]:

$$\alpha^2 F(\omega) = \frac{1}{2\pi\rho(\varepsilon_F)} \sum_{\nu\mathbf{q}} \delta(\omega - \omega_{\nu\mathbf{q}}) \frac{\gamma_{\nu\mathbf{q}}}{\omega_{\nu\mathbf{q}}}, \quad (17)$$

gdzie symbol $\gamma_{\nu\mathbf{q}}$ określa szerokość linii fononowych:

$$\gamma_{\nu\mathbf{q}} = 2\pi\omega_{\nu\mathbf{q}} \sum_{ij} \int \frac{d^3k}{\Omega_{BZ}} |g_\nu^{j\mathbf{k}+\mathbf{q},i\mathbf{k}}(\mathbf{q})|^2 \delta(\varepsilon_{i\mathbf{q}} - \varepsilon_F) \delta(\varepsilon_{j\mathbf{k}+\mathbf{q}} - \varepsilon_F). \quad (18)$$

Następnie, na podstawie wyznaczonych funkcji $\alpha^2 F(\omega)$ dla ciśnienia 200 GPa odtworzyłem eksperymentalne wartości temperatur krytycznych (178 K dla H_3S oraz 81 K dla H_3P) przy użyciu klasycznych równań Eliashberga oraz równań uzupełnionych o poprawki wierzchołkowe, które przyjmują następującą postać [68, 69]:

$$\begin{aligned} \varphi_n &= \pi T \sum_{m=-M}^M \frac{\Lambda_{n,m} - \mu^* \theta(\omega_c - |\omega_m|)}{\sqrt{\omega_m^2 Z_m^2 + \varphi_m^2}} \varphi_m \\ &- \frac{\pi^3 T^2}{4\varepsilon_F} \sum_{m=-M}^M \sum_{m'=-M}^M \frac{\Lambda_{n,m} \Lambda_{n,m'}}{\sqrt{(\omega_m^2 Z_m^2 + \varphi_m^2) (\omega_{m'}^2 Z_{m'}^2 + \varphi_{m'}^2) (\omega_{-n+m+m'}^2 Z_{-n+m+m'}^2 + \varphi_{-n+m+m'}^2)}} \\ &\times [\varphi_m \varphi_{m'} \varphi_{-n+m+m'} + 2\varphi_m \omega_{m'} Z_{m'} \omega_{-n+m+m'} Z_{-n+m+m'} - \omega_m Z_m \omega_{m'} Z_{m'} \varphi_{-n+m+m'}] \end{aligned} \quad (19)$$

Artur Doryński

oraz

$$\begin{aligned}
Z_n &= 1 + \frac{\pi T}{\omega_n} \sum_{m=-M}^M \frac{\Lambda_{n,m}}{\sqrt{\omega_m^2 Z_m^2 + \varphi_m^2}} \omega_m Z_m \\
&- \frac{\pi^3 T^2}{4\varepsilon_F \omega_n} \sum_{m=-M}^M \sum_{m'=-M}^M \frac{\Lambda_{n,m} \Lambda_{n,m'}}{\sqrt{(\omega_m^2 Z_m^2 + \varphi_m^2) (\omega_{m'}^2 Z_{m'}^2 + \varphi_{m'}^2) (\omega_{-n+m+m'}^2 Z_{-n+m+m'}^2 + \varphi_{-n+m+m'}^2)}} \\
&\times [\omega_m Z_m \omega_{m'} Z_{m'} \omega_{-n+m+m'} Z_{-n+m+m'} + 2\omega_m Z_m \varphi_{m'} \varphi_{-n+m+m'} - \varphi_m \varphi_{m'} \omega_{-n+m+m'} Z_{-n+m+m'}].
\end{aligned} \tag{20}$$

Na podstawie otrzymanych wyników można zaobserwować wyraźną redukcję wartości pseudopotencjału kulombowskiego w chwili uwzględnienia poprawek wierzchołkowych. Jest to istotny wynik, ponieważ zmniejsza wkład parametru, który tak naprawdę pełni funkcję dopasowującą wyniki teoretyczne do danych eksperymentalnych. Dalsza analiza pokazała jednak, że mimo zmiany wartości parametru deparującego o -9.3% w przypadku H_3S i o -5.7% w przypadku H_3P przebieg parametru porządku uzyskany w ramach klasycznych równań Eliashberga nie różni się od tego uzyskanego przy użyciu równań rozszerzonych o poprawki wierzchołkowe. Oznacza to, że własności termodynamiczne badanych układów mogą być z powodzeniem analizowane w ramach klasycznego podejścia Migdala-Eliashberga, pod warunkiem, że pseudopotencjał kulombowski zostanie odpowiednio dobrany. Badania dotyczące wpływu poprawek wierzchołkowych na stan nadprzewodzący w związku H_3S zostały w tym samym roku przeprowadzone również przez Sano i współpracowników [35]. Wykazali oni, że przy ustalonej z góry wartości μ^* poprawki wierzchołkowe pierwszego rzędu, podobnie jak efekty anharmoniczne [70], istotnie redukują (o około 20%) wartość temperatury krytycznej. Negatywny wpływ poprawek wierzchołkowych na wartość T_c potwierdziły również wyniki moich najnowszych badań przeprowadzonych dla związku H_3Cl [71]. Należy jednak zauważyć, że zaobserwowane redukcje są rzędu jedynie około 2%. Istnienie tak dużych rozbieżności wynika z różnicy w metodzie analizy poprawek wierzchołkowych. Moje obliczenia opierają się na pominięciu zależności pędowej i rozwiązywaniu równań Eliashberga z poprawkami wierzchołkowymi w sposób samouzgodniony. Natomiast Sano nie pomija zależności pędowej, lecz wprowadza serię dodatkowych przybliżeń i ostatecznie nie otrzymuje wyniku w sposób samouzgodniony. Warto zaznaczyć, że zarówno jedna jak i druga metoda ma pewne niedoskonałości, dlatego najlepszym rozwiązaniem byłoby wyprowadzenie i rozwiązanie pełnych równań w sposób samouzgodniony. Z matematycznego punktu widzenia, jest to zagadnienie dość skomplikowane, jednakże warte uwagi, tak samo jak analiza poprawek wierzchołkowych wyższego rzędu. Do zagadnień tych z pewnością wrócę w dalszej pracy badawczej.

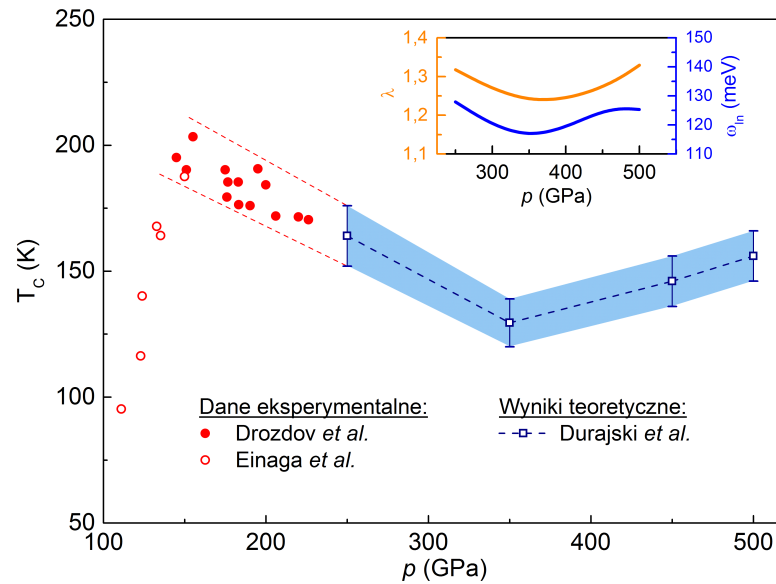
W pracy [A4], systematyczne badania mające na celu osiągnięcie temperatury krytycznej zbliżonej do temperatury pokojowej przeprowadzone zostały pod kątem wzrostu wartości ciśnienia jako jednego z możliwych czynników pozwalających uzyskać zamierzony efekt. Ciśnienie zewnętrzne można rozpatrywać jako parametr, który pozwala na stero-

Artur Doryński

wanie właściwościami badanych materiałów. Zmiana ciśnienia prowadzi do zmiany odległości między atomami, co w pewnych warunkach może powodować metalizację układu i przejście w stan nadprzewodzący oraz ma wpływ na wzrost tak kluczowych wielkości, jak stała sprężenia elektron - fonon oraz temperatura krytyczna. Najlepszym przykładem jest wapń, który poddany kompresji doznaje serii przejść strukturalnych przy jednoczesnym wzroście T_c do wartości równej 29 K, co jak dotychczas jest najwyższą temperaturą krytyczną osiągniętą eksperymentalnie dla pierwiastka [72]. W przypadku wodoru, badania teoretyczne sugerują, że wzrost ciśnienia do ekstremalnie wysokiej wartości równej 2000 GPa może powodować przejście ze stanu normalnego w stan nadprzewodzącego przy temperaturze rzędu 600 K [8, 73]. Oczywiście, nie jest regułą, że wzrost ciśnienia powoduje wzrost T_c . W pewnych warunkach może doprowadzić do spadku T_c , a nawet do zaniku stanu nadprzewodzącego. Taka sytuacja ma miejsce na przykład w przypadku litu [74] czy związku MgB_2 [75]. W obliczu powyższych informacji, za istotne uznałem sprawdzenie, jak w warunkach bardzo wysokiego ciśnienia zachowuje się układ H_3S .

W pierwszym kroku badań przeprowadzona została procedura optymalizacji stałych sieci i położeń atomów w komórce elementarnej poprzez minimalizację entalpii układu ze względu na wartość założonego ciśnienia. Znalezione minimum pozwoliło na przeprowadzenie dalszych symulacji, które następnie uzupełnione zostały obliczeniami przeprowadzonymi w ramach teorii Eliashberga. Otrzymane wyniki pokazują, że w zakresie ciśnień od 250 do 500 GPa układ H_3S o strukturze krystalicznej $Im\bar{3}m$ jest dynamicznie stabilny, co przejawia się brakiem częstości urojonych w spektrum fononowym. Wykres entalpii w funkcji ciśnienia również potwierdza tendencję do utrzymania kubicznej struktury układu powyżej 180 GPa. Ponadto, dla wszystkich analizowanych ciśnień obserwowane jest wyraźne maksimum w elektronowej gęstości stanów w okolicy powierzchni Fermiego, które w dużym stopniu odpowiada za indukowanie się wysokotemperaturowego stanu nadprzewodzącego w H_3S [35, 76, 77]. Z przeprowadzonej analizy płynnie wniosek mówiący, że wzrost ciśnienia do granic możliwości laboratoryjnych (~ 500 GPa) nie pozwala na uzyskanie stanu nadprzewodzącego w związku H_3S powyżej temperatury 200 K. Przebieg T_c w funkcji ciśnienia zobrazowany został na rysunku 5. Warto zwrócić uwagę, iż otrzymane wyniki w zakresie od 250 do 350 GPa bardzo dobrze korespondują z danymi eksperymentalnymi dla niższych ciśnień, zaznaczonymi na wykresie czerwonymi symbolami [27, 28]. Natomiast powyżej 350 GPa następuje odwrócenie trendu i temperatura krytyczna zaczyna systematycznie rosnać, aż do maksymalnej wartości równej 155 ± 10 K dla ciśnienia 500 GPa. Omawiany przebieg jest silnie skorelowany z funkcją stałej sprężenia elektron - fonon ($\lambda = 2 \int_0^{\omega_D} d\omega \alpha^2 F(\omega)/\omega$) oraz przebiegiem logarytmicznej częstości fononowej (ω_{ln}). Wyliczone wielkości λ oraz ω_{ln} wykreślone zostały w funkcji ciśnienia na wstawce na rysunku 5. Powyższe rezultaty dają wyraźną sugestię eksperymentatorom, że należy szukać innej metody pozwalającej na osiągnięcie stanu nadprzewodzącego w temperaturze pokojowej.

Artur Doryński

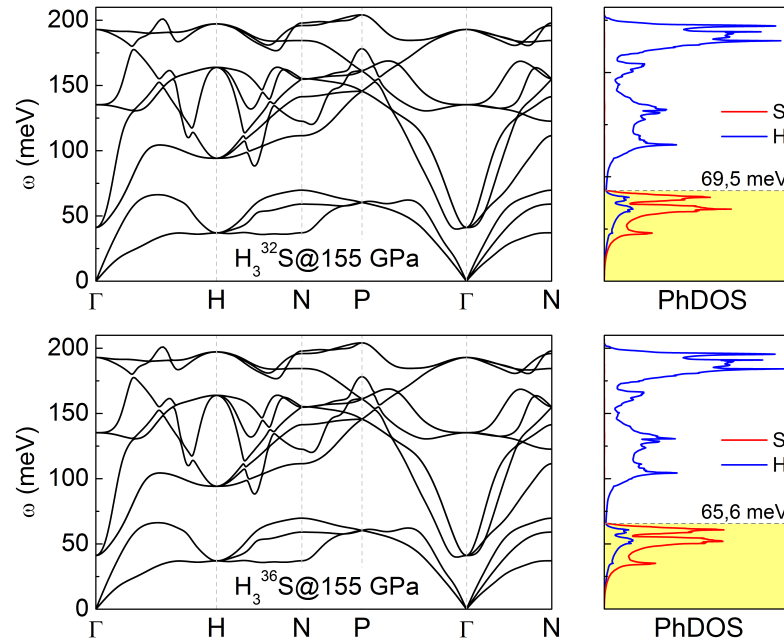


Rysunek 5: Temperatura krytyczna w funkcji ciśnienia dla H_3S . Odstępstwa od wyznaczonych wartości T_c uzyskane zostały dla $\mu^* = 0,11 - 0,15$.

Idąc tym tropem w pracy [A5], zbadałem wpływ izotopów siarki na stan nadprzewodzący w H_3S . O ile w przypadku podmiany wodoru deuterem w komórce elementarnej eksperymentalnie udowodniono obniżenie temperatury krytycznej, o tyle w przypadku siarki nie ma w literaturze na ten temat żadnych informacji. Ogólnie rzecz biorąc, rozróżniamy cztery stabilne, naturalnie występujące izotopy siarki: ^{32}S (31,972 u), ^{33}S (32,971 u), ^{34}S (33,968 u) i ^{36}S (35,967 u). Dla wszystkich powyższych przypadków przeprowadziłem obliczenia numeryczne w zakresie ciśnień od 155 do 225 GPa. Przedział ciśnienia nie jest dobrany w sposób przypadkowy, koresponduje on bowiem ściśle z wynikami eksperymentalnymi uzyskanymi dla struktury $Im\bar{3}m$, co umożliwia analizę porównawczą uzyskanych rezultatów z danymi doświadczalnymi. W wyniku przeprowadzonych badań, zgodnie z oczekiwaniami stwierdziłem, że zmiana izotopu siarki nie wpływa w żaden sposób na strukturę elektronową badanego układu. Interesujące efekty widoczne są dopiero w strukturze fononowej. Wzrost masy izotopu siarki powoduje przesunięcie granicy wkładu pochodzącego od siarki do stałej sprężenie elektron - fonon ku niższym wartościom, co oznacza, że zwiększa się procentowy wkład pochodzący od wodoru. Na rysunku 6 wykreślono struktury fononowe oraz PhDOS dla dwóch skrajnych przypadków: izotopu o najniższej masie atomowej (^{32}S) oraz izotopu o najwyższej masie atomowej (^{36}S). Obszar zaznaczony na żółto wskazuje zakres częstotliwości, w których dominujące znaczenia mają drgania pochodzące od siarki.

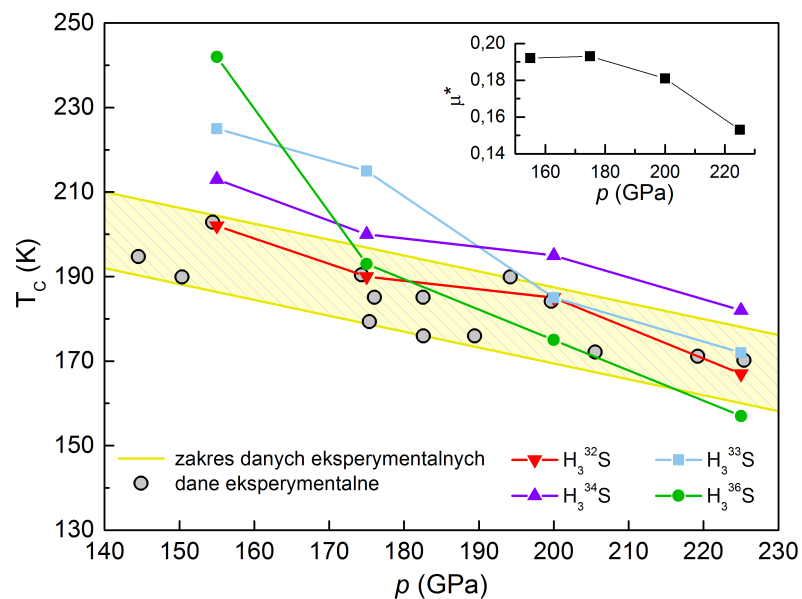
W efekcie omawianego przesunięcia obserwujemy nietypowy efekt izotopowy przejawiający się wzrostem temperatury krytycznej do wartości 242 K przy ciśnieniu 155 GPa i izotopie ^{36}S . Szczegółowe rezultaty zaprezentowane zostały na rysunku 7. Wartość pseudopotencjału kulombowskiego została dobrana w taki sposób, aby dla uśrednionej masy siarki możliwe było odtworzenie wyników eksperymentalnych. Analizując wykres zmiany

Artur Durajski



Rysunek 6: Wpływ zmiany izotopu siarki na strukturę fononową H_3S .

T_c w funkcji ciśnienia, należy zwrócić uwagę, że mimo odwróconego i nietrywialnego efektu izotopowego wraz ze wzrostem ciśnienia obserwowany jest ogólny spadek temperatury krytycznej zgodny z trendem wyznaczonym przez punkty eksperymentalne. Zaprezentowane w pracy [A5] wyniki pokazują, że wzrost wartości temperatury krytycznej o prawie 40 K, w stosunku do rekordowego wyniku eksperymentalnego jest możliwy. Jest to również kolejny dowód na elektronowo - fononowy charakter parowania w związku wodoru z siarką,

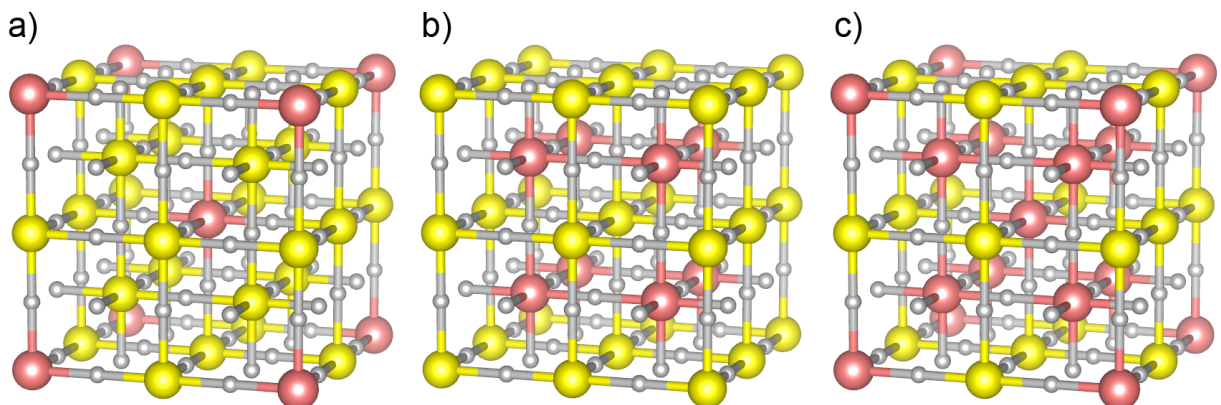


Rysunek 7: Temperatura krytyczna w funkcji ciśnienia dla H_3S z różnymi izotopami siarki.

Artur Dąbajski

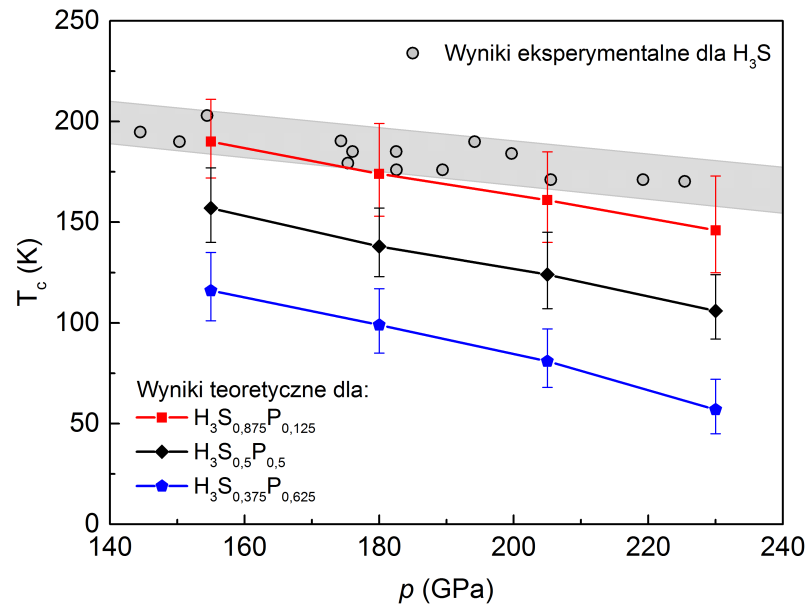
o ile przedstawione wyniki teoretyczne zostaną potwierdzone eksperymentalnie.

W 2016 roku, rekordowo wysoką wartość T_c równą 280 K przewidziano w związku $\text{H}_3\text{S}_{0,925}\text{P}_{0,075}$ [78]. Autorzy tego doniesienia przeprowadzili szeroko zakrojone obliczenia numeryczne w oparciu o metodę przybliżenia kryształu wirtualnego (ang. Virtual Crystal Approximation, VCA). W metodzie tej w komórce elementarnej H_3S w miejsce atomu S umieszcza się pseudopotencjał będący specjalnie skonstruowaną superpozycją pseudopotencjałów dwóch atomów S i P, w proporcjach odpowiadających założonemu składowi. Metoda ta jest znacznie efektywniejsza od metody superkomórkowej, gdyż obliczenia wykonywane są na komórce prymitywnej, jednak w pewnych sytuacjach może okazać się dużo mniej wiarygodna. Analizując dokładnie wyniki przedstawione w publikacji [78], zauważyć można, że temperatura krytyczna dla układu $\text{H}_3\text{S}_{0,925}\text{P}_{0,075}$ systematycznie rośnie wraz z ciśnieniem od wartości równej 224 ± 18 K dla 150 GPa do 260 ± 20 K dla 250 GPa. Wynik ten stoi w opozycji do trendu wyznaczonego przez dane eksperymentalne dla H_3S , które ukazują spadek T_c wraz ze wzrostem ciśnienia w zakresie powyżej 150 GPa [27]. W związku z powyższym, w pracy [A6] poddałem weryfikacji metodę częściowej podmiiany siarki atomami fosforu w oparciu o obliczenia na bazie superkomórek o rozmiarze $2 \times 2 \times 2$ zawierających 64 atomy. Na rysunku 8 przedstawiony został zestaw trzech analizowanych superkomórek, które odpowiadają następującym konfiguracjom a) $\text{H}_3\text{S}_{0,875}\text{P}_{0,125}$, b) $\text{H}_3\text{S}_{0,5}\text{P}_{0,5}$ oraz c) $\text{H}_3\text{S}_{0,375}\text{P}_{0,625}$. Dla każdej z przedstawianych komórek przeprowadziłem obliczenia struktury elektronowej, fononowej i oddziaływania elektron - fonon dla ciśnienia 155, 180, 205 oraz 230 GPa. Potwierdzona została stabilność dynamiczna badanych układów. Następnie obliczenia temperatury krytycznej przeprowadzone przy użyciu formalizmu równań Eliashberga dla szerokiego zakresu pseudopotencjału kulombowskiego od 0,1 do 0,2 wykazały, że domieszkowanie fosforem związku H_3S działa negatywnie na stan nadprzewodzący. W szczególności, zaobserwowane zostało obniżenie wartości temperatury krytycznej w całym zakresie badanych ciśnień. Co ciekawsze, podobnie jak w przypadku



Rysunek 8: Superkomórki powstałe przez podwojenie w każdym kierunku komórki elementarnej zawierającej 8 atomów. Kule szare reprezentują atomy wodoru, żółte atomy siarki a czerwone odpowiadają atomom fosforu.

Artur Dąbajski

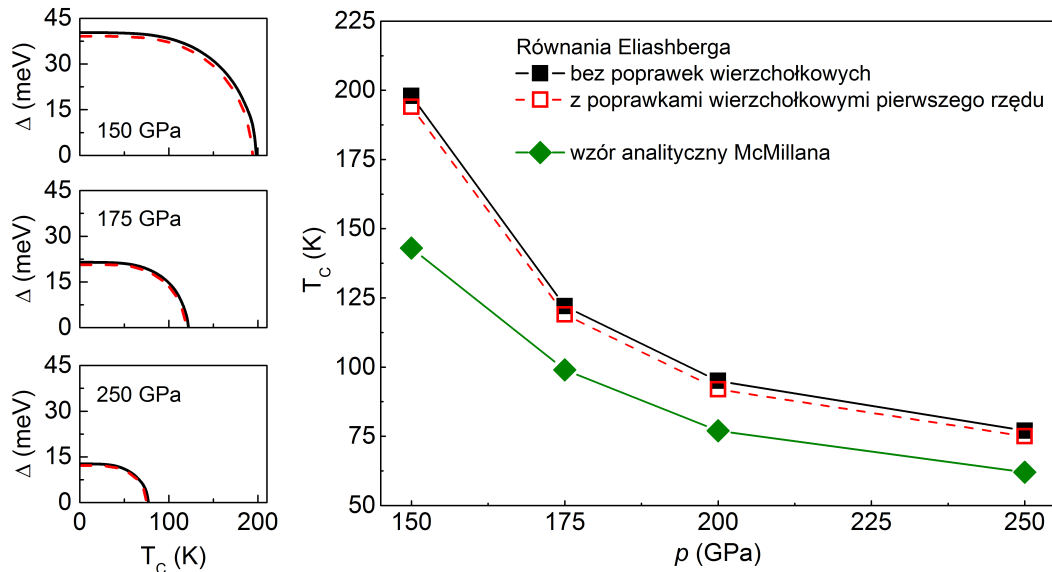


Rysunek 9: Temperatura krytyczna w funkcji ciśnienia dla $\text{H}_3\text{S}_{1-x}\text{P}_x$.

wcześniej omawianej pracy, odtworzony został trend obserwowany w eksperymencie polegający na spadku wartości T_c wraz ze wzrostem ciśnienia (rysunek 9). Moim zdaniem świadczy to o bardzo dużej niedokładności metody VCA wykorzystanej w pracy [78] do wyznaczenia własności nadprzewodzących. Uzyskany w pracy [78] wynik nie daje podstaw aby sądzić, że częściowe podstawienie atomów siarki atomami fosforu w komórce elementarnej H_3S pozwoli na otrzymanie stanu nadprzewodzącego w temperaturze zbliżonej do temperatury pokojowej.

W publikacji [A7], będącej ostatnią omawianą pracą dotyczącą opisu wysokotemperaturowego stanu nadprzewodzącego w układach o klasycznym parowaniu elektron - fonon, badaniu poddałem układ H_3Cl . Analizując dane doświadczalne, nietrudno zauważyć, że fosfor oraz siarka, które po połączeniu z wodorem wykazują najwyższe temperatury krytyczne, sąsiadują ze sobą w układzie okresowym (pierwiastki trzeciego okresu, grupa VA i VIA). Na tej podstawie można przypuszczać, że również związek chloru z wodorem może wykazywać właściwości nadprzewodzące (chlor - pierwiastek trzeciego okresu, grupa VIIA). Słuszną wydaje się być również hipoteza, że wraz ze wzrostem elektroujemności pierwiastka X w komórce H_3X wzrasta temperatura krytyczna układu [79]. Sąsiadujący z siarką chlor wykazuje większą elektroujemność niż fosfor i siarka, więc jest potencjalnym kandydatem do sprawdzenia. W związku z powyższym, przeprowadzona została pełna procedura obliczeniowa polegająca na znalezieniu potencjalnej struktury krystalicznej, dla której entalpia układu H_3Cl osiąga najniższą wartość, określeniu właściwości elektronowych i fononowych oraz wyznaczeniu stałych oddziaływania elektron - fonon dla ciśnień od 150 do 250 GPa. Wykazałem, że dla związku H_3Cl struktura $Im\bar{3}m$ jest najkorzystniejsza energetycznie i dynamicznie stabilna w badanym zakresie ciśnień. Ponadto pozwala na przejście w stan nadprzewodzący charakteryzujący się bardzo silnym

Artur Doryński



Rysunek 10: Parametr porządku w funkcji temperatury oraz temperatura krytyczna w funkcji ciśnienia dla H_3Cl .

sprężeniem elektron - fonon $\lambda = 2,21$ przy ciśnieniu 150 GPa. Następnie wzrost ciśnienia powoduje obniżenie wartości λ do 0,91 dla $p = 250$ GPa. Na podstawie wyznaczonych funkcji spektralnych, temperatura krytyczna dla H_3Cl została określona równoległe przy użyciu klasycznych równań Eliashberga jak i równań rozszerzonych o poprawki wierzchołkowe pierwszego rzędu. Dodatkowo, otrzymane wyniki porównano z rezultatami wyliczonymi przy użyciu analitycznego wzoru McMillana [80]. Z powodu braku jakichkolwiek danych eksperymentalnych, wspomniane obliczenia zostały wykonane przy założeniu stałej wartości pseuopotencjału kulombowskiego ($\mu^* = 0,13$). Pozwoliło to na określenie wpływu poprawek wierzchołkowych na T_c . Okazuje się, że dla z góry ustalonej wartości μ^* poprawki wierzchołkowe tylko nieznacznie redukcją wartość temperatury krytycznej oraz przerwy energetycznej. Jak pokazano na rysunku 10, duży wpływ na parametr porządku oraz na T_c ma natomiast ciśnienie, powodujące spadek temperatury krytycznej od 198 do 77 K w zakresie od 150 do 250 GPa. Najwyższy otrzymany wynik jest więc zbliżony do rekordowej wartości temperatury krytycznej eksperymentalnie obserwowanej w H_3S i może stanowić punkt wyjścia dla przyszłych wysokociśnieniowych pomiarów eksperymentalnych. Dodatkowo, w omawianej pracy poruszany był problem efektu izotopowego, który wyraźnie potwierdza klasyczny mechanizm parowania w układzie H_3Cl , o ile zostanie zweryfikowany eksperymentalnie.

Na zakończenie należy wyraźnie podkreślić, że temat dotyczący związków wodorowych jest wciąż otwarty. Intensywnie badania prowadzone w wielu wiodących ośrodkach naukowych na całym świecie mają na celu nie tylko zwiększenie temperatury krytycznej, ale również obniżenie zewnętrznego ciśnienia wymaganego do metalizacji oraz przejścia układu w stan nadprzewodzący, co mogłoby w przyszłości zapewnić aplikacyjne wykorzy-

Artur Doryński

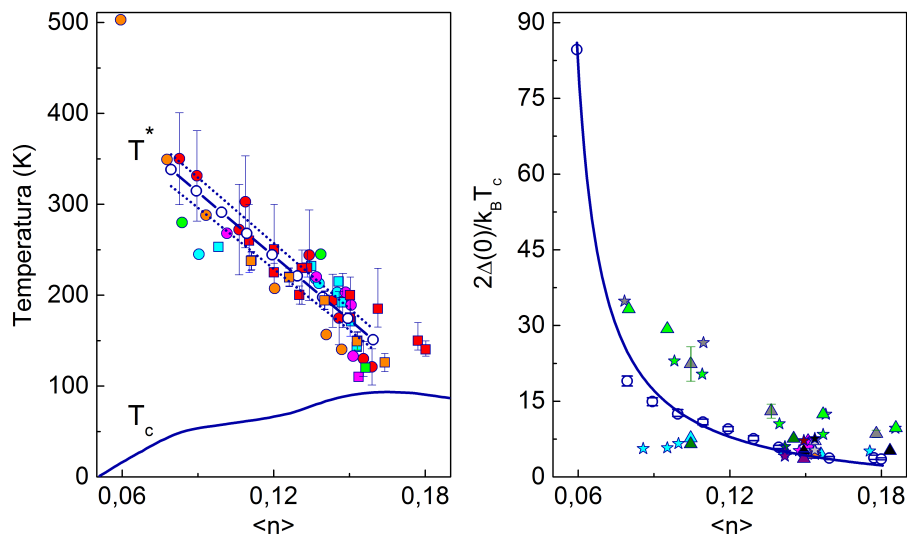
stanie takich nadprzewodników. Jednym z możliwych sposobów na osiągnięcie tego celu może wydawać się zwiększenie koncentracji atomów wodoru w komórce elementarnej. Duże nadzieje wiąże się z badanymi w poprzednich latach układami, w których na jeden cięższy atom przypada sześć lub dziesięć atomów wodoru. W szczególności należy wymienić tu, takie związki jak: CaH_6 ($T_c = 235$ K) [16], YH_6 ($T_c = 247$ K) [36], MgH_6 ($T_c = 270$ K) [81] oraz YH_{10} ($T_c = 291$ K) [36]. Niestety, na obecną chwilę dysponujemy tylko przewidywaniami teoretycznymi, a brak weryfikacji doświadczalnej skutecznie hamuje dalszy postęp w badaniach tych nadprzewodników.

3. Niekonwencjonalne nadprzewodnictwo wysokotemperaturowe

Stan nadprzewodzący o wysokiej wartości temperatury krytycznej obserwowany jest również w związkach tlenków miedzi (tzw. miedzianach). W roku 1986, na podstawie pomiarów oporu elektrycznego, Georg Bednorz i Alex Müller zaobserwowali, iż badana przez nich próbka LaBaCuO przechodzi w stan zerowej rezystancji w temperaturze około 30 K [3]. W krótkim czasie odkryto kilka innych nadprzewodników zbudowanych na bazie płaszczyzn miedziowo - tlenowych (m.in. $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ [82] oraz $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$ [83]), których temperatura krytyczna przekraczała temperaturę wrzenia ciekłego azotu. Zauważmy, że poza H_2S i H_3S są to materiały charakteryzujące się najwyższymi zweryfikowanymi eksperymentalnie wartościami T_c . Przykładowo, dla związku $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+y}$ (Hg1223) uzyskano $T_c \simeq 135$ K. Wartość ta może wzrosnąć do ponad 150 K, jeśli próbkę podda się działaniu zewnętrznego ciśnienia rzędu 11 – 15 GPa [84, 85]. Dalsza kompresja do ~ 31 GPa może doprowadzić do temperatury krytycznej równej nawet 164 K [86]. W przeciwieństwie do konwencjonalnych nadprzewodników o elektronowo - fononowym mechanizmie parowania, mechanizm odpowiedzialny za powstawanie par Coopera i istnienie stanu nadprzewodzącego w miedzianach pozostaje w dalszym ciągu dyskutowany [64, 87–90]. W roku 2012 zasugerowano, że stan nadprzewodzący, indukujący się w tych materiałach, może być przynajmniej częściowo modelowany przy użyciu rozszerzonego hamiltonianu Fröhlicha [91]. Uogólnione podejście polegało na uwzględnieniu dodatkowej stałej sprzężenia dla oddziaływania elektron - elektron - fonon, powiązanej z kulombowskim potencjałem oddziaływania nawzajemnego [92]. W szczególności, zaproponowane podejście bazuje na trzech zasadniczych postulatach mówiących, iż w nadprzewodnikach wysokotemperaturowych: i) istotną rolę odgrywa układ elektronowy płaszczyzn miedziowo - tlenowych (quasi-dwuwymiarowość układu elektronowego), ii) istnieje klasyczne oddziaływanie elektron - fonon, którego stała sprzężenia nie musi być duża (mechanizm parowania podany przez Fröhlicha) oraz iii) istnieją silne korelacje elektronowe, z tym że oddziaływanie elektron - elektron jest nierozzerwalnie związane z absorpcją lub emisją fononu. Pierwsze dwa postulaty określają klasyczny scenariusz van Hove'a [93]. Trzeci postulat uogólnia korelacje hubbardowskie, tzn. klasyczne oddziaływanie dwuciałowe zastąpione jest oddziaływaniem trójciałowym (elektron - elektron - fonon).

Artur Dąbajski

Analiza właściwości termodynamicznych wysokotemperaturowego stanu nadprzewodzącego przeprowadzona w pracy [91] polegała na wyprowadzeniu równania na parametr porządku, przy czym bazowano na transformacji kanonicznej eliminującej fononowe stopnie swobody. Pomimo dalszych przybliżeń związanych z zaniedbaniem efektów retardacyjnych i silno-sprężeniowych, czy zastosowaniem przybliżenia tzw. *składanego średniego pola* do członu opisującego efektywne oddziaływanie czterofermionowe, uzyskano bardzo interesujące wyniki na poziomie ilościowym. W szczególności wykazano, że otrzymane równanie na parametr porządku pozwala na podstawie znajomości eksperymentalnej wartości temperatury krytycznej i temperatury Nernsta lub temperatury pseudoszczeliny obliczyć poprawnie przerwę energetyczną w temperaturze zbliżonej do zera bezwzględnego. Przykładowe wyniki uzyskane dla YBCO przedstawione zostały na rysunku 11. W szczególności należy zwrócić uwagę na bardzo dobrą zgodność wyników teoretycznych z danymi eksperymentalnymi dla stosunku $2\Delta(0)/k_B T_c$.



Rysunek 11: Temperatura krytyczna i temperatura pseudoszczeliny oraz stosunek $2\Delta(0)/k_B T_c$ w funkcji domieszkiowania dziurami dla YBCO. Otwarte okręgi oznaczają uśrednioną wartość T^* oraz wyniki numeryczne dla $2\Delta(0)/k_B T_c$. Pozostałe symbole są to dane eksperymentalne [94].

Mój wkład w rozwój teorii nadprzewodnictwa wysokotemperaturowego w miedzianach polegał na zaimplementowaniu przedstawionego powyżej schematu do opisu domieszkiowanych dziurami nadprzewodników o symetrii typu $d_{x^2-y^2}$, dla których powyżej temperatury krytycznej występuje pseudoszczelina. W szczególności skupiłem się na odtworzeniu eksperymentalnych wyników uzyskiwanych w ramach kątownozależnej metody ARPES. Ponadto, podjąłem kroki mające na celu uogólnienie średniopolowych wyników, które można otrzymać przy użyciu transformacji kanonicznej, poprzez wyprowadzenie pełnych równań Eliashberga w oparciu o założony hamiltonian uwzględniający oddziaływania elektron - fonon oraz elektron - elektron - fonon. W wyniku tych działań powstały trzy publikacje ([A8]-[A10]), których charakterystykę prezentuję poniżej.

Artur Domyński

W ramach omawianego schematu, hamiltonian modelujący oddziaływanie elektron - fonon (EPh) i elektron - elektron - fonon (EPh) w miedzianach przybiera następującą postać [91]:

$$H = H^{(0)} + H^{(1)} + H^{(2)}, \quad (21)$$

gdzie pierwszy człon opisuje, podobnie jak w hamiltonianie Fröhlicha, układ nieoddziałujących elektronów i fononów (przypadek jednopasmowy):

$$H^{(0)} = \sum_{\mathbf{k}\sigma} \bar{\varepsilon}_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\sigma}^{\dagger} c_{\mathbf{k}\sigma} + \sum_{\mathbf{q}} \omega_{\mathbf{q}} b_{\mathbf{q}}^{\dagger} b_{\mathbf{q}}. \quad (22)$$

Symbol $\bar{\varepsilon}_{\mathbf{k}}$ zdefiniowany jest wzorem: $\bar{\varepsilon}_{\mathbf{k}} = \varepsilon_{\mathbf{k}} - \mu$, przy czym $\varepsilon_{\mathbf{k}}$ to energia pasmowa elektronów: $\varepsilon_{\mathbf{k}} = -t\gamma(\mathbf{k})$, gdzie $\gamma(\mathbf{k}) = 2[\cos(k_x) + \cos(k_y)]$. Zakładamy, że elektrony mogą się propagować w sieci kwadratowej z całą przeskoku t . Operatory oddziaływania EPh i EEPH dane są odpowiednio poprzez wyrażenia:

$$H^{(1)} = \sum_{\mathbf{k}\mathbf{q}\sigma} v_{\mathbf{k}}^{(1)}(\mathbf{q}) c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\sigma}^{\dagger} c_{\mathbf{k}\sigma} \phi_{\mathbf{q}} \quad (23)$$

oraz

$$H^{(2)} = \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'\mathbf{q}\mathbf{l}\sigma} v_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}^{(2)}(\mathbf{q},\mathbf{l}) c_{\mathbf{k}-\mathbf{l}\sigma}^{\dagger} c_{\mathbf{k}\sigma} c_{\mathbf{k}'+\mathbf{l}+\mathbf{q}-\sigma}^{\dagger} c_{\mathbf{k}'-\sigma} \phi_{\mathbf{q}}, \quad (24)$$

gdzie: $\phi_{\mathbf{q}} = b_{-\mathbf{q}}^{\dagger} + b_{\mathbf{q}}$. Przez $v_{\mathbf{k}}^{(1)}(\mathbf{q})$ i $v_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}^{(2)}(\mathbf{q},\mathbf{l})$ oznaczono macierz dla oddziaływania EPh oraz tensor dla oddziaływania EEPH.

W pracy [A8] powyższy hamiltonian został uproszczony poprzez wyrugowanie fononowych stopni swobody. Dodatkowo, narzucona została symetria parametru porządku typu $d_{x^2-y^2}$ (symetria dominująca, obserwowana eksperymentalnie w przypadku większości badanych miedzianów). Pozwoliło to ostatecznie na przepisanie analizowanego hamiltonianu do następującej postaci:

$$H' = H'^{(0)} + H'^{(1)} + H'^{(2)}, \quad (25)$$

gdzie

$$H'^{(0)} = \sum_{\mathbf{k}\sigma} \varepsilon_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\sigma}^{\dagger} c_{\mathbf{k}\sigma}, \quad (26)$$

$$H'^{(1)} = - \sum_{\mathbf{k}_1\mathbf{k}_2\sigma} \frac{\omega_0}{2N_0} V_{\mathbf{k}_1\mathbf{k}_2} c_{\mathbf{k}_1-\sigma}^{\dagger} c_{-\mathbf{k}_1\sigma}^{\dagger} c_{-\mathbf{k}_2\sigma} c_{\mathbf{k}_2-\sigma}, \quad (27)$$

oraz

$$H'^{(2)} = - \sum_{\mathbf{k}_1 \sim \mathbf{k}_4\sigma} \frac{\omega_0}{2N_0^3} U_{\mathbf{k}_1 \sim \mathbf{k}_4} \phi_{\mathbf{k}_1\sigma} \phi_{\mathbf{k}_2\sigma}^* c_{-\mathbf{k}_3\sigma} c_{\mathbf{k}_3-\sigma} c_{\mathbf{k}_4-\sigma}^{\dagger} c_{-\mathbf{k}_4\sigma}^{\dagger}. \quad (28)$$

Funkcje $V_{\mathbf{k}_1\mathbf{k}_2}$ oraz $U_{\mathbf{k}_1 \sim \mathbf{k}_4}$ reprezentują potencjały parujące EPh oraz EEPH dla symetrii typu $d_{x^2-y^2}$:

$$V_{\mathbf{k}_1\mathbf{k}_2} = V \eta(\mathbf{k}_1) \eta(\mathbf{k}_2) \quad (29)$$

Artur Domyński

oraz

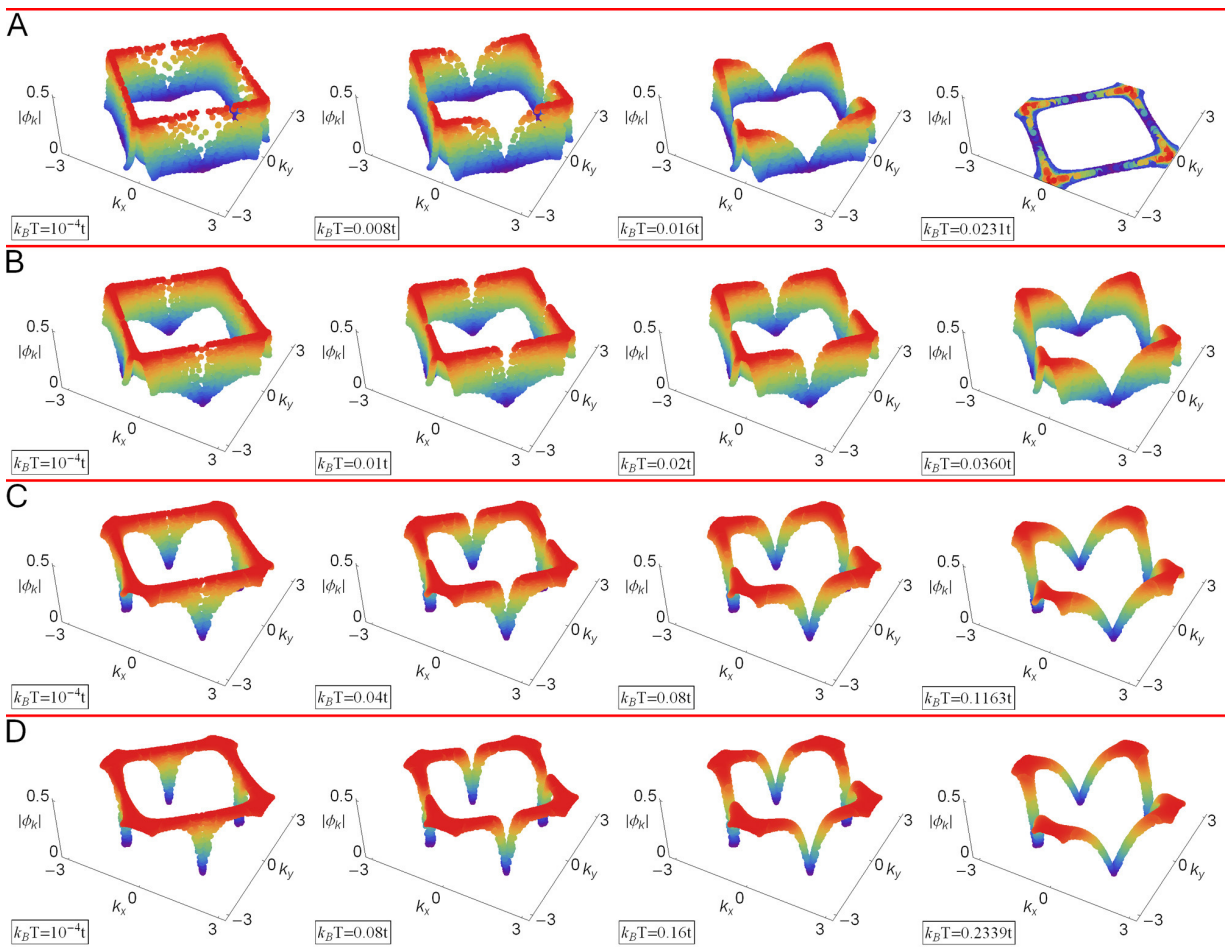
$$U_{\mathbf{k}_1 \sim \mathbf{k}_4} = U \eta(\mathbf{k}_1) \eta(\mathbf{k}_2) \eta(\mathbf{k}_3) \eta(\mathbf{k}_4), \quad (30)$$

gdzie: $\eta(\mathbf{k}) = 2[\cos(k_x) - \cos(k_y)]$. Następnie wyznaczona została funkcja Greena stanu nadprzewodzącego, na podstawie której wyprowadziliśmy równanie na anomalną średnią termodynamiczną:

$$\begin{aligned} \varphi_{\mathbf{k}} = & \left(\frac{1}{N_0} \sum_{\mathbf{k}_1}^{\omega_0} \eta(\mathbf{k}_1) \varphi_{\mathbf{k}_1} \right) \\ & \times \left[V + U \left(\frac{1}{N_0} \sum_{\mathbf{k}_2}^{\omega_0} \eta(\mathbf{k}_2) \varphi_{\mathbf{k}_2} \right) \left(\frac{1}{N_0} \sum_{\mathbf{k}_3}^{\omega_0} \eta(\mathbf{k}_3) \varphi_{\mathbf{k}_3}^* \right) \right] \eta(\mathbf{k}) \chi_{\mathbf{k}}, \end{aligned} \quad (31)$$

gdzie: $\varphi_{\mathbf{k}} = \langle c_{-\mathbf{k}\downarrow} c_{\mathbf{k}\uparrow} \rangle$ oraz

$$\chi_{\mathbf{k}} = \frac{\tan \left[\frac{i\beta}{2} \sqrt{\varepsilon_{\mathbf{k}}^2 + M_{\mathbf{k}}^2} \right]}{2i \sqrt{\varepsilon_{\mathbf{k}}^2 + M_{\mathbf{k}}^2}}. \quad (32)$$



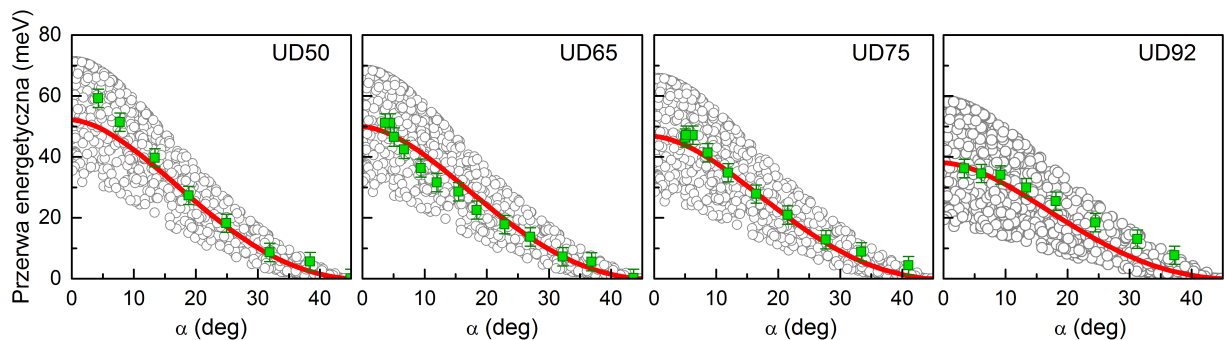
Rysunek 12: Amplituda anomalnej średniej termicznej w pobliżu energii Fermiego dla wybranych wartości U i temperatury. W szczególności, (A) $U = 0$, (B) $U = 0,02t$, (C) $U = 0,05t$ oraz (D) $U = 0,1t$. Przyjęto: $V = 0,02t$ i $\omega_0 = 0,3$.

Artur Dąbajski

Zależność amplitudy anomalnej średniej termodynamicznej ($|\varphi_{\mathbf{k}}|$) od temperatury dla wybranych wartości U została przedstawiona na rysunku 12. W przypadku $U = 0$ (rysunek 12 (A)) $|\varphi_{\mathbf{k}}|$ systematycznie maleje wraz ze wzrostem temperatury i ostatecznie zanika przy $T_c \simeq 0,0231t$. W pozostałych przypadkach, gdzie $U \neq 0$ (rysunki 12 (B)-(D)) dla $0 < T < T_c$ antynodalny obszar $|\phi_{\mathbf{k}}|$ jest słabo zależny od temperatury i powyżej temperatury krytycznej przechodzi w anomalny stan normalny istniejący do temperatury pseudoszczeliny. W przeciwieństwie do obszarów antynodalnych, obszary nodalne amplitudy silnie zmniejszają się wraz ze wzrostem temperatury i w efekcie zanikają przy $T_c \simeq 0,0231t$.

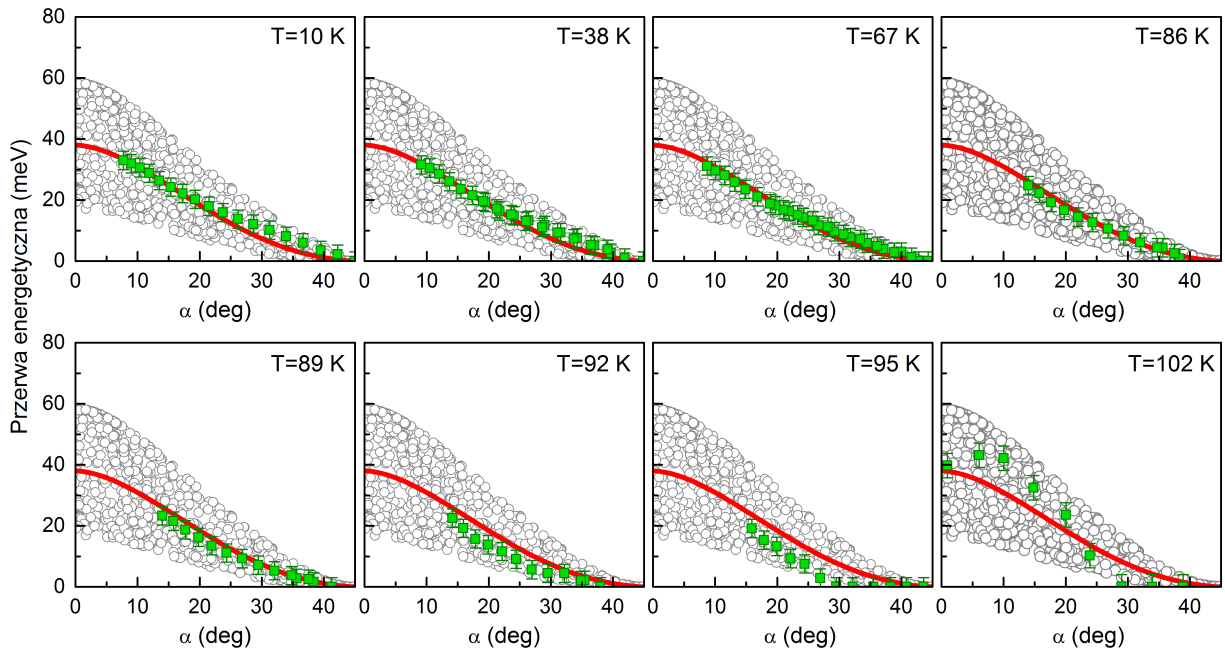
W ostatnim kroku wyznaczyliśmy wzór, który pozwala na badanie anizotropowego charakteru parametru porządku: $\Delta_{\mathbf{k}} = 2\eta(\mathbf{k})|\varphi_{\mathbf{k}}|[V + U|\eta(\mathbf{k})||\varphi_{\mathbf{k}}|^2]$. W omawianej publikacji pokazano, na przykładzie związku $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, że rozpatrywany mechanizm pozwala odtworzyć, z bardzo dobrą dokładnością, wyniki eksperymentalne uzyskane przy pomocy metody ARPES.

W publikacji [A9], ze względu na bardzo dużą ilość danych doświadczalnych mogących służyć do weryfikacji uzyskanych wyników, analizie poddałem strukturę parametru porządku ($\Delta_{\mathbf{k}}$) nadprzewodnika $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ (Bi2212). Uzyskane wyniki wyraźnie sugerują, że antynodalna część $\Delta_{\mathbf{k}}$ jest bardzo słabo zależna od temperatury i powyżej temperatury krytycznej przechodzi w pseudoszczelinę. Z drugiej strony wartość $\Delta_{\mathbf{k}}$ w pobliżu nodalnej części silnie zależy od temperatury. W pracy wykazano bardzo dobrą zgodność pomiędzy stosowanym modelem a danymi eksperymentalnymi uzyskanymi dla różnych wartości domieszkowania. Poza wpływem domieszkowania dziurami, zbadałem również wpływ temperatury na strukturę parametru porządku. Uzyskane wyniki zaprezentowane zostały na rysunkach 13 i 14, gdzie szare okrygi oznaczają otrzymane numerycznie wartości przerwy energetycznej, czerwone linie przedstawiają uśrednione wyniki numeryczne, natomiast zielone kwadraty są to wyniki eksperymentalne zaczerpnięte z prac [95–97].



Rysunek 13: Zależność przerwy energetycznej nadprzewodnika Bi2212 od kąta dla różnych koncentracji dziur w $T = 10$ K. Oznaczenia: UD50, UD65, UD75 oraz UD92 korespondują z koncentracją dziur równą odpowiednio: 0,08, 0,10, 0,12 oraz 0,16.

Artur Dąbajski



Rysunek 14: Wpływ temperatury na przerwę energetyczną w Bi2212 (UD92).

W ostatniej publikacji poświęconej zagadnieniom związanym z nadprzewodnictwem w miedzianach (praca [A10]), korzystając z hamiltoninu (21) wyprowadziłem równania Eliashberga, co pozwoliło na wyjście poza przybliżenie średniopolowe. Ogólny schemat procedury pozwalającej na otrzymanie równań Eliashberga wygląda następująco. W pierwszej kolejności definiuje się spinory Nambu:

$$\Psi_{\mathbf{k}} = \begin{pmatrix} c_{\mathbf{k}\uparrow} \\ c_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger \end{pmatrix} \quad \text{oraz} \quad \Psi_{\mathbf{k}}^\dagger = \begin{pmatrix} c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger & c_{-\mathbf{k}\downarrow} \end{pmatrix}, \quad (33)$$

które pozwalają na zapisanie macierzowej funkcji Greena $G_{\mathbf{k}}(i\omega_n) = \langle\langle \Psi_{\mathbf{k}} | \Psi_{\mathbf{k}}^\dagger \rangle\rangle_{i\omega_n}$ w następującej postaci:

$$G_{\mathbf{k}}(i\omega_n) = \begin{pmatrix} \langle\langle c_{\mathbf{k}\uparrow} | c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger \rangle\rangle_{i\omega_n} & \langle\langle c_{\mathbf{k}\uparrow} | c_{-\mathbf{k}\downarrow} \rangle\rangle_{i\omega_n} \\ \langle\langle c_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger | c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger \rangle\rangle_{i\omega_n} & \langle\langle c_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger | c_{-\mathbf{k}\downarrow} \rangle\rangle_{i\omega_n} \end{pmatrix}. \quad (34)$$

Elementy diagonalne macierzy $G_{\mathbf{k}}(i\omega_n)$ opisują właściwości stanu normalnego, a elementy pozadiagonalne właściwości stanu nadprzewodzącego. Następnie wyprowadza się równanie typu Dysona dla macierzowej funkcji Greena:

$$G_{\mathbf{k}}(i\omega_n) = G_{0\mathbf{k}}(i\omega_n) + G_{0\mathbf{k}}(i\omega_n)M_{\mathbf{k}}(i\omega_n)G_{0\mathbf{k}}(i\omega_n), \quad (35)$$

gdzie $M_{\mathbf{k}}(i\omega_n)$ jest macierzą energią własną a $G_{0\mathbf{k}}(i\omega_n)$ oznacza propagator dla nieoddziałujących elektronów:

$$G_{0\mathbf{k}}(i\omega_n) = (i\omega_n\tau_0 - \bar{\epsilon}_{\mathbf{k}}\tau_3)^{-1}. \quad (36)$$

Artur Dąbowski

W ostatnim kroku, w sposób samouzgodniony otrzymuje się układ izotropowych równań Eliashberga na czynnik renormalizujący funkcję falową, funkcję przesunięcia energii paśmiewej ($\chi_n = \chi(i\omega_n)$) oraz funkcję parametru porządku:

$$Z_n = 1 + \left(v_1 + \frac{v_2}{2} \langle n \rangle\right)^2 \frac{1}{\beta\omega_n} \sum_m P(n-m) \omega_m Z_m \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{q}} D_{\mathbf{q}}^{-1}(m), \quad (37)$$

$$\chi_n = - \left(v_1 + \frac{v_2}{2} \langle n \rangle\right)^2 \frac{1}{\beta} \sum_m P(n-m) \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{q}} D_{\mathbf{q}}^{-1}(m) [\varepsilon_{\mathbf{q}} + \chi_m - \mu], \quad (38)$$

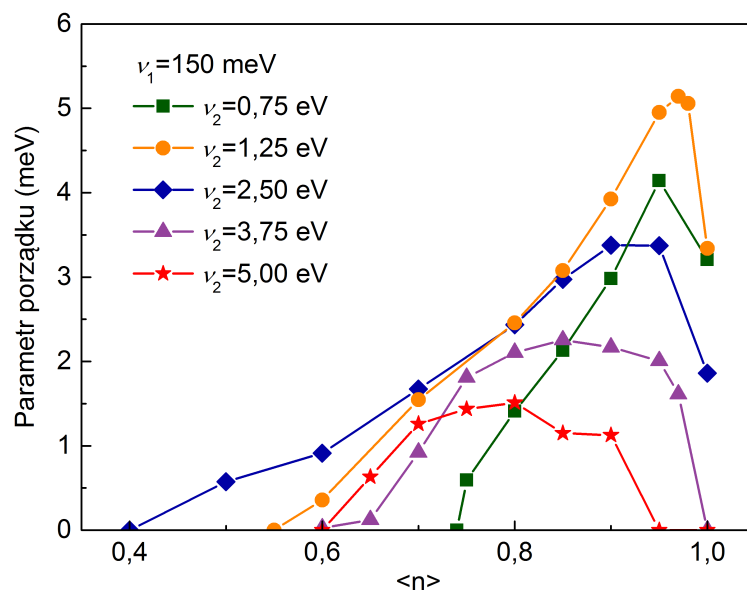
$$\begin{aligned} \varphi_n &= (v_1^2 + v_1 v_2 \langle n \rangle) \frac{1}{\beta} \sum_m P(n-m) \varphi_m \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{q}} D_{\mathbf{q}}^{-1}(m) \\ &+ \frac{v_2^2}{\beta^3} \sum_{m_1 \sim m_3} P(n-m_1-m_2-m_3+1) \varphi_{m_1} \varphi_{m_2} \varphi_{m_3} \\ &\times \frac{1}{N^3} \sum_{\mathbf{q}_1} D_{\mathbf{q}_1}^{-1}(m_1) \sum_{\mathbf{q}_2} D_{\mathbf{q}_2}^{-1}(m_2) \sum_{\mathbf{q}_3} D_{\mathbf{q}_3}^{-1}(m_3), \end{aligned} \quad (39)$$

gdzie: $D_{\mathbf{q}}(m) = (\omega_n Z_n)^2 + (\chi_n + \bar{\varepsilon}_{\mathbf{q}})^2 + \varphi_n^2$. Funkcja $P(n)$ dana jest wzorem:

$$P(n) = \frac{\nu^2}{n^2 + \nu^2}, \quad (40)$$

przy czym: $\nu = \beta\omega_0/2\pi$. Powyższy układ równań Eliashberga należy uzupełnić równaniem na potencjał chemiczny.

Można wykazać, że skrajnie uproszczone równania Eliashberga uogólniają model



Rysunek 15: Maksymalna wartość parametru porządku w funkcji dotowania.

Artur Dąbajski

bazujący na transformacji kanonicznej, który w sposób ilościowy wiązał ze sobą wartość temperatury krytycznej oraz temperatury pseudoszczeliny i parametru porządku dla $T = 0$ K [91]. Na poziomie równań Eliashberga udowodniono, że dla ustalonej wartości potencjału EPh ($\nu_1 = 150$ meV) oraz niskich wartości potencjału EEPH ($\nu_2 = 0,75$ eV), zależność parametru porządku ($\Delta = \varphi/Z$) w funkcji dotowania dla $\langle n \rangle < 0,95$ wygląda bardzo podobnie do przebiegu występującego dla klasycznego stanu nadprzewodzącego indukowanego przez oddziaływanie elektron - fonon [60]. Jak pokazano na rysunku 15, sytuacja ulega gwałtownej zmianie dla wysokich wartości potencjału EEPH ($\nu_2 = 5$ eV). W rozpatrywanym przypadku, parametr porządku znika dla $\langle n \rangle < 1$. Zakreśla również krzywą, której charakterystyczny kształt (superconducting dome) obserwowany jest eksperymentalnie dla miedzianów [98]. Warto zwrócić uwagę, że widoczne jest również charakterystyczne plato analizowanej funkcji dla $\langle n \rangle \in \langle 0,85; 0,90 \rangle$. Dodatkowo, w omawianej pracy wykazano, że przerwa energetyczna obserwowana w elektronowej gęstości stanów w zakresie wartości temperatury od 0 K do tzw. temperatury pseudoszczeliny (T^*) jest indukowana przez funkcje Z i χ . Wkład do przebiegu elektronowej gęstości stanów pochodzący od φ okazuje się być znikomy. W szczególności na rysunku 16 zaprezentowano postać funkcji $N(\omega)$ wyznaczoną dla przypadku: $\nu_1 = 150$ meV, $\nu_2 = 5$ eV oraz $\langle n \rangle = 0,8$. Stwierdzono, że dla temperatur niższych od T_c połowkowa szerokość szczeliny energetycznej maleje nieznacznie wraz ze wzrostem temperatury, natomiast wyraźny spadek obserwowany jest dla maksymalnych wartości funkcji $N(\omega)$. Co ciekawe, w przeciwieństwie do kształtu elektronowej gęstości stanów związanej z klasycznym oddziaływaniem elektron-fonon, krzywa $N(\omega)$ jest wyraźnie asymetryczna względem poziomu Fermiego. Okazuje się, że zaobserwowany brak symetrii wynika z silnej renormalizacji energii pasmowej elektronu. Należy dodatkowo zwrócić uwagę, że wyznaczona teoretycznie asymetria elektronowej gęstości stanów jest bardzo wyraźnie widoczna w kształcie krzywych eksperymentalnych [99]. Powyżej temperatury krytycznej, szczelina energetyczna zanika dość wolno. Pierwszą niezerową wartość funkcji $N(\omega)$ na poziomie Fermiego zaobserwować można dopiero w temperaturze równej 243,7 K. Powyżej tej temperatury, w przebiegu elektronowej gęstości stanów widoczna jest jeszcze pozostałość po szczelinie energetycznej, tzw. pseudoszczelina, która stopniowo zanika wraz ze wzrostem temperatury. W rozpatrywanym przypadku, pseudoszczelina ostatecznie znika w temperaturze $T^* = 290,1$ K. Powyższy wynik tłumaczy pochodzenie pseudoszczeliny, co jest wynikiem niezwykle istotnym, z punktu widzenia badań nad stanem nadprzewodzącym w miedzianach.

Na zakończenie, należy wyraźnie podkreślić, że związki miedziowo-tlenowe, mimo iż charakteryzują się temperaturami krytycznymi znacznie niższymi niż układy wodorowane, stanowią bardzo ważną i niezwykle ciekawą grupę nadprzewodników. Przede wszystkim mają tę przewagę, że przechodzą w stan nadprzewodzący, charakteryzujący się relatywnie wysokimi temperaturami krytycznymi, już przy ciśnieniu atmosferycznym. Ponadto, duża

Artur Domyński

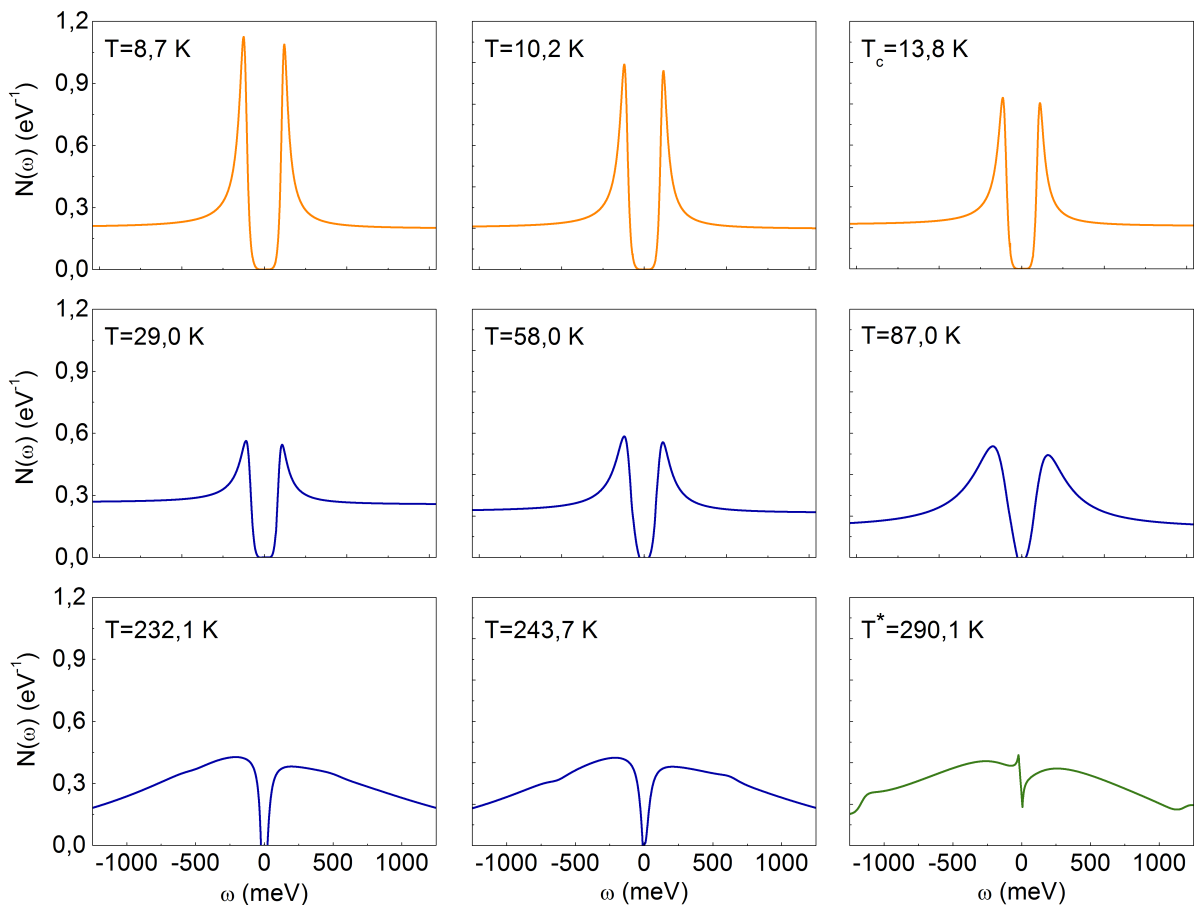
czułość na domieszkowanie sprawia, że stosunkowo łatwo można sterować ich własnościami termodynamicznymi. Badania nad mechanizmem parowania w miedzianach mają na celu nie tylko poznanie samej natury powstawania stanu nadprzewodzącego, ale również zwrócenie uwagi na czynniki, które mogą zapewnić jego istnienie w temperaturze pokojowej.

4. Podsumowanie

Rezultaty przeprowadzonych badań nie tylko pokazują, iż tematyka poświęcona nadprzewodnictwu, zarówno konwencjonalnemu jak i niekonwencjonalnemu, jest wciąż bardzo ważna, ale także sugerują, że stan nadprzewodzący w temperaturze pokojowej wydaje się być realnie możliwy do uzyskania (przynajmniej pod wysokim ciśnieniem).

Omówiony powyżej cykl publikacji stanowiący osiągnięcie naukowe składa się z dwóch głównych części. Pierwsza dotyczy konwencjonalnych nadprzewodników o klasycznym parowaniu elektron - fonon (publikacje [A1]-[A7]), natomiast druga obejmuje swym zakresem nadprzewodniki niekonwencjonalne (publikacje [A8]-[A10]). Wspólnym mianownikiem obu części jest fakt, że badane układy charakteryzują się przejściem do stanu nadprzewodzącego przy maksymalnie wysokich wartościach temperatury krytycznej.

W przypadku nadprzewodników konwencjonalnych, za sprawą eksperymentu ukazują-



Rysunek 16: Ewolucja temperaturowa elektronowej gęstości stanów.

Artur Dąbowski

cego istnienie stanu nadprzewodzącego w temperaturze 203 K, do badań wybrałem związki wodorowane typu H_3S , w których fundamentalną rolę odgrywa zjawisko chemicznej prekompresji. Celem podjętych prac było znalezienie sposobu pozwalającego na wzrost temperatury krytycznej do możliwie jak najwyższej wartości. Przeprowadzone badania opierały się na numerycznych obliczeniach właściwości elektronowych i fononowych związków o zadanej strukturze krystalicznej i składzie chemicznym, które następnie posłużyły do dalszej, ilościowej analizy parametrów nadprzewodzących w oparciu o formalizm równań Eliashberga. W szczególności wykazałem, że:

- zwiększenie ciśnienia zewnętrznego, jakiemu poddawana jest próbka H_3S , do granic możliwości laboratoryjnych (500 GPa) nie pozwala na uzyskanie stanu nadprzewodzącego w temperaturze wyższej niż ta uzyskana eksperymentalnie dla ciśnienia 155 GPa.
- wzrost temperatury krytycznej do wartości równej 242 K przy ciśnieniu 155 GPa jest możliwy, jeśli uwzględni się wpływ masy izotopu siarki (^{36}S) na stan nadprzewodzący H_3S . Odnotowałem odwrotny efekt izotopowy dla siarki.
- częściowa podmiana atomów siarki atomami sąsiadującego w układzie okresowym fosforu skutkuje obniżeniem temperatury krytycznej w całym rozpatrywanym zakresie ciśnienia. Wynik ten uzyskany w ramach metody superkomórkowej wyraźnie uwidacznia przekłamanie obliczeniowe, jakie pojawiają się przy stosowaniu metody przybliżenia kryształu wirtualnego.
- obliczenia przeprowadzone dla układu H_3Cl dają porównywalne wartości T_c w odniesieniu do tych uzyskanych eksperymentalnie dla H_3S . Oznacza to, że wprowadzenie bardziej elektroujemnego pierwiastka w miejsce siarki również nie jest czynnikiem wywołującym oczekiwany wzrost temperatury krytycznej.

Oczywiście, powyższe wyniki wymagają weryfikacji eksperymentalnej poprzez pomiar chociażby temperatury krytycznej i przerwy energetycznej odpowiednio zsyntetyzowanych próbek. W przyszłości zamierzam kontynuować badania teoretyczne nadprzewodników typu H_3S w aspektach dotąd niebadanych. Między innymi, będę starał się znaleźć sposób na przesunięcie maksimum elektronowej gęstości stanów bliżej poziomu Fermiego, co być może skutkować będzie wzrostem stałej oddziaływania elektron - fonon i w efekcie przełoży się na wzrost temperatury krytycznej.

W przypadku nadprzewodników niekonwencjonalnych (miedzianów), brak powszechnie akceptowalnej teorii tłumaczącej mechanizm parowania, utrudnia analizę mającą na celu sterowanie właściwościami nadprzewodzącymi tych układów. W swoich badaniach, rozważania dotyczące miedzianów oparłem na hamiltonianie modelującym efektywne oddziaływanie elektron - fonon i elektron - elektron - fonon. W szczególności, w ramach takiego podejścia, byłem w stanie odtworzyć eksperymentalne wyniki uzyskiwane w ramach kątownozależnej metody ARPES dla nadprzewodników YBCO oraz Bi2212.

Artur Doryński

Dodatkowo, w ramach podejścia Eliashberga wyprowadziłem układ równań termodynamicznych determinujący funkcję parametru porządku, czynnik renormalizujący funkcję falową oraz funkcję przesunięcia energii pasmowej. Na poziomie otrzymanych równań Eliashberga przeprowadziłem modelowe obliczenia, które pokazały, że w przypadku wysokiej wartości potencjału oddziaływania elektron - elektron - fonon, parametr porządku w funkcji dotowania ma przebieg analogiczny do obserwowanego eksperymentalnie. Opierając się na wyprowadzonych, równaniach znalazłem również związek pomiędzy czynnikiem renormalizującym funkcję falową i funkcją przesunięcia energii pasmowej, a szczeliną energetyczną. Pozwoliło to na podanie nowego scenariusza tworzenia się pseudoszczeliny. Wynik ten stanowi istotny wkład w rozwój nadprzewodnictwa i motywuje do dalszych prac badawczych. Zaproponowane podejście do opisu miedzianów rzuca nowe światło na charakter parowania w tych układach, podkreślając rolę fononów. Oczekuję, iż pozwoli to na dokładniejsze zrozumienie własności badanych materiałów oraz prognozowanie wystąpienia nadprzewodnictwa w nowych materiałach na badzie płaszczyzn tlenowo-miedziowych. Tego typu badania będę realizował w przyszłości poprzez uzupełnienie wykorzystywanego modelu członami opisującymi silne korelacje elektronowe.

Artur Domyński

III. Omówienie pozostałych osiągnięć naukowo - badawczych

Współpracę naukową z dr. hab. Radosławem Szczęśniakiem rozpocząłem w 2009 roku, będąc jeszcze na jednolitych studiach magisterskich z fizyki. Początkowo, w ramach spotkań naukowych, zajmowaliśmy się zagadnieniami związanymi z astrofizyką, kropkami kwantowymi oraz opisem właściwości układów magnetycznych w ramach modelu Hubbarda. Stanem nadprzewodzącym zacząłem się interesować podczas przygotowań do pisania pracy magisterskiej. Od tego czasu w swoich badaniach zajmuję się analizą teoretyczną różnych aspektów zjawiska nadprzewodnictwa, poczynając od określenia stabilności struktur krystalicznych nadprzewodników znajdujących się pod działaniem wysokiego ciśnienia, a kończąc na ilościowym opisie termodynamiki stanu nadprzewodzącego tych układów w ramach różnych modeli teoretycznych. Poza poszukiwaniami modelu teoretycznego dla miedzianów i opisem wysokociśnieniowego stanu nadprzewodzącego w czystych pierwiastkach oraz związkach wodorowanych, w ostatnich latach zainteresowałem się także nowymi zagadnieniami obejmującymi zjawisko transportu elektronowego w układach o niestandardowej geometrii (współpraca z prof. A. Khaterem i dr. D. Szczęśniakiem) [100] oraz zjawisko chaosu w układach molekularnych (współpraca z prof. W. Leońskim i dr. inż. M. Jarosikiem) [101]. W ten sposób opanowałem szereg zaawansowanych metod teoretycznych, zarówno numerycznych, jak i analitycznych, które pozwalają zgłębiać coraz to nowsze obszary fizyki. Poniżej prezentuję krótkie podsumowanie moich najważniejszych osiągnięć naukowych niewchodzących bezpośrednio w skład osiągnięcia habilitacyjnego oraz omawiam współpracę naukową z krajowymi i zagranicznymi ośrodkami naukowymi. Ponadto, skupiam się na projektach badawczych oraz nagrodach za działalność naukową. W ostatnim kroku dokonuję syntetycznego zestawienia najważniejszych danych bibliometrycznych dotyczących wszystkich moich dotychczasowych badań.

A) Podsumowanie najważniejszych pozostałych osiągnięć naukowych

- *Charakterystyka przejścia półprzewodnik-metal oraz indukcja stanu nadprzewodzącego w dichalkogenidkach metali przejściowych*

Ze względu na swoje unikatowe właściwości elektryczne, optyczne i mechaniczne chalcogenidki metali przejściowych, takie jak: MoS_2 , WS_2 , MoSe_2 oraz MoTe_2 są obok grafenu najintensywniej badanymi układami dwuwymiarowymi. Ciekawe własności tych materiałów uwidaczniają się podczas redukcji układu 3D do układu 2D. Przykładowo, półprzewodnikowy MoS_2 w postaci 3D charakteryzuje się skośną przerwą energetyczną (indirect

Artur Domyński

band gap), natomiast pojedyncza warstwa MoS_2 ma prostą przerwę energetyczną (direct band gap), co wpływa istotnie na właściwości elektronowe omawianych układów. W swoich badaniach pokazałem, że dwuwarstwowe układy, takie jak: MoS_2 , WS_2 , MoSe_2 oraz WSe_2 w wyniku interkalowania atomami wapnia, mogą wykazywać własności metaliczne i nadprzewodzące. Najwyższą temperaturę krytyczną równą 13,3 K otrzymałem dla układu $(\text{MoS}_2)_2\text{Ca}$. Szczegółowe wyniki dotyczące analizy stabilności oraz właściwości termodynamicznych rozważanych przypadków zawarte zostały w trzech publikacjach [102–104].

- *Oscylacje kwantowe w warstwach nadprzewodzącego ołowiu oraz badania nad układami typu grafenowego*

Kwantowe efekty rozmiarowe występują w materiałach o wymiarach rzędu nanometrów. Po przekroczeniu pewnego progu rozmiarowego układ klasyczny zaczyna zachowywać się jak układ kwantowy i wykazuje cechy wcześniej nieobserwowane w materiałach objętościowych. Efekty te są interesujące zarówno z punktu widzenia fizyki doświadczalnej jak i fizyki teoretycznej. Ciekawy przykład stanowią cienkie warstwy ołowiu, w których właściwości elektronowo-fononowe, a w tym parametry termodynamiczne stanu nadprzewodzącego są zależne od ilości warstw atomowych, z których zbudowany jest układ. W szczególności obserwowane, zarówno eksperymentalnie jak i teoretycznie, są oscylacje kwantowe temperatury krytycznej. W moich badaniach wyznaczyłem wszystkie istotne parametry stanu nadprzewodzącego dla układu o grubości od 5 do 10 warstw atomowych. Szczegółowe wyniki można znaleźć w pracach [105, 106]. Również układy dwuwymiarowe, takie jak: dekorowany litem grafen [107], silicen poddany dwuosiosemu odkształceniu [108] czy grafan domieszkowany dziurami [109], wykazujące niezwykle ciekawe własności nadprzewodzące, były w ostatnich latach obiektem moich intensywnych badań.

B) Współpraca naukowo - badawcza i staże naukowe

Współpracę naukową z polskimi i zagranicznymi ośrodkami naukowymi traktuję jako jeden z kluczowych sposobów służących podnoszeniu kwalifikacji i zdobywaniu wiedzy. W zakresie prowadzenia wspólnych badań i publikowania wspólnych prac współpracuję z następującymi ośrodkami akademickimi (kolejność alfabetyczna): Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie, Akademia im. Jana Długosza w Częstochowie, Jiangsu Normal University (Chiny), La Sapienza University of Rome (Włochy), University of Maine (Francja), Uniwersytet Zielonogórski.

W ramach współpracy naukowej w latach 2014 - 2018 odbyłem jeden długoterminowy staż naukowy w The Department of Physics, La Sapienza University of Rome (Włochy) oraz trzy krótkoterminowe staże badawcze w School of Physics and Electronic Engineering, Jiangsu Normal University (Chiny), The Institute of Complex Systems, National Research Council (Włochy) oraz w Instytucie Fizyki Uniwersytetu Zielonogórskiego (Polska).

Artur Donyjski

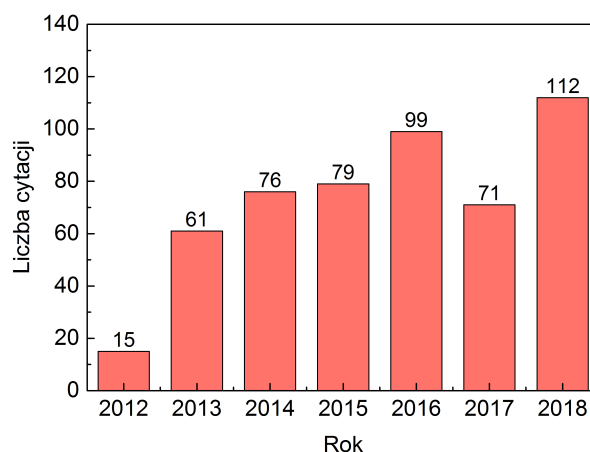
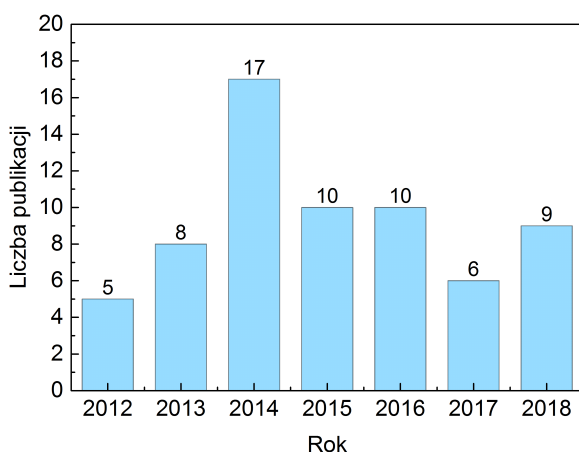
C) Projekty badawcze i nagrody za działalność naukową

Omówione powyżej badania naukowe w dominującym stopniu finansowane były w ramach projektów badawczych. W latach 2012 - 2017 byłem kierownikiem 6 grantów wydziałowych związanych z prowadzeniem badań naukowych oraz zadań z nimi związanych, służących rozwojowi młodych naukowców. Granty o numerach BS/MN-203-301/2017, BS/MN-203-301/2016, BS/MN-203-303/2015, BS/MN-203-303/2014, BS/MN-203-302/2013 oraz BS/MN-203-302/2012 finansowane były ze środków Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego. Od roku 2017 jestem kierownikiem projektu zatytułowanego *Struktura krystaliczna oraz właściwości termodynamiczne nowych nadprzewodników wysokotemperaturowych* (2016/23/D/ST3/02109) przyznany w ramach konkursu SONATA 12 ogłoszonego przez Narodowe Centrum Nauki (NCN).

Za działalność naukowo - badawczą byłem wielokrotnie nagradzany m.in. przez Fundację na Rzecz Nauki Polskiej (stypendium dla Młodych Uczonych START 2017), Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego (stypendium za wybitne osiągnięcia na rok akademicki 2013/2014 oraz stypendium dla Wybitnych Młodych Naukowców przyznane w 2018 roku), Polskie Towarzystwo Fizyczne (nagrody za pracę magisterską i doktorską oraz dwa stypendia dla Młodych Fizyków uczestniczących w Zjazdach Fizyków Polskich) oraz Rektora Politechniki Częstochowskiej (osiem nagród naukowych za badania z zakresu nadprzewodnictwa).

D) Podsumowanie bibliometryczne

Poniżej prezentuję zestawienie bibliometryczne moich dokonań naukowych przygotowane w oparciu o bazę Web of Science.



- Całkowita liczba publikacji: **65**
- Całkowita liczba cytowań: **514** (w tym bez autocytowań: **289**)
- Indeks Hirscha: **15**
- Sumaryczny impact factor: **113,052**

Artur Dąbajski

Bibliografia

- [1] J. Bardeen, L. N. Cooper, J. R. Schrieffer, *Phys. Rev.* **106**, 162–164 (1957).
- [2] J. Bardeen, L. N. Cooper, J. R. Schrieffer, *Phys. Rev.* **108**, 1175–1204 (1957).
- [3] J. G. Bednorz, K. A. Müller, *Z. Phys. B* **64**, 189 (1986).
- [4] J. Spałek, *Wstęp do fizyki materii skondensowanej* (PWN, 2015).
- [5] A. Szewczyk, et al., *Magnetyzm i nadprzewodnictwo* (PWN, 2012).
- [6] N. W. Ashcroft, *Phys. Rev. Lett.* **21**, 1748–1749 (1968).
- [7] J. M. McMahon, D. M. Ceperley, *Phys. Rev. B* **84**, 144515 (2011).
- [8] R. Szcześniak, M. W. Jarosik, *Solid State Commun.* **149**, 2053 (2009).
- [9] E. Maksimov, D. Savrasov, *Solid State Commun.* **119**, 569 – 572 (2001).
- [10] Y. Yan, J. Gong, Y. Liu, *Phys. Lett. A* **375**, 1264 – 1268 (2011).
- [11] A. P. Durajski, R. Szcześniak, A. M. Duda, *Solid State Commun.* **195**, 55 – 60 (2014).
- [12] R. P. Dias, I. F. Silvera, *Science* **355**, 715–718 (2017).
- [13] X.-D. Liu, et al., *Science* **357** (2017).
- [14] A. F. Goncharov, V. V. Struzhkin, *Science* **357** (2017).
- [15] N. W. Ashcroft, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 187002 (2004).
- [16] H. Wang, et al., *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **109**, 6463 (2012).
- [17] Y. Li, et al., *J. Chem. Phys.* **140**, 174712 (2014).
- [18] Y. Li, et al., *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **107**, 15708 (2010).
- [19] G. Zhong, et al., *J. Phys. Chem. C* **116**, 5225 (2012).
- [20] D. Duan, et al., *Sci. Rep.* **4**, 6968 (2014).
- [21] S. Endo, et al., *Phys. Rev. B* **54**, R717–R719 (1996).
- [22] H. Fujihisa, et al., *Phys. Rev. B* **57**, 2651–2654 (1998).
- [23] R. Rousseau, et al., *Phys. Rev. Lett.* **85**, 1254–1257 (2000).
- [24] M. Sakashita, et al., *J. Phys. Chem. A* **104**, 8838–8842 (2000).
- [25] H. Fujihisa, et al., *Phys. Rev. B* **69**, 214102 (2004).

Artur Durajski

- [26] M. Sakashita, et al., *Phys. Rev. Lett.* **79**, 1082–1085 (1997).
- [27] A. P. Drozdov, et al., *Nature* **525**, 73 (2015).
- [28] M. Einaga, et al., *Nat. Phys.* **12**, 835–838 (2016).
- [29] A. P. Drozdov, M. I. Erements, I. A. Troyan, *arxiv.org/abs/1412.0460* (2014).
- [30] N. Bernstein, et al., *Phys. Rev. B* **91**, 060511 (2015).
- [31] Y. Li, et al., *Phys. Rev. B* **93**, 020103 (2016).
- [32] D. Duan, et al., *Phys. Rev. B* **91**, 180502 (2015).
- [33] H. Fröhlich, *Phys. Rev.* **79**, 845 (1950).
- [34] H. Fröhlich, *Proc. Royal Soc. A* **223**, 296 (1954).
- [35] W. Sano, et al., *Phys. Rev. B* **93**, 094525 (2016).
- [36] K. Tanaka, J. S. Tse, H. Liu, *Phys. Rev. B* **96**, 100502 (2017).
- [37] F. Peng, et al., *Phys. Rev. Lett.* **119**, 107001 (2017).
- [38] G. M. Eliashberg, *J. Exp. Theor. Phys.* **11**, 696 (1960).
- [39] J. P. Carbotte, *Rev. Mod. Phys.* **62**, 1027 (1990).
- [40] J. P. Carbotte, C. Jiang, *Phys. Rev. B* **48**, 4231–4234 (1993).
- [41] H. Chi, J. P. Carbotte, *Phys. Rev. B* **49**, 6143–6152 (1994).
- [42] Y. Nambu, *Phys. Rev.* **117**, 648–663 (1960).
- [43] A. L. Fetter, J. D. Walecka, *Kwantowa Teoria Układów Wielu Cząstek* (PWN, 1982).
- [44] W. Gasser, E. Heiner, K. Elk, *Greensche Funktionen in Festkörper- und Vielteilchenphysik* (Wiley-VCH Verlag Berlin, 2001).
- [45] G. A. C. Ummarino, *Eliashberg Theory*. In: Emergent Phenomena in Correlated Matter, eds. E. Pavarini, E. Koch, and U. Schollwöck (Forschungszentrum Jülich GmbH, Verlag, 2013).
- [46] F. Marsiglio, J. Carbotte. Electron-phonon superconductivity. In *Superconductivity. Volume I: conventional and unconventional superconductors* (eds. K. H. Bennemann & J. B. Ketterson), chap. 3 (Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2008).
- [47] P. Giannozzi, et al., *J. Phys. Condens. Matter* **21**, 395502 (2009).
- [48] P. Giannozzi, et al., *J. Phys. Condens. Matter* **29**, 465901 (2017).
- [49] F. Giustino, M. L. Cohen, S. G. Louie, *Phys. Rev. B* **76**, 165108 (2007).
- [50] O. V. Dolgov, et al., *Phys. Rev. B* **68**, 132503 (2003).
- [51] M. Schackert, et al., *Phys. Rev. Lett.* **114**, 047002 (2015).
- [52] J. Shi, et al., *Phys. Rev. Lett.* **92**, 186401 (2014).

Artur Domyński

- [53] S. K. Bose, J. Kortus. In *Vibronic and electron-phonon interactions and their role in modern chemistry and physics* (ed. T. Kato), chap. Electron-phonon coupling in metallic solids from density functional theory, 1–62 (Transworld Research Network, Kerala, India, 2009).
- [54] P. Morel, P. W. Anderson, *Phys. Rev.* **125**, 1263–1271 (1962).
- [55] Y. Yao, et al., *Phys. Rev. B* **79**, 054524 (2009).
- [56] A. Durajski, *Sci. Rep.* **6**, 38570 (2016).
- [57] R. Szcześniak, M. W. Jarosik, D. Szcześniak, *Physica B* **405**, 4897 (2010).
- [58] J. Bauer, J. E. Han, O. Gunnarsson, *J. Phys. Condens. Matter* **24**, 492202 (2012).
- [59] M. Kostrzewa, et al., *arXiv:1804.09760* (2018).
- [60] R. Szcześniak, *Acta Phys. Pol. A* **109**, 179 (2006).
- [61] F. Marsiglio, M. Schossmann, J. P. Carbotte, *Physical Review B* **37**, 4965 (1988).
- [62] A. P. Durajski, R. Szcześniak, M. W. Jarosik, *Phase Transit.* **85**, 727–734 (2012).
- [63] R. Akashi, et al., *Phys. Rev. B* **91**, 224513 (2015).
- [64] R. Gonczarek, M. Gładysiewicz-Kudrawiec, *Scenariusz van Hove’a w nadprzewodnictwie wysokotemperaturowym* (Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, 2004).
- [65] Cover Picture: *Ann. Phys.* 5’2016, <http://dx.doi.org/10.1002/andp.201670025>.
- [66] S. Hildebrandt, M. Cavalleri, N. Panarina, *Ann. Phys. (Berlin)* **529**, 1770014 (2017).
- [67] A. P. Drozdov, M. I. Erements, I. A. Troyan, *arxiv.org/abs/1508.06224* (2015).
- [68] P. Miller, J. K. Freericks, E. J. Nicol, *Phys. Rev. B* **58**, 14498 (1998).
- [69] J. K. Freericks, et al., *Phys. Rev. B* **55**, 11651–11658 (1997).
- [70] I. Errea, et al., *Phys. Rev. Lett.* **114**, 157004 (2015).
- [71] A. P. Durajski, R. Szcześniak, *J. Chem. Phys.* **149**, 074101 (2018).
- [72] M. Sakata, et al., *Phys. Rev. B* **83**, 220512 (2011).
- [73] J. M. McMahon, D. M. Ceperley, *Phys. Rev. B* **84**, 144515 (2011).
- [74] T. Matsuoka, et al., *Phys. Rev. B* **89**, 144103 (2014).
- [75] C. Buzea, T. Yamashita, *Supercond. Sci. Technol.* **14**, R115 (2001).
- [76] Y. Quan, W. E. Pickett, *Phys. Rev. B* **93**, 104526 (2016).
- [77] L. Ortenzi, E. Cappelluti, L. Pietronero, *Quantum Stud.: Math. Found.* **5**, 35–39 (2018).
- [78] Y. Ge, F. Zhang, Y. Yao, *Phys. Rev. B* **93**, 224513 (2016).
- [79] C. Heil, L. Boeri, *Phys. Rev. B* **92**, 060508 (2015).



- [80] W. L. McMillan, *Phys. Rev.* **167**, 331 (1968).
- [81] X. Feng, et al., *RSC Adv.* **5**, 59292–59296 (2015).
- [82] M. K. Wu, et al., *Phys. Rev. Lett.* **58**, 908–910 (1987).
- [83] M. A. Subramanian, et al., *Science* **239**, 1015–1017 (1988).
- [84] H. Takahashi, et al., *Physica C* **218**, 1 – 4 (1993).
- [85] M. Nunez-Regueiro, et al., *Science* **262**, 97–99 (1993).
- [86] L. Gao, et al., *Phys. Rev. B* **50**, 4260 (1994).
- [87] T. Tohyama, *Jpn. J. Appl. Phys.* **51**, 010004 (2012).
- [88] J. Spałek, *Philos. Mag.* **95**, 661–681 (2015).
- [89] T. Domański, K. I. Wysokiński, *Phys. Rev. B* **59**, 173–176 (1999).
- [90] P. A. Lee, N. Nagaosa, X.-G. Wen, *Rev. Mod. Phys.* **78**, 17–85 (2006).
- [91] R. Szcześniak, *PLoS ONE* **7**, e31873 (2012).
- [92] J. Hubbard, *Proc. Royal Soc. Lond. A* **276**, 238 (1963).
- [93] L. Van Hove, *Phys. Rev.* **89**, 1189–1193 (1953).
- [94] R. Szcześniak, A. P. Durajski, *Acta Phys. Pol. A* **126**, A–92 – A–96 (2014).
- [95] I. M. Vishik, et al., *New J. Phys.* **12**, 105008 (2010).
- [96] I. M. Vishik, et al., *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **109**, 18332–18337 (2012).
- [97] M. Hashimoto, et al., *Nature Phys.* **10**, 483–495 (2014).
- [98] E. Dagotto, *Rev. Mod. Phys.* **66**, 763 (1994).
- [99] C. Renner, et al., *Phys. Rev. Lett.* **80**, 149 (1998).
- [100] D. Szcześniak, et al., *Europhys. Lett.* **114**, 48001 (2016).
- [101] M. W. Jarosik, et al., *Chaos* **28**, 013126 (2018).
- [102] R. Szcześniak, A. Durajski, M. Jarosik, *J. Phys. Chem. Solids* **111**, 254 – 257 (2017).
- [103] R. Szcześniak, A. Durajski, M. Jarosik, *Front. Phys.* **13**, 137401 (2018).
- [104] R. Szcześniak, A. Durajski, M. Jarosik, *Physica B* **536**, 773–776 (2018).
- [105] A. P. Durajski, *Supercond. Sci. Technol.* **28**, 095011 (2015).
- [106] A. P. Durajski, R. Szcześniak, *Acta Phys. Pol. A* **131**, 1051–1053 (2017).
- [107] D. Szcześniak, A. P. Durajski, R. Szcześniak, *J. Phys. Condens. Matter* **26**, 255701 (2014).
- [108] A. Durajski, D. Szcześniak, R. Szcześniak, *Solid State Commun.* **200**, 17 – 21 (2014).
- [109] A. P. Durajski, *Supercond. Sci. Technol.* **28**, 035002 (2015).

Artur Durajski