



AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA
IM. STANISŁAWA STASZICA W KRAKOWIE

STRESZCZENIE PRACY DOKTORSKIEJ

Badanie struktury elektronowej, oddziaływania
elektron-fonon i nadprzewodnictwa materiałów
zawierających ciężkie pierwiastki

Autorka: Sylwia Gutowska

Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie,
Wydział Fizyki i Informatyki Stosowanej, Katedra Fizyki Materii Skondensowanej

Promotorzy rozprawy:

dr hab. inż. Bartłomiej Wiendlocha, prof. AGH

prof. dr hab. inż. Tomasz Klimczuk,
Wydział Fizyki Technicznej i Matematyki Stosowanej, Politechnika Gdańska

Kraków, 2023

Celem rozprawy było teoretyczne zbadanie struktury elektronicznej, oddziaływań elektron-fonon, oraz nadprzewodnictwa wybranych rodzin materiałów zawierających ciężkie pierwiastki: związku binarnego LiBi, faz Lavesa SrIr₂ i SrRh₂, stopu Pb_{0.64}Bi_{0.36} oraz związków aktynowca/ziemi rzadkiej ThIr₃ i CeIr₃. Dla porównania i uzyskania bardziej kompletnych wyników, obliczenia zostały przeprowadzone również dla NaBi, metalicznych Ir i Rh oraz dla Pb.

Wspólną cechą tych materiałów jest występowanie nadprzewodnictwa niskotemperaturowego oraz obecność pierwiastków o wysokich liczbach atomowych, co może powodować silne efekty sprzężenia spin-orbita w tych materiałach. Ponadto, w związkach Ce i Th możliwe są silne korelacje elektronowe.

Badane materiały wykazują również inne interesujące właściwości wynikające z połączenia ich struktury krystalicznej i składu chemicznego. Wśród nich należy wymienić bardzo silne sprzężenie elektron-fononowe w stopie Pb-Bi oraz interesujący mechanizm "inżynierii fononowej", prowadzący do silnie sprzężonego nadprzewodnictwa w fazach Lavesa.

Praca została wykonana we współpracy z grupami prowadzącymi równoległe badania eksperymentalne, w szczególności z grupą z Politechniki Gdańskiej pod kierunkiem prof. Tomasza Klimczuka. Autorka uczestniczyła w niektórych z tych pomiarów podczas stażu w tej grupie. Ponadto, badania eksperymentalne zostały wykonane przez zespoły pod kierunkiem prof. Dariusza Kaczorowskiego z Instytutu Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN we Wrocławiu oraz prof. Roberta Cava z Uniwersytetu Princeton. Dzięki temu porównywano zawsze wyniki teoretyczne z eksperymentalnymi, co stanowiło podstawę do ich dalszej analizy.

Rozprawa składa się z trzech części: Wstępu Teoretycznego, Wyników oraz Dodatku.

W pierwszej części znajduje opisano podstawy teoretyczne przeprowadzonych obliczeń, w tym:

- teorię funkcjonału gęstości (DFT), która pozwala obliczyć strukturę elektronową, a także jej implementacje takie jak metoda pseudopotencjału i metoda fal płaskich;
- definicję fononu i perturbacyjną teorię funkcjonału gęstości (DFPT) pozwalającą obliczyć strukturę fononową; wyprowadzono również część macierzy dynamicznej związanej z oddziaływaniem elektron-fonon;
- teorie nadprzewodnictwa: teoria Eliashberga oraz teoria funkcjonału gęstości dla nadprzewodnictwa (SCDFT) ;
- korelacje elektronowe: metoda LDA+U *vs.* metoda dynamicznego pola średniego (DMFT);
- efekty relatywistyczne, w tym efekt oddziaływania spin-orbita.

Następnie zostały opisane programy napisane przez autorkę, służące do analizy i wizualizacji uzyskanych wyników:

- Mayavi FS, który pozwala na wizualizację trójwymiarowej powierzchni Fermiego, pokolorowanej według wybranego parametru, np. charakteru orbitalnego. Celem było uniknięcie rzutowania perspektywicznego, który jest zaprogramowany w Fermisurfer i czasami stanowi problem, np. podczas analizy nestingu.
- PH atom motion, który pozwala zwizualizować fononowe mody normalne jako strzałki przyłączone do atomów lub ruch atomów w strukturze krystalicznej, w kierunku wskazywanym przez wektor polaryzacji i z określoną częstotliwością.
- Program analizujący stałe siłowe. Stałe siłowe zawierają informacje na temat wiązań atomowych, ale są uzyskiwane w układzie kartezjańskim, który zwykle nie pokrywa się z kierunkami wiązań. Aby przezwyciężyć ten problem, program przekształca macierz stałych siłowych na pożądaną układ współrzędnych i wybiera najważniejsze elementy tej macierzy.

W drugiej części rozprawy znajduje się analiza struktury elektronowej i nadprzewodnictwa czterech wybranych grup materiałów zawierających ciężkie pierwiastki, dzięki czemu możliwe było zbadanie wpływu oddziaływania spin-orbita. Każdy z tych materiałów był przygotowany i zmierzony przez grupę eksperymentalną; w jednym przypadku autorka sama uczestniczyła w tym procesie. W każdym rozdziale opisano jeden materiał lub grupę materiałów, kolejno:

- LiBi - związek najlżejszego i najcięższego stabilnego pierwiastka metalicznego. Krystalizuje w strukturze tetragonalnej będącej zdystortowaną strukturą regularną. Najważniejsze wyniki tego rozdziału zostały opublikowane w ref. [3] listy artykułów umieszczonej poniżej. Główne opisane wyniki i wnioski to:
 - potwierdzenie mechanizmu nadprzewodnictwa typu elektron-fonon
 - zbadanie wpływu dystorsji strukturalnej na własności elektronowe, fononowe i oddziaływanie elektron-fonon, a w konsekwencji - na nadprzewodnictwo.
 - Wyjaśnienie trywialnej topologicznie struktury elektronowej w przeciwieństwie do nietrywialnej topologicznej struktury elektronowej NaBi (izostrukturalnego i izoelektronowego związku).
 - Dyskusja wpływu zastąpienia Li przez cięższy Na na własności strukturalne i nadprzewodnictwo.
 - Dyskusja wpływu przyłożonego ciśnienia na własności fizyczne.
 - Określenie efektu izotopowego.

- SrIr_2 i SrRh_2 - reprezentanci dużej rodziny faz Lavesa, czyli związków AM_2 o charakterystycznej strukturze krystalicznej. Skupiono się na wpływie tego typu struktury na własności fizyczne. Większość wyników prezentowanych w tym rozdziale została opublikowana w artykule [2] listy umieszczonej poniżej. Główne tematy tego rozdziału były następujące:
 - Analiza struktury krystalicznej $\text{Sr}M_2$ i pokazanie, że można ją przedstawić jako strukturę *fcc* pierwiastków M (która jest zbudowana z ciasno upakowanych tetraedrów atomów M), gdzie połowa tetraedrów zostaje zamieniona na atomy Sr .
 - Zaobserwowanie kluczowej roli sieci tetraedrów atomów M we własnościach $\text{Sr}M_2$ oraz porównanie ich z własnościami kryształów pierwiastków M .
 - Uchwycenie mechanizmu „inżynierii fononowej”, w którym poprzez „rozluźnienie” sieci tetraedrów, w porównaniu do metalu M , następuje obniżenie częstości drgań kluczowych dla nadprzewodnictwa gałęzi fononowych, przy zachowaniu silnego, elektronowego wkładu do stałej sprzężenia λ . Tłumaczy to wysokie wartości λ i T_c w fazach Lavesa, w porównaniu do metalu M , i okazuje się być ogólniejszym mechanizmem, występującym w innych fazach Lavesa.
 - Wyjaśnienie obecności anomalii Kohna w SrIr_2 .
 - Pokazanie istotnej roli sprzężenia spin-orbita dla stabilności struktury regularnej SrIr_2 .
- Pb oraz stop Pb-Bi : stop $\text{Pb}_{0.64}\text{Bi}_{0.36}$ charakteryzuje się najsilniejszym oddziaływaniem spin-orbita spośród materiałów w ciśnieniu atmosferycznym ($\lambda > 2$). Ponadto, Pb jest nadprzewodnikiem dwuprzerwowym i wobec tego podjęto analizę charakteru przerwy nadprzewodzącej stopu Pb-Bi . Główne punkty tego rozdziału są następujące:
 - Analiza przejścia strukturalnego *fcc* – *hcp* wraz ze zwiększaniem koncentracji bizmutu w stopach $\text{Pb}_{1-x}\text{Bi}_x$ w oparciu o obliczenia energii całkowitej, zmian w strukturze elektronowej i zmiany obsadzenia stanu $6p$.
 - Potwierdzenie silnego sprzężenia elektron-fonon będącego mechanizmem nadprzewodnictwa.
 - Wyjaśnienie mechanizmu wzmocnienia sprzężenia elektron-fonon i podwyższenia temperatury krytycznej T_c Pb-Bi w porównaniu z Pb .
 - Zidentyfikowanie i opisanie anomalii Kohna za pomocą analizy uogólnionej podatności elektronowej.
 - Pokazanie silnej anizotropii przerwy nadprzewodzącej Δ stopu Pb-Bi (z wartością $\frac{\Delta}{k_B T_c} \sim 5$ at $T = 0$ K) i jej analiza w porównaniu z Pb .

- Jak pokazano, zmiana własności Pb-Bi w stosunku do Pb nie wynika z efektu ciśnienia chemicznego atomów Bi, ale z efektu elektronowego.
- ThIr₃ i CeIr₃ to związki aktynowca/ziemi rzadkiej z metalem przejściowym. Atom Th ma pustą powłokę 5*f*, natomiast Ce ma jeden elektron na powłoce 4*f*. To daje okazję do zbadania związku stanów 4*f* i nadprzewodnictwa. Większość wyników z tego rozdziału zostało opublikowanych w artykułach [1, 4, 7] listy umieszczonej poniżej. Głównymi wątkami tego rozdziału były:
 - Analiza struktury elektronowej i efektów relatywistycznych
 - Analiza wartości temperatury krytycznej i czynnika renormalizacyjnego elektronowego ciepła właściwego ThIr₃ pokazała, że ich zależność jest możliwa do wytłumaczenia tylko jeśli weźmie się pod uwagę obecność silnego sprzężenia elektron fonon ($\lambda \sim 1$) oraz oddziaływania elektron-paramagnon ($\lambda_{sf} = 0.1$). Wniosek ten jest poparty analizą zwiększonej podatności magnetycznej oraz kwadratową zależnością oporności elektrycznej od temperatury.
 - Wykazanie, że w CeIr₃ struktura elektronowa, obliczona za pomocą metod GGA i GGA+U prowadzi kolejno do wartości $\lambda_\gamma = 1.47$ i 3.4 niedających się wyjaśnić przy obserwowanej wartości T_c (na podstawie której $\lambda = 0.65$) przy założeniu występowania oddziaływań elektron-fonon (i ewentualnie elektron-paramagnon). Ponadto obydwie metody przewidują nieprawidłowe obsadzenie stanu 4*f* w porównaniu do danych eksperymentalnych.
 - Prawidłowa struktura elektronowa CeIr₃ została obliczona przy użyciu teorii dynamicznego pola średniego DMFT, co pozwoliło na uzyskanie wiarygodnej wartości i uzyskanie wiarygodnych wartości parametrów oddziaływania elektron-fonon $\lambda = 0.83$ (lub $\lambda = 0.77$ przy założeniu występowania fluktuacji spinowych z $\lambda_{sf} = 0.05$).
 - Wyznaczenie obsadzenia poziomów 4*f* Ce (0.67) i wyjaśnienie pozornie sprzecznych wyników pomiarów XPS i podatności magnetycznej.

Na końcu podsumowano efekt oddziaływania spin-orbita na elektronową gęstość stanów, parametr oddziaływania elektron-fonon, częstość fononową i temperaturę krytyczną wszystkich badanych związków. Ustalono, że w związkach metali przejściowych (blok *d* układu okresowego) takich jak SrIr₂ i SrRh₂ oddziaływanie spin-orbita prowadzi do wyższych częstości i wobec tego słabszego oddziaływania elektron-fonon i niższej temperatury krytycznej. Wynika to z ekspansji orbitala *d*, która jest pośrednim efektem relatywistycznym (jako rezultat ekranowania jądra atomowego przez kontrakcję orbitali *s* i *p*) i która powoduje sztywniejsze wiązania atomowe (czyli większe stałe siłowe prowadzące do wyższych częstości). Z drugiej strony, w związkach metali bloku *p* (LiBi, Pb i stop Pb-Bi),

częstości fononowe są obniżone przez oddziaływanie spin-orbita przez kontrakcję orbitala p , co zmniejsza stałe siłowe, prowadząc do mniejszych częstości. To prowadzi do wzmocnienia oddziaływania elektron-fonon i zwiększenia temperatury krytycznej.

Appendix zawiera dodatkowe informacje, które zostały wyłączone z głównej części rozprawy, by nie odciągać uwagi czytelnika od głównej treści.

Otrzymane wyniki zostały opublikowane w pięciu pracach:

1. S. Gutowska, B. Wiendlocha "Electronic structure of CeIr_3 superconductor: DMFT studies", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **547**, 168917 (2022).
2. S. Gutowska, K. Górnicka, P. Wójcik, T. Klimczuk, B. Wiendlocha "Strong-coupling superconductivity of SrIr_2 and SrRh_2 : Phonon engineering of metallic Ir and Rh", *Physical Review B* **104**, 054505 (2021).
3. K. Górnicka, S. Gutowska, M.J. Winiarski, B. Wiendlocha, W. Xie, R.J. Cava, T. Klimczuk, "Superconductivity on a Bi square net in LiBi ", *Chemistry of Materials* **32**, 3150-3159 (2020).
4. K. Górnicka, D. Das, S. Gutowska, B. Wiendlocha, M.J. Winiarski, T. Klimczuk, D. Kaczorowski, "Iridium $5d$ -electron driven superconductivity in ThIr_3 ", *Physical Review B* **100**, 214514 (2019).
5. K. Górnicka, E. Carnicom, S. Gołąb, M. Łapinski, B. Wiendlocha, W. Xie, D. Kaczorowski, R.J. Cava, T. Klimczuk, " CeIr_3 : Superconductivity in a phase based on Tetragonally Close Packed (TCP) clusters", *Superconductor Science and Technology* **32**, 025008 (2019).

Kolejna publikacja na temat stopu Pb-Bi jest w przygotowaniu.