

AUTOREFERAT

(w języku polskim)

Załącznik nr 2 do wniosku o wszczęcie postępowania
habilitacyjnego

dr inż. Maciej Łuszczek

Wydział Fizyki Technicznej i Matematyki Stosowanej
Politechnika Gdańska

Gdańsk, 2014

Spis treści

1	Dane osobowe	2
2	Posiadane dyplomy i stopnie naukowe	2
3	Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu	2
4	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. nr 65, poz. 595 ze zm.)	3
5	Omówienie celu naukowego wyżej wymienionych prac i osiągniętych wyników	4
5.1	Cel naukowy	4
5.2	Ogólna charakterystyka badanej rodziny związków	4
5.3	Opis stosowanych metod obliczeniowych	6
5.4	Omówienie najważniejszych wyników	9
5.4.1	Modelowanie defektów substytucyjnych	9
5.4.2	Struktura elektronowa układów hipotetycznych	11
5.4.3	Rozkład ładunku i oddziaływania nadsubtelne	13
5.4.4	Symulacja efektu ciśnieniowego	16
5.5	Podsumowanie i wnioski końcowe	18
	Literatura	20
6	Omówienie pozostałych osiągnięć naukowo - badawczych	24
6.1	Dane bibliometryczne według bazy Web of Science	24
6.2	Wykaz pozostałych publikacji	24
6.3	Konferencje naukowe	25
6.4	Projekty badawcze	27
6.5	Działalność recenzencka	28
6.6	Członkostwo w organizacjach naukowych	28
6.7	Nagrody za działalność naukową	28
7	Dorobek dydaktyczny i organizacyjny	28
7.1	Zajęcia dydaktyczne	28
7.2	Nagrody dydaktyczne	29
7.3	Działalność organizacyjna	29

1 Dane osobowe

Imię i nazwisko

Maciej Łuszczek

Miejsce zatrudnienia

Politechnika Gdańska

Wydział Fizyki Technicznej i Matematyki Stosowanej

ul. Gabriela Narutowicza 11/12, 80-233 Gdańsk

2 Posiadane dyplomy i stopnie naukowe

1. Tytuł magistra inżyniera podstawowych problemów techniki uzyskany na Wydziale Fizyki Technicznej i Matematyki Stosowanej Politechniki Gdańskiej w dniu 23 września 1991 roku
Praca magisterska: „*Wpływ warunków krystalizacji na morfologię poliestru kwasu adypinowego i glikolu etylenowego*”

Promotor: dr inż. Janina Foks

2. Stopień doktora nauk fizycznych w zakresie fizyki uzyskany na Wydziale Fizyki Technicznej i Matematyki Stosowanej Politechniki Gdańskiej w dniu 28 września 1999 roku

Rozprawa doktorska: „*Wzrost kryształów i wybrane właściwości transportowe w układzie tlenkowym Pr-Ba-Cu-O*”

Promotor: prof. dr hab. inż. Wojciech Sadowski

3 Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu

1. od 1 października 1991r. do 30 września 1999r.
asystent naukowo-dydaktyczny na Wydziale Fizyki Technicznej i Matematyki Stosowanej Politechniki Gdańskiej
2. od 1 października 1999r. do 31 października 1999r.
specjalista naukowo-techniczny na Wydziale Fizyki Technicznej i Matematyki Stosowanej Politechniki Gdańskiej
3. od 1 listopada 1999r. do 31 grudnia 1999 r.
asystent naukowo-dydaktyczny na Wydziale Fizyki Technicznej i Matematyki Stosowanej Politechniki Gdańskiej
4. od 1 stycznia 2000 r. do chwili obecnej
adiunkt naukowo-dydaktyczny na Wydziale Fizyki Technicznej i Matematyki Stosowanej Politechniki Gdańskiej

- 4 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. nr 65, poz. 595 ze zm.)

Tytuł osiągnięcia naukowego

Osiągnięcie naukowe stanowi jednotematyczny cykl publikacji pt.:

„Obliczenia z zasad pierwszych struktury elektronowej wybranych związków nadprzewodzących z rodziny $ReBa_2Cu_3O_7$ (Re — atom ziem rzadkich)”

Wykaz prac tworzących jednotematyczny cykl publikacji

(autor/autorzy, tytuł publikacji, nazwa wydawnictwa, rok wydania, rodzaj publikacji, impact factor w roku wydania, udział własny wyrażony w procentach)

- [H1] M. Łuszczek, R. Laskowski
The influence of Pr_{Ba} disorder on the electronic structure of $PrBa_2Cu_3O_7$
Physica Status Solidi B 230 (2): R1–R3, 2002
(artykuł w czasopiśmie wyróżnionym w JCR; impact factor 0,930; udział własny 80%)
- [H2] M. Łuszczek, R. Laskowski
Electronic structure of $CeBa_2Cu_3O_7$
Physica Status Solidi B 239 (2): 361–366, 2003
(artykuł w czasopiśmie wyróżnionym w JCR; impact factor 0,987; udział własny 80%)
- [H3] M. Łuszczek
Charge distribution and magnetic interactions in $PrBa_2Cu_3O_7$ with substitutional defects and oxygen disorder: the ab initio approach
Defect and Diffusion Forum 242–244: 95–105, 2005
(artykuł w czasopiśmie wyróżnionym w JCR; impact factor 0,483; udział własny 100%)
- [H4] M. Łuszczek
Electronic structure and charge distribution in $DyBa_2Cu_3O_7$: The ab initio approach
Physica C: Superconductivity and its Applications 469 (21): 1892–1897, 2009
(artykuł w czasopiśmie wyróżnionym w JCR; impact factor 0,723; udział własny 100%)
- [H5] M. Łuszczek
Electronic structure of $TbBa_2Cu_3O_7$
Physica Status Solidi B 247 (1): 104–108, 2010
(artykuł w czasopiśmie wyróżnionym w JCR; impact factor 1,344; udział własny 100%)
- [H6] M. Łuszczek
Electronic structure of $PrBa_2Cu_3O_7$ after high-pressure compression from first principles
Physica C: Superconductivity and its Applications 471 (1-2): 29–34, 2011
(artykuł w czasopiśmie wyróżnionym w JCR; impact factor 1,014; udział własny 100%)
- [H7] M. Łuszczek
Charge distribution and hyperfine interactions in $GdBa_2Cu_3O_7$ high-temperature superconductor from first principles
Superconductivity: Theory, Materials and Applications: 491–502, (Ed.) V. Rem Romanovskii, Nova Science Publishers, Inc., New York, 2012
(rozdział w książce w języku angielskim o zasięgu międzynarodowym; udział własny 100%)

5 Omówienie celu naukowego wyżej wymienionych prac i osiągniętych wyników

5.1 Cel naukowy

Poprawne zrozumienie struktury elektronowej nadprzewodników wysokotemperaturowych opisywanych wzorem $ReBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (Re oznacza atom *ziem rzadkich*) stanowi ogromne wyzwanie teoretyczne przede wszystkim ze względu na fakt współistnienia w tych materiałach nadprzewodnictwa i magnetyzmu. Badania struktury elektronowej z *zasad pierwszych* (łac.: *ab initio*) umożliwiają wyznaczenie z dużą dokładnością wielu wielkości fizycznych istotnych w kontekście nadprzewodnictwa. Możliwe jest między innymi analizowanie gęstości stanów elektronowych, określanie przestrzennego rozkładu ładunku oraz wyliczanie wartości momentów magnetycznych. Metody *ab initio* pozwalają także na symulację efektów trudnych do bezpośredniej obserwacji w eksperymencie.

Podstawowym celem przeprowadzonych badań było wyznaczenie z *zasad pierwszych* struktury elektronowej wybranych przedstawicieli rodziny związków $ReBa_2Cu_3O_{7-\delta}$. Otrzymane rezultaty miały przyczynić się do lepszego zrozumienia zależności pomiędzy budową krystaliczną badanych związków a ich strukturą elektronową i własnościami nadprzewodzącymi. Sporo uwagi poświęcono modelowaniu lokalnych defektów strukturalnych oraz przewidywaniu właściwości związków, których nie udało się dotąd wytworzyć w postaci jednorodnej fazy. Podjęto również próbę zbadania wpływu ciśnienia hydrostatycznego na nadprzewodnictwo. Uzyskane rezultaty obliczeniowe porównywano z dostępnymi danymi doświadczalnymi.

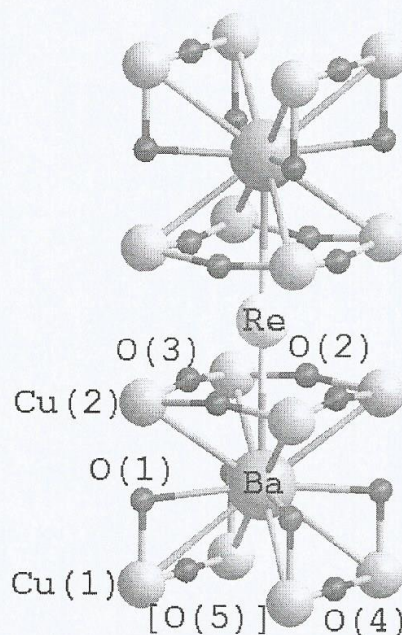
5.2 Ogólna charakterystyka badanej rodziny związków

Odkrycie przez Bednorza i Müllera w 1986 r. nadprzewodnictwa w układzie $Ba-La-Cu-O$ w temperaturze 36 K [1] zapoczątkowało intensywne badania innych związków tlenkowych. Już w następnym roku Wu i in. odkryli nadprzewodnictwo w związku $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (oznaczanym w literaturze także jako $YBCO$ lub $Y123$) w temperaturze około 90 K [2]. Uzyskanie tak wysokiej temperatury krytycznej stwarzało możliwość potencjalnych powszechnych zastosowań tego materiału z wykorzystaniem relatywnie taniego ciekłego azotu, mającego temperaturę wrzenia 77 K. Wkrótce odkryto całą rodzinę analogicznych nadprzewodzących związków $ReBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ zawierających atomy lantanowców lub inaczej ziem rzadkich (Re , ang.: rare earths) [3].

Własności i struktura krystaliczna $ReBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ ($Re123$), podobnie jak w przypadku $Y123$, silnie zależą od zawartości tlenu. Tlen, ze względu na jego stosunkowo dużą ruchliwość, może być w łatwy sposób wprowadzany i usuwany z układu, a zmiana stechiometrii tlenowej powoduje przejście od struktury *tetragonalnej* $P4/mmm$ ($0,5 < \delta < 1$) do *rombowej* $Pmmm$ ($0 < \delta < 0,5$), przy czym nadprzewodnictwo pojawia się tylko w fazie rombowej.

Komórka elementarna typowego nadprzewodnika $ReBa_2Cu_3O_7$ (w fazie rombowej), wraz ze stosowanymi powszechnie oznaczeniami pozycji poszczególnych atomów, została przedstawiona na rys. 1. Można wyróżnić tutaj kilka charakterystycznych warstw: (i) warstwy $Cu(1)-O(1,4)$ zawierające tzw. *łańcuchy miedziowo-tlenowe* (CuO), w których jon miedzi $Cu(1)$ ma liczbę koordynacyjną 4 i jest otoczony przez 4 jony tlenu $O(1,4)$ tworzące „czworokąt” CuO_4 ; (ii) warstwy $Ba-O(1)$; (iii) warstwy $Cu(2)-O(2,3)$ tworzącej tzw. *płaszczyzny miedziowo-tlenowe* (CuO_2), w których w pozycji $Cu(2)$ znajduje się jon miedzi o liczbie koordynacyjnej 5 i jest otoczony 5 jonami tlenu $O(1,2,3)$ tworzącymi „piramidę” CuO_5 ; (iv) warstwę jonu centralnego ziem rzadkiej Re . Warstwy (i)–(iii) są symetryczne względem warstwy (iv) Re . W fazie rombowej pozycja $O(5)$ pozostaje nieobsadzona.

Układ $Re123$ opisywany jest za pomocą trzech stałych sieciowych a , b i c . Przyjmuje się, że stała sieciowa a jest związana z kierunkiem $Cu(1)-O(5)$, natomiast łańcuchy miedziowo-tlenowe wyznaczają kierunek krystalograficzny opisywany stałą sieciową b (kierunek $Cu(1)-O(4)$). Stała sieciowa c opisuje rozmiar komórki elementarnej w kierunku prostopadłym do



Rys. 1: Komórka elementarna związku $ReBa_2Cu_3O_7$ (Re — atom ziem rzadkich). Warto zwrócić uwagę na charakterystyczne łańcuchy $Cu(1)-O(1,4)$ i płaszczyzny $Cu(2)-O(2,3)$ miedziowo-tlenowe. W całkowicie utlenionej strukturze (faza rombowa) pozycja $O(5)$ pozostaje nieobsadzona.

wszystkich wymienionych wcześniej warstw.

Z krystalograficznego punktu widzenia pozycje węzłowe Re i Ba w komórce elementarnej $Re123$ są równoważne, gdyż układ ten może być traktowany jako zdeformowany perowskit $(Re, Ba)CuO_3$. W przypadku lantanowców mających duży promień jonowy (La , Pr , Nd), zbliżony do promienia jonowego Ba , istnieje możliwość zamiennego obsadzania tych pozycji przez oba rodzaje atomów, co prowadzi do pojawienia się tzw. *defektów substytucyjnych*, widocznych głównie w podsięci $Ba-O$, jako wynik obsadzania pozycji Ba przez nadmiarowe atomy Re (oznaczane jako Re_{Ba}). Zamiana jonu Ba^{2+} na Re^{3+} oznacza jednak pojawienie się jednego elektronu więcej w układzie, a to wymaga z kolei obecności dodatkowego atomu tlenu w pozycji $O(5)$, aby zachowana została równowaga ładunku (tlen, który jest akceptorem elektronu, wprowadza do układu dziurę). Zjawisko to prowadzi zatem do zaburzenia stechiometrii układu.

Jak pokazano powyżej, idealna struktura $Re123$ może być schematycznie przedstawiona jako składająca się z warstw CuO_2 (płaszczyzn miedziowo-tlenowych) rozdzielonych atomami ziem rzadkich Re . Te dwie warstwy rozdzielone są obszarami składającymi się z łańcuchów CuO i płaszczyzn BaO . W układzie niedomieszkowanym jony $Cu(2)^{2+}$ są sprzężone ze sobą poprzez oddziaływania antyferromagnetyczne i taka płaszczyzna zachowuje się jak izolator. Łańcuchy CuO stanowią swoisty „rezerwuuar” („magazyn”) ładunku, z którego może on być dostarczany do płaszczyzn miedziowo-tlenowych. Aby została zachowana równowaga ładunku, elektrony muszą być usuwane z płaszczyzn CuO_2 , a powstające w ten sposób w nich dziury wykazują ruchliwość i mogą być nośnikami prądu. Poniżej temperatury krytycznej dziury w płaszczyznach miedziowo-tlenowych tworzą pary Coopera o energii wiązania 2Δ (Δ — parametr przerwy energetycznej lub parametr porządku). W takim ujęciu płaszczyzny CuO_2 są zatem odpowiedzialne

za własności przewodzące i nadprzewodzące, natomiast pozostałe warstwy dostarczają nośników prądu i mają własności izolacyjne lub słabo metaliczne (gęstość stanów na poziomie Fermiego E_F jest w takich obszarach mała). Przypuszcza się, że drgania łańcuchów CuO , skorelowane z przemieszczeniem atomów Ba , $\text{Cu}(2)$ i $\text{O}(2,3)$ mogą być powiązane z powstawaniem par nadprzewodzących, ale mechanizm powstawania nadprzewodnictwa w tego typu materiałach nie jest jednak do końca poznany. Trzeba zaznaczyć w tym miejscu, że istnieją również prace wskazujące na możliwość powstawania nadprzewodnictwa w pobliżu łańcuchów miedziowo-tlenowych [4, 5] lub w płaszczyznach BaO [6].

Typowy związek Re123 w fazie rombowej jest nadprzewodnikiem o temperaturze krytycznej około 90K . Istnieją jednak pewne wyjątki. Do najbardziej znanych zaliczyć należy przede wszystkim związek Pr123 , który uważany jest powszechnie za nienadprzewodzący [7–15], chociaż — jak pokazują badania [4, 16–23] — możliwe jest przejście tego układu w nietrywny stan nadprzewodzący. Czynnikiem decydującym okazuje się w tym przypadku być sposób przygotowania próbek, zmierzający głównie do zminimalizowania ilości defektów substytucyjnych Pr_{Ba} . Istnieją ponadto dwa inne związki lantanowców, których do tej pory nie udało się wytworzyć w postaci czystej fazy „123”: Ce123 i Tb123 . Co ciekawe, zarówno atomy ceru, jak i terbu mogą być wprowadzone do struktury krystalicznej nadprzewodzącego związku Y123 [24–26], jednak takie domieszkowanie w obydwu przypadkach ma zupełnie odmienny wpływ na właściwości układu. Zaobserwowano mianowicie, iż Ce powoduje zanik nadprzewodnictwa w Y123 , podczas gdy Tb takiego efektu nie powoduje [27].

5.3 Opis stosowanych metod obliczeniowych

W latach sześćdziesiątych XX wieku stworzono podstawy nowej metody wyznaczania struktury elektronowej w stanie podstawowym układów molekularnych i ciała stałego. Według zaproponowanej *teorii funkcjonału gęstości* (DFT, ang.: density functional theory) gęstość elektronowa (dostępna w eksperymencie) zastępuje abstrakcyjną funkcję falową układu N -elektronowego. DFT jest zatem koncepcją opartą na pojęciu gęstości elektronowej, a u jej podstaw leżą dwa twierdzenia sformułowane w 1964 roku, od nazwisk autorów zwane *twierdzeniami Hohenberga–Kohna* [28]. Znaczenie DFT we współczesnych badaniach naukowych potwierdziła Nagroda Nobla w dziedzinie chemii kwantowej (W.Kohn — 1998).

Wynikające z teorii DFT metody obliczeniowe doczekały się wielu szczegółowych opracowań (np. [29]). Przeprowadzenie konkretnych obliczeń umożliwiają *równania Kohna-Shama* [30], których rozwiązywanie przebiega iteracyjnie, zgodnie ze schematem *pola samouzgodnionego* (SCF, ang.: self consistent field). W praktyce obliczeniowej zakłada się pewną początkową gęstość elektronową ρ i korzystając z niej wyznacza potencjał V_0 . Dalej rozwiązuje się jednoelektronowe równania Schrödingera. Z otrzymanych spinorbitali wyznacza się nową (poprawioną) gęstość elektronową, a z niej z kolei nowy potencjał. Procedurę powtarza się aż do uzyskania zadowalającej zbieżności. W ten sposób metodą kolejnych przybliżeń otrzymuje się coraz dokładniejsze funkcje falowe oraz energię układu.

Równania Kohna-Shama dają wprawdzie ścisły opis problemu oddziaływań w układach wieloatomowych (w ramach *przybliżenia Borna-Oppenheimera*), ale rozwiązanie tych równań nie jest możliwe bez znajomości energii korelacyjno-wymiennej opisywanej przez funkcjonał $E_{xc}[\rho]$. W najczęściej stosowanym *przybliżeniu lokalnej gęstości* (LDA, ang.: local density approximation) cała przestrzeń jest dzielona na nieskończenie małe obszary o stałej gęstości elektronowej, a całkowita energia E_{xc} jest sumą wszystkich wkładów pochodzących od poszczególnych „komórek”. Zakłada się przy tym, że wkład od każdego takiego małego obszaru jest równy energii korelacyjno-wymiennej jednorodnego gazu elektronowego wypełniającego identyczną objętość. Oprócz LDA istnieje również *przybliżenie gęstości spinowej* (LSDA, ang.: local spin density approximation), gdzie całą procedurę przeprowadza się niezależnie dla spinu „do góry” (ang.: spin-up) i „na dół” (ang.: spin-down). W nieco dokładniejszym *przybliżeniu uogólnionego gradientu* (GGA, ang.: generalized gradient approximation) stosuje się dodatkowo poprawkę polegającą na uwzględnie-

niu gradientów gęstości, co pozwala na lepszy opis lokalnych efektów związanych z niejednorodnością gazu elektronowego. Obliczenia LDA/GGA okazują się jednak mało precyzyjne, gdy dotyczą układów o silnej korelacji elektronowej (a do takich możemy zaliczyć rodzinę badanych związków nadprzewodzących $ReBa_2Cu_3O_7$, przede wszystkim ze względu na obecność elektronów $Re4f$). Dokładność takich obliczeń można znacznie zwiększyć poprzez wzbogacenie hamiltonianu elektronowego o człon opisujący *oddziaływania Hubbarda*. Wprowadzony w takim ujęciu dodatkowy parametr U można interpretować jako energię związaną z umieszczeniem dwóch elektronów tego samego typu (np. $4f$) w otoczeniu jednego atomu. Uzupełnienie hamiltonianu o człon Hubbarda, zastosowane do przybliżenia LDA lub GGA, występuje w literaturze odpowiednio pod nazwą LDA+ U oraz GGA+ U . Metoda ta daje znakomite wyniki w przewidywaniu własności elektrycznych i magnetycznych różnych materiałów.

Dogodną bazą do opisu jednoelektronowych funkcji falowych w układach periodycznych, jakimi są ciała stałe, jest zbiór *fal płaskich* (PW, ang.: plane waves) związanych z wektorami sieci odwrotnej $\vec{K}$. Liczba fal płaskich użytych w konkretnych obliczeniach zależy od zakładanej „rozdzielczości”, czyli najmniejszej interesującej nas odległości w sieci krystalicznej (przestrzeni rzeczywistej). W praktyce zestaw funkcji bazowych musi być ograniczony do skończonej liczby wektorów $\vec{K}$ spełniających warunek $K \leq K_{max}$, gdzie K_{max} odpowiada tzw. *energii odcięcia* (ang.: cut-off energy) swobodnego elektronu.

Stany „głębokie” w kryształach (ang.: core), związane z elektronami w rdzeniu atomowym, nie różnią się w zasadniczy sposób od analogicznych stanów w pojedynczym, odizolowanym atomie, co umożliwia zastąpienie potencjału w tym obszarze tzw. *pseudopotencjałem*. Wraz ze zwiększeniem odległości od jądra atomowego pseudopotencjał przechodzi płynnie w rzeczywisty potencjał bez znaczącego wpływu na opis układu w tym obszarze. Metoda pseudopotencjałów, chociaż bardzo efektywna, z założenia nie umożliwia otrzymywania informacji o własnościach układu w otoczeniu jądra atomowego (np. o wzbudzeniach elektronów z najniższych powłok elektronowych). Okazuje się bowiem, że rozwiązywanie równań Kohna-Shama poprzez rozwinięcie funkcji falowych wyłącznie w zbiorze funkcji bazowych PW niesie ze sobą pewne istotne ograniczenia, przede wszystkim ze względu na fakt występowania szybkich oscylacji funkcji falowych w pobliżu jądra atomowego, co sprawia, że do poprawnego opisu potrzebne są fale płaskie o bardzo dużych wartościach wektora falowego $\vec{k}$. Ma to bezpośredni wpływ na zwiększenie rozmiaru bazy PW (tj. na liczbę zastosowanych fal płaskich), a co za tym idzie, także na zmniejszenie szybkości obliczeń. Warto jednak zauważyć, że w dużej odległości od jądra atomowego elektron zachowuje się w przybliżeniu jak elektron swobodny, można go więc opisywać za pomocą fal płaskich. Natomiast w pobliżu jądra, w obszarze zawartym w tzw. *sferze atomowej* (MT, ang.: muffin-tin), elektron zachowuje się podobnie jak elektron w izolowanym atomie i można go opisać funkcjami zbliżonymi do atomowych harmonik sferycznych. Komórkę elementarną możemy zatem podzielić na dwa obszary: sfery MT o zadanym dla każdego atomu promieniu oraz obszar między tymi sferami. Wewnątrz sfer MT zakłada się potencjał sferyczny, natomiast w pozostałym obszarze — potencjał stały. Ponieważ nieciągłość funkcji własnych na powierzchni sfer MT prowadziłaby do skokowej zmiany energii kinetycznej, musi zachodzić dodatkowo warunek dopasowania (*stowarzyszenia*) fal płaskich na zewnątrz i atomowych funkcji falowych wewnątrz obszaru MT. Powyższa koncepcja stanowi podstawę pierwotnej metody *stowarzyszonych fal płaskich* (APW, ang.: augmented plane wave). Z uwagi na różne średnice sfer MT związanych z poszczególnymi atomami w komórce elementarnej, dokładność obliczeń przyjęto określać podając parametr $R_{min} \cdot K_{max}$, gdzie R_{min} odpowiada promieniowi najmniejszej sfery atomowej w analizowanej komórce elementarnej. Metoda APW stanowiła punkt wyjścia dla najpopularniejszych metod używanych dzisiaj w obliczeniach kwantowomechanicznych w ciele stałym. Obecnie najczęściej wykorzystuje się jej rozwinięcie w postaci przybliżenia *zlinearyzowanych stowarzyszonych fal płaskich z pełnym potencjałem krystalicznym* (FP-LAPW, ang.: full potential linearized augmented plane wave).

Przy opisie elektronów w ciele stałym posługujemy się zasadniczo dwoma rodzajami stanów

Tabela 1: Wyjściowa konfiguracja elektronowa dla poszczególnych atomów tworzących układ $ReBa_2Cu_3O_7$. Liczba n określa ilość elektronów $4f$ w atomie ziem rzadkich Re .

Atom	Konfiguracja	Stany rdzeniowe	Stany walencyjne
Re	$[Xe] 4f^n 5d^1 6s^2$	$[Kr] 4d^{10}$	$4f^n 5s^2 5p^6 5d^1 6s^2$
Ba	$[Xe] 6s^2$	$[Kr] 4d^{10}$	$5s^2 5p^6 6s^2$
Cu	$[Ar] 3d^9 4s^2$	$[Ne] 3s^2$	$3p^6 3d^9 4s^2$
O	$[He] 2s^2 2p^4$	$[He]$	$2s^2 2p^4$

kwantowych. Są to tzw. stany rdzeniowe, odpowiadające „głębokim” elektronom znajdującym się w pobliżu jądra atomowego oraz stany walencyjne, które odpowiadają za powstawanie wiązań chemicznych. Tylko te ostatnie stany są opisywane za pomocą metody LAPW, gdyż do opisu elektronów w rdzeniu wystarcza opis analogiczny do stosowanego dla elektronów w izolowanym atomie (po uwzględnieniu zewnętrznego potencjału pochodzącego od elektronów walencyjnych). Ponieważ efekty relatywistyczne zaczynają odgrywać rolę dla cięższych pierwiastków, atomowe funkcje falowe liczone są w takim przypadku w ramach tzw. *przybliżenia skalarnie relatywistycznego* (ang.: scalar-relativistic approximation). Granica między stanami rdzeniowymi i walencyjnymi nie jest jednak zawsze wyraźna. Często zdarza się bowiem, że stany opisywane za pomocą tej samej liczby orbitalnej l , ale należące do dwóch różnych pasm (różne liczby kwantowe n) mogą być traktowane zarówno jako rdzeniowe, jak i walencyjne. Rozwiązaniem tego problemu jest wprowadzenie do zestawu funkcji bazowych dodatkowych *orbitali lokalnych* (LO, ang.: local orbitals), określonych dla konkretnego stanu l, m i atomu. LO nie zależą od wektorów $\vec{k}$ i $\vec{K}$, ponieważ nie są stowarzyszone z falami płaskimi na zewnątrz sfer MT.

We wszystkich metodach wykorzystujących stowarzyszone fale płaskie potencjał efektywny, uwzględniający zarówno oddziaływanie kulombowskie, jak i korelacyjno-wymienne, gwarantuje dużą „elastyczność” obliczeń dla różnych układów ze względu na brak wstępnych założeń co do kształtu potencjału. Podejście FP-LAPW jest uznawane za jedną z najbardziej precyzyjnych metod służących wyznaczaniu struktury elektronowej krystalicznych ciał stałych. Umożliwia przeprowadzenie szczegółowej analizy wielu własności, między innymi: krzywych dyspersji $E(k)$ (pasm), gęstości stanów elektronowych (DOS), rozkładu gęstości ładunku, spinowych momentów magnetycznych, gradientu pola elektrycznego (EFG, ang.: electric field gradient) czy pola nadsubtelnego (HFF, ang.: hyperfine field). Podstawową kwestią przy wyznaczaniu konkretnych wielkości fizycznych jest jednak określenie reprezentatywnego dla danego układu zestawu wektorów falowych $\vec{k}$ w pierwszej strefie Brillouina. W przypadku obliczeń DFT wyznaczenie gęstości ładunku wymaga całkowania kwadratów modułów obsadzonych stanów Kohna-Shama oraz sumowania po pasmach energetycznych w tej strefie. Z oczywistych względów całkowanie po całej strefie Brillouina nie jest możliwe i niezbędne staje się wprowadzenie wyjściowego zbioru *specjalnych punktów k* (ang.: k – points), równomiernie rozmieszczonych w tej strefie. W praktyce wybór właściwej „siatki” k jest podyktowany wielkością i symetrią układu.

Prezentowane obliczenia struktury elektronowej wykonano przy użyciu programów WIEN95 [31] (prace [H1,H2]) oraz WIEN2k [32] (prace [H3–H7]) wykorzystujących metodę FP-LAPW [33]. We wszystkich pracach użyte zostało przybliżenie GGA [34]. Model komórki elementarnej każdego analizowanego układu budowany był na podstawie dostępnych danych krystalograficznych [35, 36]. Rozmiary poszczególnych sfer MT, wyrażone w atomowych jednostkach długości, wynosiły odpowiednio 2,2–2,3 dla Re i Ba , 1,8–1,9 dla Cu i 1,55 dla O . Typowy zestaw funkcji falowych składał się z ponad 1200 funkcji LAPW oraz około 100 orbitali lokalnych przy $R_{min} \cdot K_{max} = 6,0-7,0$. W obliczeniach używano zazwyczaj 16 specjalnych punktów k w zredukowanej strefie Brillouina, a jako kryterium zbieżności wybierano gęstość ładunku (zakładana dokładność była rzędu $10^{-5}e$). Stany rdzeniowe i walencyjne były traktowane w obliczeniach w sposób samouzgodniony, pierwsze z nich z uwzględnieniem efektów relatywistycznych [37], podobnie jak w izolowanych atomach, a drugie — w przybliżeniu skalarno-relatywistycznym z

dodanymi oddziaływaniami spinowo-orbitalnymi [38]. Związane z atomami ziem rzadkich stany $4f$, ze względu na ich silnie zlokalizowany charakter, traktowano pierwotnie (prace [H1,H2]) jako „częściowo rdzeniowe” (ang.: open core) i umieszczano je w sposób arbitralny na tyle głęboko względem poziomu Fermiego, aby znajdowały się zdecydowanie poniżej dna pasma walencyjnego. W późniejszych pracach elektrony $4f$ traktowane były jako walencyjne [H3], a przy ich opisie uwzględniano także poprawkę Hubbarda $U \approx 0,4Ry$ [H4–H7] w ramach podejścia GGA+ U [39]. Wyjściowa konfiguracja elektronowa dla atomów Ba , Cu i O była niezmienna; zmieniała się wyłącznie w przypadku atomu ziem rzadkich w związku z różną liczbę elektronów $4f$ (tab. 1). W jednej z prac [H1] wykonano optymalizację geometrii struktury krystalicznej, prowadzącą do minimalizacji całkowitej energii badanego układu, przy pomocy programu CASTEP [40]. Użyta została w tym celu bardzo efektywna metoda pseudopotencjałów, wykorzystująca bazę fal płaskich oraz standardową procedurę Manhorsta i Packa do generowania siatki specjalnych punktów k .

5.4 Omówienie najważniejszych wyników

Rezultaty przedstawione w pracach [H1–H7], tworzących jednotematyczny cykl publikacji pt.: „Obliczenia z zasad pierwszych struktury elektronowej wybranych związków nadprzewodzących z rodziny $ReBa_2Cu_3O_7$ (Re — atom ziem rzadkich)”, dotyczą czterech podstawowych zagadnień badawczych:

- modelowania defektów substytucyjnych i określenia ich wpływu na strukturę elektronową układu $Pr123$ [H1,H3],
- wyznaczania struktury elektronowej układów hipotetycznych $Ce123$ i $Tb123$, których nie udało się zsyntetyzować w postaci jednorodnej fazy rombowej [H2,H5],
- szczegółowej analizy rozkładu ładunku oraz oddziaływań nadsubtelnych w stechiometrycznych układach $Dy123$ i $Gd123$, charakteryzujących się bardzo dobrymi własnościami nadprzewodzącymi [H4,H7],
- badania wpływu wysokiego ciśnienia na strukturę elektronową i nadprzewodnictwo układu $Pr123$ [H6].

Poniżej przedstawiono najważniejsze wyniki prezentowane w poszczególnych pracach z uwzględnieniem podziału na wymienione wcześniej zagadnienia badawcze.

5.4.1 Modelowanie defektów substytucyjnych

$PrBa_2Cu_3O_7$ ($Pr123$) jest dość wyjątkowym przedstawicielem rodziny nadprzewodzących związków ziem rzadkich $Re123$. Układ ten pomimo, że ma tę samą budowę krystaliczną co inne związki $Re123$, nie wykazuje nadprzewodnictwa w skali makroskopowej. W literaturze zaproponowano wiele modeli teoretycznych mających wytłumaczyć nietypowe właściwości $Pr123$. Do najbardziej znanych należy zaliczyć: (i) magnetyczne niszczenie par Coopera (ang.: magnetic pair breaking) w wyniku występowania silnej hybrydyzacji $Pr4f-O(2,3)2p$; (ii) mechanizm zapełniania dziur (ang.: hole filling) w płaszczyznach CuO_2 w związku z możliwą walencyjnością $+4$ atomów Pr i wprowadzeniem do układu dodatkowych elektronów; (iii) mechanizm lokalizacji nośników (ang.: carrier localization) prowadzący do zmniejszenia koncentracji i ruchliwości dziur oraz (iv) niszczenie nadprzewodnictwa, istniejącego — zdaniem autorów prac [4–6] — w łańcuchach CuO lub warstwach BaO , przez moment magnetyczny nadmiarowych atomów Pr obsadzających pozycje Ba (defekty Pr_{Ba}). Celem prac [H1,H3] było zbadanie wpływu defektów substytucyjnych na strukturę elektronową układu $Pr123$.

[H1] M. Łuszczek, R. Laskowski, *The influence of Pr_{Ba} disorder on the electronic structure of $PrBa_2Cu_3O_7$* , *Physica Status Solidi B* 230 (2): R1–R3, 2002.

Najprostszy model układu $PrBa_2Cu_3O_7$ zawierającego defekty Pr_{Ba} można otrzymać zamieniając miejscami w komórce elementarnej atom Pr i jeden z atomów Ba . W ten sposób umieszczamy „magnetyczny” atom Pr w warstwie BaO , tj. w bezpośrednim sąsiedztwie łańcuchów miedziowo-tlenowych, zachowując przy tym dotychczasową stechiometrię „123” układu. Tak zmodyfikowana komórka elementarna oznaczona została jako $Pr123^*$.

Jako następny krok wykonano optymalizację geometrii powstałej struktury krystalicznej prowadzącą do minimalizacji całkowitej energii badanego układu. Zastosowano w tym celu metodę pseudopotencjałów [40]. Biorąc pod uwagę relatywnie dużą ruchliwość tlenu obserwowaną w tej grupie związków, w obliczeniach „uwolniono” atomy tlenu w płaszczyznach i łańcuchach miedziowo-tlenowych przy jednoczesnym „zamrożeniu” pozycji atomów miedzi. Takie podejście umożliwiło dodatkowo wykorzystanie tych samych eksperymentalnych parametrów sieciowych zarówno w przypadku idealnego układu $Pr123$, jak i badanego układu $Pr123^*$, ponieważ w obu przypadkach objętość i wymiary komórki elementarnej były identyczne. W rezultacie przeprowadzonej optymalizacji uzyskano komórkę elementarną $Pr123^*$, w której płaszczyzna CuO_2 znajdująca się między dwoma atomami Ba uległa wyraźnemu spłaszczeniu, a atomy tlenu $O(4)$ w łańcuchu miedziowo-tlenowym zostały nieznacznie przesunięte w kierunku atomu Ba . Tak przygotowany model $Pr123^*$ został następnie użyty do dalszych precyzyjnych obliczeń struktury elektronowej układu zawierającego defekty Pr_{Ba} . Obliczenia te wykonane zostały metodą LAPW. Otrzymane wyniki porównano z analogicznymi rezultatami uzyskanymi dla wzorcowego stechiometrycznego układu $Pr123$ (bez defektów).

Uzyskana struktura pasmowa układu $Pr123$ jest typowa dla przedstawicieli całej rodziny związków $ReBa_2Cu_3O_7$. Układ ma charakter metaliczny z dominującymi pasmami $Cu(1)3d-O(4)2p$ (łańcuchy miedziowo-tlenowe) oraz $Cu(2)3d-O(2,3)2p$ (płaszczyzny miedziowo-tlenowe) przecinającymi poziom Fermiego E_F . Widoczna jest wyraźna dyspersja $E(k)$ w kierunku x i y odpowiedzialna za dwuwymiarowy charakter pasm w badanym układzie.

Z wyznaczonych krzywych DOS wynika, iż wartości gęstości stanów na poziomie Fermiego w przypadku obu analizowanych układów są porównywalne. Zaobserwowano jednak duże rozszczepienie spinowe struktury pasmowej (tzn. przesunięcie względem siebie zarówno krzywych dyspersji $E(k)$, jak i DOS wyznaczanych niezależnie dla spinów „do góry” i „na dół”) w stechiometrycznym układzie $Pr123$, dochodzące do $\sim 0,5 eV$. Pojawienie się w obliczeniach wspomnianego rozszczepienia może wskazywać na istnienie wyraźnego efektywnego momentu magnetycznego. W przeciwieństwie do $Pr123$, w strukturze pasmowej układu $Pr123^*$ efekt rozszczepienia spinowego jest praktycznie niezauważalny.

Autorzy zakończyli ten etap badań nad wpływem defektów substytucyjnych na zachowanie się układu $Pr123$ wskazując na konieczność przeprowadzenia dalszych obliczeń uwzględniających także defekty tlenowe.

[H3] M. Łuszczek, *Charge distribution and magnetic interactions in $PrBa_2Cu_3O_7$ with substitutional defects and oxygen disorder: the ab initio approach*, *Defect and Diffusion Forum* 242–244: 95–105, 2005.

Prezentowane w tym miejscu rezultaty są efektem kontynuacji poprzednich badań zmierzających do określenia wpływu defektów substytucyjnych w podsieci $Pr-Ba$ na własności układu $PrBa_2Cu_3O_7$. W pracy wykorzystano model w postaci „superkomórki” $2 \times 2 \times 1$ złożonej z czterech komórek elementarnych z jednym dodatkowym atomem Pr w pozycji Ba (defekt Pr_{Ba}). Ponieważ, jak wyjaśniono wcześniej, ten typ defektu pociąga za sobą zaburzenie stechiometrii tlenowej, w proponowanym modelu obsadzono również atomami tlenu pozycje $O(5)$ w sąsiedztwie Pr_{Ba} .

Obliczenia wykonane zostały metodą APW+lo wykorzystując przybliżenie GGA. Stany 4f

zostały tym razem „uwolnione”, tak aby mogły swobodnie hybrydyzować z innymi stanami w paśmie walencyjnym. Jedną z niewątpliwych zalet zastosowanej metody była możliwość wyznaczenia ładunku w poszczególnych sferach atomowych oraz określania wkładów pochodzących od stanów o charakterze *s, p, d, f*, czyli tzw. *ładunków cząstkowych* (ang.: partial charges), z uwzględnieniem spinu. Wielkości te dostarczyły szczegółowych informacji o rozkładzie ładunku w poszczególnych obszarach analizowanego układu. Stosowane oprogramowanie umożliwiło także wizualizację przestrzennego rozkładu gęstości ładunku w układzie w postaci „map spinowych”, ilustrujących różnicę między gęstościami ładunku o przeciwnych spinach w płaszczyznach CuO_2 , BaO i w warstwie zawierającej łańcuchy CuO . W pracy wyznaczono także momenty magnetyczne w poszczególnych sferach atomowych MT.

Jak wynika z przeprowadzonych obliczeń, wprowadzenie do układu Pr_{123} defektu Pr_{Ba} wraz z tlenami międzyłańcuchowymi $O(5)$ prowadzi do zauważalnych zmian w rozkładzie ładunku głównie w płaszczyznach CuO_2 oraz w łańcuchach CuO . Zmiany te dotyczą przede wszystkim ładunku związanego z powłokami *p* w atomach tlenu i *d* w atomach miedzi. Z drugiej strony ładunek baru i tlenu w płaszczyznach BaO pozostaje praktycznie bez zmian. W obu analizowanych układach, stechiometrycznym (idealnym) i zawierającym defekty, widoczne jest antyferromagnetyczne uporządkowanie podsieci $Cu(1)$ – $Cu(2)$. Defekt Pr_{Ba} jest ponadto źródłem silnie zlokalizowanego momentu magnetycznego o wartości $1,84\mu_B$.

Otrzymane wyniki wskazują, iż defekty Pr_{Ba} i związane z nimi zaburzenie stechiometrii tlenowej mogą mieć istotny wpływ na nadprzewodnictwo w układzie $PrBa_2Cu_3O_7$, głównie ze względu na zaindukowany w płaszczyznach CuO_2 dodatkowy moment magnetyczny oraz redyspersję ładunku w całym układzie.

5.4.2 Struktura elektronowa układów hipotetycznych

W kolejnych pracach [H2,H5] przedstawiono wyniki obliczeń z zasad pierwszych otrzymane dla dwóch *hipotetycznych* związków Ce_{123} i Tb_{123} , które nigdy nie zostały zsyntetyzowane w postaci stabilnej fazy „123”.

[H2] M. Łuszczek, R. Laskowski, *Electronic structure of $CeBa_2Cu_3O_7$* , *Physica Status Solidi B* **239** (2): 361–366, 2003.

Celem tej pracy było wyznaczenie struktury pasmowej układu $CeBa_2Cu_3O_7$ (Ce_{123}) oraz porównanie jej z otrzymanymi strukturami pasmowymi istniejących związków $YBa_2Cu_3O_7$ (Y_{123}), $NdBa_2Cu_3O_7$ (Nd_{123}) i $PrBa_2Cu_3O_7$ (Pr_{123}). Obliczenia wykonane zostały metodą FP-LAPW w przybliżeniu GGA. Stany $Nd4f^3$, $Pr4f^2$ i $Ce4f^1$ potraktowano jako „open core”, analogicznie jak w omawianej wcześniej pracy [H1]. W związku z brakiem stosownych danych krystalograficznych dla układu Ce_{123} w obliczeniach wykorzystano dane eksperymentalne dla „sąsiedniego” układu Pr_{123} (zbliżone promienie jonowe Pr^{3+} i Ce^{3+}).

Otrzymane struktury pasmowe układów Y_{123} i Nd_{123} są praktycznie identyczne, pomimo że neodym, w przeciwieństwie do itru, wykazuje moment magnetyczny związany z elektronami $4f^3$. Efekt rozszczepienia spinowego pasm w przypadku Nd_{123} jest przy tym nieznaczny. Warto przy okazji przypomnieć, że oba te związki zalicza się do dobrych nadprzewodników wysokotemperaturowych. Podobne wyniki otrzymali wcześniej Guo i Temmerman [41] dla nadprzewodzącego układu $GdBa_2Cu_3O_7$ (Gd_{123}): struktura pasmowa „magnetycznego” Gd_{123} (ze względu na elektrony $Gd4f^7$), wykazująca niewielkie rozszczepienie spinowe, była taka sama jak struktura pasmowa „niemagnetycznego” Y_{123} . Układ pasm w Pr_{123} i Ce_{123} pozostaje zasadniczo ten sam co w układach Y_{123} i Nd_{123} , ale tym razem pojawia się już wyraźne rozszczepienie spinowe pasma walencyjnego dochodzące do 0,5 eV. We wspomnianej pracy [41] efekt ten był wskazywany jako główna przyczyna zaniku nadprzewodnictwa w układzie Pr_{123} ze względu na możliwość wystąpienia mechanizmu magnetycznego niszczenia par Coopera.

W pracy postawiona została hipoteza robocza dotycząca zależności między widocznym w

obliczeniach *ab initio* rozszczepieniem spinowym struktury elektronowej a możliwością wystąpienia problemów z zachowaniem stechiometrii „123” w rzeczywistej strukturze krystalicznej. Na podstawie dotychczasowych wyników (własnych oraz podawanych przez innych autorów) można wysunąć przypuszczenie, iż stabilne strukturalnie materiały z rodziny *Re123* (nawet z defektami) powinny mieć strukturę krystaliczną zapewniającą zanik efektu rozszczepienia pasm elektronowych. Jeśli rozszczepienie spinowe nie występuje (*Y123*) lub jest pomijalnie małe (*Nd123*, *Gd123*), odchylenie od nominalnej stechiometrii „123” jest znikome i poziom defektów substytucyjnych jest niski. Takie materiały są dobrymi nadprzewodnikami. W przypadku materiałów, w których nadprzewodnictwo nie występuje lub jest bardzo nietrwałe (*Pr123*), pojawia się wyraźne odchylenie od nominalnej stechiometrii i wzrasta poziom defektów substytucyjnych. Taka zdefektowana struktura krystaliczna może wprawdzie zagwarantować minimalizację rozszczepienia spinowego (co pokazano w poprzedniej pracy [H1]), ale z drugiej strony prowadzi do zaniku nadprzewodnictwa. Takie samo destrukcyjne działanie atomów *Pr* i *Ce* na własności nadprzewodzące domieszkowanego nimi układu *Y123* [26] pozwala sądzić, że obydwa te pierwiastki powodują podobne zmiany strukturalne w sieci krystalicznej „123”. Prawdopodobnie jednak w przypadku układu *Ce123* odchylenie od nominalnej stechiometrii musiałoby być znacznie większe niż w układzie *Pr123*, co może tłumaczyć problemy z syntezą czystej fazy „123” przy wykorzystaniu standardowych metod ze względu na prowadzące do dekompozycji zbyt duże przesunięcie na wykresie fazowym *Ce–Ba–Cu–O*.

[H5] M. Łuszczek, *Electronic structure of $TbBa_2Cu_3O_7$* , *Physica Status Solidi (B)* **247(1)**: 104–108, 2010.

W pracy określono strukturę pasmową, przeprowadzono analizę gęstości stanów elektronowych (DOS) oraz wyznaczono atomowe momenty magnetyczne w hipotetycznym układzie *TbBa₂Cu₃O₇* (*Tb123*). Związek ten, podobnie jak omówiony wcześniej *Ce123* [H2], nie został do tej pory zsyntetyzowany jako jednorodna faza. W tym przypadku jako przyczynę podaje się silne zamienne obsadzanie pozycji *Tb* i *Ba* przez oba rodzaje atomów [43, 44].

Do obliczeń struktury elektronowej wykorzystano metodę FP-LAPW oraz przybliżenie GGA. Model komórki elementarnej *Tb123* zbudowano wykorzystując dane krystalograficzne dla układu *Gd123*, gdyż *Tb³⁺* i *Gd³⁺* mają zbliżone promienie jonowe. Ze względu na silne oddziaływania korelacyjne elektronów 4*f* w atomie *Tb* w obliczeniach zastosowano dodatkowo poprawkę kulombowską $U = 0.4 R_y$ w ramach modelu Hubbarda (GGA+*U*).

Struktura pasmowa układu *Tb123* jest zgodna z wcześniejszymi obliczeniami wykonanymi dla układów *Y123*, *Ce123*, *Pr123* i *Nd123*. Prowadzi to do wniosku, że w przypadku materiałów *Re123* układ najważniejszych pasm, związanych z atomami *Cu* i *O*, nie zmienia się zasadniczo w wyniku podstawienia trójwartościowych atomów ziem rzadkich w miejsce *Y* [41].

Z porównania krzywych DOS otrzymanych metodami GGA oraz GGA+*U* dla układu *Tb123* wynika, że wprowadzenia poprawki Hubbarda *U* pozwala przewyżczyć pewne istotne ograniczenie występujące w przybliżeniu GGA. W obliczeniach GGA wąskie pasma związane z elektronami *Tb4f* pojawiają się na poziomie Fermiego, co oznacza częściowe ich obsadzenie i w związku z tym nie może być poprawnie odtworzony znany z literatury wyraźny jonowy charakter *Tb³⁺* [42]. Taka struktura elektronowa wykazuje ponadto silne rozszczepienie spinowe. Zastosowanie podejścia GGA+*U* powoduje pojawienie się dwóch rozsuniętych pasm 4*f* odpowiadających obsadzonym większościowym stanom (leżącym poniżej E_F) i nieobsadzonym stanom mniejszościowym (leżącym powyżej E_F). Następuje dodatkowo wyraźne zmniejszenie rozszczepienia spinowego w okolicy poziomu Fermiego. Z krzywych DOS wynika, że największe wkłady do całkowitej wartości DOS pochodzą od atomów miedzi, przy czym największą gęstość stanów na poziomie Fermiego $N(E_F)$ otrzymano dla *Cu(2)* z płaszczyzn miedziowo-tlenowych.

Ostatnią wielkością badaną w pracy był moment magnetyczny związany z poszczególnymi atomami w hipotetycznym układzie *Tb123*. Uzyskane wyniki wskazują na występowanie silnego zlokalizowanego momentu $\mu \approx 5,92\mu_B$ w sferze atomowej *Tb*. Można zauważyć, że chociaż

terb wykazuje prawie czterokrotnie większy moment magnetyczny od prazeodymu w analogicznym stechiometrycznym układzie „123” [H3], to momenty indukowane w pobliskich płaszczyznach CuO_2 w Tb123 są dużo mniejsze niż w Pr123 , a w bardziej odległych warstwach BaO i CuO (łańcuchy) są praktycznie do pominięcia. Najprawdopodobniej wiąże się to ze stosunkowo niewielkim rozmiarem jonu Tb^{3+} w porównaniu z Pr^{3+} (wynik tzw. *kontrakcji lantanowej*), co sprawia, że atom ten nie może efektywnie oddziaływać z sąsiednimi atomami.

Otrzymane wyniki wskazują na możliwość pojawienia się nadprzewodnictwa w idealnym, stechiometrycznym układzie $\text{TbBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, jeśli tylko udałoby się przezwyciężyć problemy związane z syntezą trwałych próbek o kompozycji zbliżonej do nominalnej.

5.4.3 Rozkład ładunku i oddziaływania nadsubtelne

Omówione wcześniej wyniki dotyczyły układów Re123 , które albo są silnie zdefektowane i nie wykazują nadprzewodnictwa w skali makroskopowej (Pr123 [H1,H3]), albo w ogóle nie istnieją w postaci czystej fazy „123” (Ce123 [H2], Tb123 [H5]). W kolejnych pracach podjęta została próba szczegółowej analizy struktury elektronowej istniejących układów stechiometrycznych (w fazie rombowej) będących jednocześnie dobrymi nadprzewodnikami wysokotemperaturowymi.

[H4] M. Łuszczek, *Electronic structure and charge distribution in $\text{DyBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$: The ab initio approach*, Physica C: Superconductivity and its Applications 469 (21): 1892–1897, 2009.

Związek $\text{DyBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (Dy123) wykazuje bardzo dobre własności nadprzewodzące. Materiał ten charakteryzuje się większą wartością gęstości prądu krytycznego J_C niż dobrze znany nadprzewodnik $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (Y123) [45, 46] i jest bardzo obiecujący ze względu na potencjalne zastosowania techniczne [47]. W układzie Dy123 nie występuje praktycznie zjawisko obsadzania pozycji Ba przez atomy Dy . Układ ten w fazie rombowej możemy zatem traktować jako idealnie stechiometryczny.

W pracy wykonano obliczenia struktury elektronowej Dy123 oraz Y123 (w celach porównawczych) metodą FP-LAPW stosując przybliżenie GGA. Ze względu na silne oddziaływania korelacyjne elektronów $4f$ w atomie dysprozu zastosowano dodatkowo poprawkę kulombowską $U = 0,4Ry$ w ramach modelu Hubbarda (GGA+ U). Przeprowadzono szczegółową analizę gęstości stanów elektronowych (DOS), zbadano rozkład ładunku oraz wyznaczono atomowe momenty magnetyczne dla obu wymienionych układów.

W badaniach struktury elektronowej materiałów nadprzewodnikowych zwraca się zazwyczaj szczególną uwagę na gęstość stanów elektronowych w bezpośrednim otoczeniu poziomu Fermiego. W tlenkowych nadprzewodnikach wysokotemperaturowych przerwa energetyczna 2Δ , odpowiadająca energii wiązania pary Coopera, wynosi w przybliżeniu 50meV [48]. Krzywe DOS w pobliżu E_F wyznaczone dla Dy123 i Y123 mają zbliżony kształt. Wprawdzie w przypadku „magnetycznego” Dy123 widoczne jest wyraźne rozszczepienie spinowe, świadczące o występowaniu oddziaływań magnetycznych w układzie, ale pojawia się ono poniżej -50meV i w związku z tym efekt ten nie powinien mieć wpływu na nadprzewodnictwo w układzie. Wartość DOS na poziomie Fermiego w przypadku układu Dy123 jest ponadto nieco większa niż otrzymana dla Y123 , co może oznaczać lepsze własności nadprzewodzące w porównaniu z Y123 .

Analiza rozkładu gęstości stanów dla poszczególnych sfer atomowych pozwala określić szczegóły struktury elektronowej układów Dy123 i Y123 . W przypadku dysprozu mamy do czynienia z wyraźną dominacją wąskich pasm $\text{Dy}4f$, podczas gdy wkład do całkowitej gęstości stanów w układzie „123” pochodzący od atomów itru jest pomijalnie mały. Wartość gęstości stanów na poziomie Fermiego dla miedzi z płaszczyzn CuO_2 jest zdecydowanie większa niż dla miedzi z łańcuchów CuO . Krzywe DOS dla tlenów $\text{O}(2)$ i $\text{O}(3)$ z płaszczyzn CuO_2 są praktycznie identyczne, co świadczy o małym wpływie warstw łańcuchów (występujących w fazie rombowej) na strukturę elektronową płaszczyzn miedziowo-tlenowych.

W dalszej kolejności przeanalizowano rozkład ładunku cząstkowego Dy ($5s, 5p, 5d, 4f$), Ba ($6s, 5p, 5d$), Cu ($4s, 4p, 3d$) i O ($2s, 2p$) w poszczególnych sferach atomowych w układzie $Dy123$ z uwzględnieniem spinów większościowych i mniejszościowych. Zauważono, iż tylko niewielka część ładunku $Dy4f$ „wycieka” ze sfery atomowej ($0,07e$), co wskazuje na silną przestrzenną lokalizację elektronów f , uniemożliwiającą efektywną hybrydyzację z innymi elektronami walencyjnymi. Stany $4f$ są ponadto silnie spolaryzowane spinowo (różnica pomiędzy wartością ładunku dla stanów większościowych i mniejszościowych) i odpowiadają za pojawienie się oddziaływań magnetycznych. Rozkład ładunku cząstkowego dla dysprozu wskazuje na konfigurację zbliżoną do $4f^9 5s^2 5p^6$, która jest charakterystyczna dla odizolowanego jonu Dy^{3+} .

Zauważono, że w obu badanych układach w sferach $Cu(2)$ jest mniej ładunku niż w $Cu(1)$, co wskazuje na transfer elektronów z płaszczyzn CuO_2 do łańcuchów CuO , przy czym efekt ten wydaje się być nieco silniejszy w przypadku układu $Dy123$. Sumaryczny ładunek w płaszczyznach CuO_2 w $Dy123$ jest o $0,04e$ mniejszy od ładunku analogicznych płaszczyzn w $Y123$. Warto przypomnieć, że zgodnie z modelem warstwowym przewodnictwo odbywa się przede wszystkim w płaszczyznach CuO_2 , podczas gdy łańcuchy CuO pełnią jedynie rolę „rezerwuaru” dostarczającego nośniki ładunku (dziury) do płaszczyzn miedziowo-tlenowych. Można zatem przypuszczać, iż zwiększona koncentracja dziur we wspomnianych płaszczyznach powinna prowadzić do poprawy własności nadprzewodzących układu. Stwierdzono ponadto, iż silny zlokalizowany moment magnetyczny dysprozu $\mu_S(Dy) = 4,92\mu_B$ generuje relatywnie słabe oddziaływania magnetyczne w układzie. W sąsiadujących bezpośrednio z „magnetycznym” dysprozem płaszczyznach CuO_2 pojawia się jedynie stosunkowo mały moment $\mu_S(Cu(2)) = 0,0021\mu_B$.

Zaprezentowane w pracy rezultaty wskazują na bardzo dobre własności nadprzewodzące materiału o wzorze $DyBa_2Cu_3O_7$ i są w zgodzie z danymi eksperymentalnymi.

[H7] M. Łuszczek, *Charge distribution and hyperfine interactions in $GdBa_2Cu_3O_7$ high-temperature superconductor from first principles*, Superconductivity: Theory, Materials and Applications: 491–502, (Ed.) V. Rem Romanovskii, Nova Science Publishers Inc., New York, 2012.

W analizie własności nadprzewodzących układu $Re123$ rozkład ładunku wydaje się mieć kluczowe znaczenie. Koncentracja dziur w płaszczyznach CuO_2 , która jest powszechnie traktowana jako wielkość mająca silny związek z nadprzewodnictwem, zależy od stopnia obsadzenia stanów $Cu3d$ oraz $O2p$. Niestety w przypadku tak złożonych układów precyzyjne określenie rozkładu ładunku wprost z eksperymentu jest problematyczne. Istnieje jednak szereg metod doświadczalnych umożliwiających pomiar tzw. *oddziaływań nadsubtelnych* (ang.: hyperfine interactions), w szczególności gradientu pola elektrycznego (EFG, ang.: electric field gradient) oraz pola nadsubtelnego (HFF, ang.: hyperfine field), które to wielkości pozwalają uzyskać dokładną informację o lokalnych oddziaływaniach pomiędzy jądrem atomowym a otaczającym je ładunkiem elektrycznym. Interpretacja otrzymanych w ten sposób wyników doświadczalnych pozwala na wnikliwą analizę struktury elektronowej oraz oddziaływań magnetycznych w badanych związkach. Z drugiej strony obliczenia struktury elektronowej w ramach formalizmu DFT umożliwiają wyznaczenie teoretycznych wartości parametrów EFG i HFF, co umożliwia bezpośrednie porównanie z wartościami eksperymentalnymi.

Tensor EFG określa szybkość zmian pola elektrycznego generowanego w punkcie odpowiadającym pozycji jądra atomowego przez rozkład ładunku związany z elektronami oraz innymi jądrami atomowymi i umożliwia „próbkowanie” lokalnej struktury elektronowej w stanie podstawowym. Wyrazy diagonalne V_{aa} , V_{bb} oraz V_{cc} (określane względem kierunków krystalograficznych a , b i c) porządkuje się zwykle ze względu na ich wartość bezwzględną i wprowadza się następujące oznaczenia: $|V_{zz}| \geq |V_{yy}| \geq |V_{xx}|$. Wielkość EFG jest najczęściej podawana przy użyciu wyrazu diagonalnego mającego największą wartość (V_{zz}) oraz dodatkowo za pomocą współczynnika anizotropii, definiowanego jako $\eta = (V_{xx} - V_{yy})/V_{zz}$. Z kolei parametr HFF jest precyzyjnym miernikiem własności magnetycznych ciał stałych i jednocześnie pozwala ocenić jakość

funkcji falowych zastosowanych do teoretycznego opisu stanów rdzeniowych. Pole nadsubtelne w punkcie określającym pozycję danego jądra atomowego może być zapisane w postaci sumy $B_{hf} = B_c + B_{dip} + B_{orb} + B_{lat}$, gdzie B_c jest tzw. *członem kontaktowym Fermiego*, B_{dip} odpowiada oddziaływaniu momentu dipolowego jądra z polem magnetycznym związanym z gęstością spinu w atomie, B_{orb} jest wkładem pochodzącym od momentu orbitalnego atomu, a B_{lat} wiąże się z oddziaływaniem dipolowym z momentami magnetycznymi pozostałych atomów w sieci krystalicznej. Najważniejszy wkład stanowi człon kontaktowy B_c , który uwzględnia oddziaływanie jądra atomowego zarówno z elektronami rdzeniowymi, jak i walencyjnymi.

W kolejnej pracy wykonano obliczenia z zasad pierwszych struktury elektronowej, rozkładu ładunku i struktury nadsubtelnej, w szczególności gradientu pola elektrycznego (EFG) i członu kontaktowego pola nadsubtelnego (HFF), nadprzewodnika wysokotemperaturowego o wzorze $GdBa_2Cu_3O_7$ ($Gd123$). Materiał ten, podobnie jak $Dy123$ [H4], może być traktowany jako układ idealnie stechiometryczny o symetrii $Pmmm$, wykazujący pomijalnie mały poziom defektów substytucyjnych. Do obliczeń wykorzystano metodę FP-LAPW, a wyjściowa (atomowa) konfiguracja elektronowa gadolinu była następująca: $Gd [Xe] 4f^7 5d^1 6s^2$. Efekty związane z oddziaływaniami korelacyjno-wymiennymi zostały uwzględnione w ramach przybliżenia GGA. Ze względu na silne korelacje elektronów $Gd4f$ zastosowano dodatkowo poprawkę kulombowską $U = 0,4Ry$ w ramach modelu Hubbarda (GGA+ U). Gradient pola elektrycznego został wyznaczony bezpośrednio z wyliczonej w sposób samouzgodniony gęstości ładunku poprzez rozwiązanie równania Poissona [49]. Obliczenia pola nadsubtelnego wykonane zostały z wykorzystaniem relatywistycznej metody Breita [50]. Człon kontaktowy B_c wyznaczony został przez uśrednienie spinu w niewielkim obszarze (o rozmiarze opisanym promieniem Thomsona $r_T = Ze^2/mc^2$) wokół jądra atomowego. Otrzymane wyniki porównane zostały z dostępnymi dla układu $Gd123$ danymi eksperymentalnymi [51–54].

Zgodnie z przewidywaniami, wyznaczona struktura elektronowa $Gd123$ wykazuje charakter metaliczny z dominującymi pasmami $Cu(2)3d-O(2,3)2p$ (płaszczyzny CuO_2) i $Cu(1)3d-O(4)2p$ (łańcuchy CuO) przecinającymi poziom Fermiego, tak jak w układzie $Y123$ oraz w analizowanych wcześniej szczegółowo układach $Re123$. Widoczne na krzywych gęstości stanów rozszczepienie spinowe pasm na poziomie Fermiego, występuje tylko w obliczeniach GGA. Wprowadzie przybliżenie GGA+ U również prowadzi do powstania takiego efektu, ale pojawia się on poniżej energii $-50meV$ i nie powinien mieć istotnego wpływu na nadprzewodnictwo układu, podobnie jak w omawianym wyżej układzie $Dy123$ [H4]. Wartość DOS na poziomie Fermiego w układzie $Gd123$ jest nieznacznie większa niż w układzie $Dy123$, co może świadczyć o nieco lepszych własnościach nadprzewodzących badanego układu. Potwierdzałoby to obserwowany w badaniach eksperymentalnych lekki wzrost temperatury krytycznej T_c pojawiający się w układzie $Re123$ wraz ze wzrostem rozmiaru jonu Re^{3+} [55]. Biorąc pod uwagę powyższe spostrzeżenia, można przyjąć, iż w przypadku układu $Gd123$ przybliżenie GGA+ U jest nadal lepszym wyborem niż standardowe przybliżenie GGA.

W pracy przeanalizowano także ładunek cząstkowy w sferach atomowych Gd ($5s, 5p, 5d, 4f$), Ba ($6s, 5p, 5d$), Cu ($4s, 4p, 3d$) i O ($2s, 2p$). Otrzymane rezultaty są zgodne z wynikami analizy rozkładu ładunku w nadprzewodzących układach $Y123$ [56] i $Dy123$ [H4].

W dalszej kolejności przedstawiono w pracy wyznaczone z zasad pierwszych parametry gradientu pola elektrycznego (EFG). Wyliczona dla Gd wartość $V_{zz} = -8,41 \cdot 10^{21} V/m^2$ jest większa od wartości doświadczalnych $V_{zz} = -(5,1 \pm 0,2) \cdot 10^{21} V/m^2$ [53] i $V_{zz} = -4,9 \cdot 10^{21} V/m^2$ [54]. Z drugiej strony, otrzymany współczynnik asymetrii $\eta = 0,41$ pokrywa się (w granicach błędu doświadczalnego) z wartością $\eta = 0,42 \pm 0,03$ podaną w pracy [53] lub jest nieco mniejszy od wartości eksperymentalnych $\eta = 0,6 \pm 0,1$ oraz $\eta = 0,57 \pm 0,02$ uzyskanych dla fazy rombowej, opublikowanych odpowiednio w pracach [51] i [54]. Prezentowane wyniki obliczeń EFG dla atomów miedzi i tlenu pozostają w zgodzie zarówno z odpowiednimi wartościami teoretycznymi, jak i doświadczalnymi wyznaczonymi dla układu $YBa_2Cu_3O_7$ [56].

Oddziaływanie między jądrem atomowym i elektronami może być opisane także przy po-

mocy efektywnego pola nadsubtelnego (HFF). Wyliczony moment magnetyczny gadolinu $\mu_{Gd} \simeq 6,93\mu_B$ jest porównywalny z wartością doświadczalną $\mu_{Gd} = (7,4 \pm 0,6)\mu_B$ otrzymaną z dyfrakcji neutronów [57]. Silnie zlokalizowany moment spinowy $Gd4f$ polaryzuje pasma walencyjne i generuje relatywnie niewielkie momenty magnetyczne w badanym układzie, głównie w płaszczyznach CuO_2 . Wyliczona dla Gd wartość $B_c \simeq 268\text{ kG}$ jest lekko niedoszacowana w porównaniu z wartościami eksperymentalnymi HFF $B_{hf} = (290 \pm 30)\text{ kG}$ [52, 53] i $B_{hf} \simeq 302\text{ kG}$ [51]. Może wiązać się to z faktem, iż w obliczeniach nie uwzględniane są wkłady dipolowe i orbitalne HFF.

Zaprezentowane w pracy wyniki teoretyczne wykazują bardzo dobrą zgodność z eksperymentem, co świadczy o poprawnym odtwarzaniu w obliczeniach rozkładu ładunku w badanym układzie.

5.4.4 Symulacja efektu ciśnieniowego

Udana synteza nadprzewodzących kryształów Pr_{123} , mających temperaturę krytyczną $T_c = 85\text{ K}$ [16, 20], oraz odkrycie efektu wzrostu T_c w wyniku poddawania otrzymanych próbek wysokim ciśnieniom [58] stały się motywacją do dalszych badań z zasad pierwszych tego układu.

[H6] M. Łuszczek, *Electronic structure of $PrBa_2Cu_3O_7$ after high-pressure compression from first principles*, Physica C: Superconductivity and its Applications 471 (1-2): 29–34, 2011.

Z danych doświadczalnych wynika, iż największy wzrost temperatury krytycznej ($T_c = 105\text{ K}$) występuje w przypadku próbek $PrBa_2Cu_3O_x$ wykazujących deficyt tlenowy ($x = 6,6$) przy ciśnieniu $P = 9,3\text{ GPa}$. Wraz ze wzrostem ciśnienia obserwowano przy tym stopniowe zmniejszanie się objętości komórki elementarnej kryształów, aż do osiągnięcia w przybliżeniu 94% wartości wyjściowej, przy braku widocznych przemian strukturalnych układu.

Zależność temperatury krytycznej od ciśnienia $T_c(P)$ w Pr_{123} może być dobrze opisana przy pomocy modelu $t - t'' - J$ [59], przewidującego dla próbek słabo utlenionych zależność zbliżoną do parabolicznej z maksimum $105,6\text{ K}$ przy $9,7\text{ GPa}$. Dla próbek utlenionych, o optymalnej koncentracji nośników ładunku (dziur) w układzie, model ten przewiduje natomiast wartość wyjściową $T_c(0) = 95\text{ K}$ (dla standardowego ciśnienia otoczenia) oraz wartość maksymalną $97,2\text{ K}$ dla $P = 4\text{ GPa}$. Przy dalszym ściskaniu wysokociśnieniowym temperatura krytyczna gwałtownie maleje do wartości $\sim 90\text{ K}$ dla 10 GPa . Warto jednocześnie zauważyć, że teoretyczna wartość $T_c = 95\text{ K}$ dla układu nieutlenionego ($T_c(0) = 85\text{ K}$) osiągana jest przy ciśnieniach $3,2\text{ GPa}$ oraz 20 GPa .

Z powyższego opisu wynika zatem, iż w zakresie ciśnień $9 \leq P \leq 10\text{ GPa}$ mogą wystąpić dwie zasadnicze sytuacje: (i) maksymalny wzrost wyjściowej temperatury krytycznej w układzie nieutlenionym, albo (ii) znaczący spadek T_c w układzie całkowicie utlenionym ($x = 7$). Celem tej pracy było zbadanie metodą *ab initio* możliwości negatywnego wpływu ściskania wysokociśnieniowego ($P \approx 9\text{ GPa}$) na własności nadprzewodzące stechiometrycznego układu $PrBa_2Cu_3O_7$.

Działanie ciśnienia hydrostatycznego na układ Pr_{123} było symulowane poprzez odpowiednie skrócenie stałych sieciowych a , b i c w modelu komórki elementarnej przy jednoczesnym zachowaniu względnych pozycji poszczególnych atomów, tak aby otrzymać objętość „skompresowanej” komórki elementarnej zbliżoną do wartości eksperymentalnej. Podobne podejście stosowano wcześniej z powodzeniem w analogicznych obliczeniach przeprowadzonych dla układu Y_{123} [60]. Strukturę pasmową, rozkład ładunku i momenty magnetyczne wyliczono metodą FP-LAPW, a efekty związane z oddziaływaniami korelacyjno-wymiennymi zostały uwzględnione w ramach przybliżenia GGA. Ze względu na silne oddziaływania korelacyjne elektronów $4f$ w przeodymie zastosowano dodatkowo poprawkę Hubbarda $U = 0,4\text{ Ry}$ (metoda GGA+ U).

Wyznaczona struktura elektronowa jest zgodna z wcześniejszymi rezultatami obliczeniowymi [H1,H2,H3]. W wyniku działania ciśnienia pasmo walencyjne ulega poszerzeniu, w konsekwencji

czego całkowita gęstość stanów na poziomie Fermiego ulega zredukowaniu. Warto jednak zaznaczyć, że jest to nadal wartość stosunkowo duża, porównywalna z wyznaczonymi wcześniej wartościami dla dobrych nadprzewodników wysokotemperaturowych $Dy123$ i $Y123$ o temperaturach krytycznych $\sim 92\text{ K}$ [H4]. Fakt ten może oznaczać podobne własności nadprzewodzące (i porównywalną temperaturę krytyczną) stechiometrycznego układu $Pr123$ w czasie ściskania wysokociśnieniowego i układu $Dy123$ (lub $Y123$) w standardowych warunkach.

Analiza gęstość stanów (DOS) w pobliżu poziomu Fermiego z uwzględnieniem spinów „do góry” i „na dół” prowadzi do wniosku, iż symulowane ciśnienie powoduje wyraźne zwiększenie rozszczepienia spinowego, co może wpływać negatywnie na nadprzewodnictwo.

Pod wpływem wysokiego ciśnienia zewnętrznego odległości między prazeodymem i sąsiednimi atomami w $Pr123$ się zmniejszają, co powinno z kolei prowadzić do pojawienia się silnej hybrydyzacji orbitali $Pr4f$ oraz $O2p$. Warto przypomnieć, że mechanizm ten był wcześniej traktowany w niektórych pracach jako główna przyczyna zaniku nadprzewodnictwa w próbkach $Pr123$ [61–63]. W wyniku tego zjawiska może dojść bowiem do lokalizacji nośników ładunku i tym samym pogorszenia własności transportowych. Wykonane obliczenia wydają się potwierdzać negatywny wpływ ciśnienia na nadprzewodnictwo w badanym układzie. W wyniku ściskania wysokociśnieniowego pasmo $Pr4f$ związane ze stanami większościowymi (spin „do góry”), nachodzące minimalnie na poziom Fermiego, jest przesunięte w stronę wyższych energii i w ten sposób stopień obsadzenia tego pasma ulega zmniejszeniu (oznacza to pojawienie się w tym paśmie większej ilości dziur). W rezultacie pierwotna gęstość stanów wzrasta, co może być interpretowane zarówno jako przejaw silniejszej hybrydyzacji stanów $4f$ z innymi stanami walencyjnymi, jak i lokalizacji nośników ładunku (dziur).

Krzywe DOS wyznaczone dla poszczególnych sfer atomowych w układzie $Pr123$, który jest poddany działaniu zewnętrznego ciśnienia, zasadniczo nie odbiegają w znaczący sposób od analogicznych krzywych otrzymanych dla typowego układu $Re123$ [H2,H4,H5,H7]. Widoczne są omówione wcześniej wąskie pasma $4f$, a dominującą rolę odgrywają nieznacznie poszerzone pasma związane z elektronami walencyjnymi atomów miedzi i tlenu.

Wyznaczony w tej pracy rozkład ładunku cząstkowego w układzie $Pr123$ jest charakterystyczny dla wszystkich układów $Re123$ [H4,H5,H7] i zgadza się z wcześniejszymi rezultatami uzyskanymi dla tego układu [H3]. W warunkach występowania zewnętrznego ciśnienia dochodzi jednak do widocznej redystrybucji ładunku. Można zauważyć, że wszystkie sfery atomowe zawierają większy ładunek przy jednoczesnym zmniejszeniu ładunku o około $0,4e$ w pozostałym obszarze. Innymi słowy, dochodzi do lokalizacji nośników ładunku, co w rezultacie może prowadzić do pogorszenia własności transportowych. W wyniku działania ciśnienia ładunek w płaszczyznach miedziowo-tlenowych zwiększa się ponadto o $\sim 0,1e$, co naturalnie oznacza zmniejszenie koncentracji dziur w tym obszarze. Biorąc pod uwagę powszechnie uznawany za poprawny warstwowy model nadprzewodnictwa, redukcji koncentracji dziur w płaszczyznach CuO_2 powinno towarzyszyć zmniejszenie temperatury krytycznej T_c .

Różnica między ilością ładunku cząstkowego związanego ze spinem większościowym i mniejszościowym wywołuje pojawienie się odpowiedniego momentu magnetycznego. W wyniku ściskania wysokociśnieniowego silnie zlokalizowany spinowy moment magnetyczny prazeodymu $\mu_S(Pr) \approx 1,95\mu_B$ ulega zmniejszeniu o około $0,02\mu_B$ przy jednoczesnym niewielkim zwiększeniu wartości momentów magnetycznych generowanych w płaszczyznach CuO_2 , warstwach BaO oraz w rejonie pomiędzy sferami atomowymi w całym układzie $Pr123$. Interpretacja otrzymanych wyników jest bardzo trudna, można jednak przypuszczać, że większe wartości momentów magnetycznych, zwłaszcza w płaszczyznach miedziowo-tlenowych, powinny mieć ujemny wpływ na własności nadprzewodzące próbek $Pr123$ poddanych działaniu silnego zewnętrznego ciśnienia.

Wszystkie otrzymane w pracy wyniki wydają się potwierdzać negatywny wpływ ściskania wysokociśnieniowego ($P \approx 9\text{ GPa}$) na nadprzewodnictwo w utlenionych próbkach $Pr123$. Zaprezentowane rezultaty obliczeń *ab initio* są również zgodne z teoretyczną zależnością $T_c(P)$ zaproponowaną dla tego układu [59].

5.5 Podsumowanie i wnioski końcowe

Odkrycie przez Müllera i Bednorza nadprzewodnictwa wysokotemperaturowego zapoczątkowało intensywny rozwój badań nad tym zjawiskiem i zaowocowało pojawieniem się ogromnej liczby publikacji naukowych. W większości są to jednak prace ściśle doświadczalne poświęcone analizie podstawowych własności fizycznych odkrytych związków nadprzewodzących. Zdecydowanie mniej miejsca poświęca się natomiast teoretycznym badaniom struktury elektronowej, z której te własności wynikają. Do teoretycznego wyznaczania struktury elektronowej ciał stałych najczęściej wykorzystuje się obliczenia z zasad pierwszych w ramach teorii funkcjonału gęstości (DFT) ze względu na ich dobrze udokumentowaną dużą dokładność, często nawet większą niż w przypadku badań eksperymentalnych. Niestety do tej pory nie udało się stworzyć spójnego teoretycznego opisu nadprzewodnictwa wysokotemperaturowego i mechanizm tworzenia nadprzewodzących par Coopera w wysokotemperaturowych nadprzewodnikach tlenowych wciąż budzi wiele kontrowersji. Powszechnie przyjmuje się jedynie fakt, że występowanie w tych materiałach oddziaływań wyłącznie typu elektron-fonon jest mało prawdopodobne. Teoria nadprzewodnictwa BCS, której nazwa pochodzi od inicjałów jej twórców J. Bardeena, L. Coopera i R. Shrieffer'a, ma bardzo szeroki zakres stosowalności i pomimo pewnych ograniczeń stanowi dobry punkt wyjścia także dla opisu teoretycznego właściwości nadprzewodników wysokotemperaturowych. W związku z tym w obliczeniach struktury elektronowej nadprzewodników szczególną uwagę zwraca się na rozkład gęstości stanów elektronowych (DOS) na poziomie Fermiego i w jego pobliżu, gdyż wielkość ta — zgodnie z teorią BCS — determinuje własności nadprzewodzące. Jedną ze znanych cech nadprzewodników wysokotemperaturowych jest silna zależność między koncentracją nośników ładunku i nadprzewodnictwem (zbyt mała lub zbyt duża koncentracja nośników powoduje zanik nadprzewodnictwa). Istotne wydaje się zatem teoretyczne określenie rozkładu ładunku w danym układzie i analiza otrzymanych wyników w kontekście własności nadprzewodzących. Ważne i nierozstrzygnięte do końca zagadnienie stanowi również możliwość współistnienia w niektórych materiałach nadprzewodnictwa i magnetyzmu. Wyznaczone z zasad pierwszych wartości atomowych momentów magnetycznych w takich układach może wobec tego być kluczowe.

Monotematyczny cykl publikacji pt.: „*Obliczenia z zasad pierwszych struktury elektronowej wybranych związków nadprzewodzących z rodziny $ReBa_2Cu_3O_7$ (Re — atom ziem rzadkich)*” miał w założeniu stanowić wkład w dalsze badania teoretyczne materiałów zaliczanych do kategorii nadprzewodników wysokotemperaturowych. Poniżej zamieszczono zwięzłe podsumowanie najważniejszych osiągnięć badawczych uzyskanych w ramach tego cyklu.

- Struktura pasmowa badanych związków jest typowa dla całej rodziny $ReBa_2Cu_3O_7$ [H1,H2, H4–H7]. We wszystkich przypadkach widoczny jest charakter metaliczny układu z dominującymi pasmami $Cu(1)3d-O(4)2p$ (łańcuchy miedziowo-tlenowe CuO) i $Cu(2)3d-O(2,3)2p$ (płaszczyzny miedziowo-tlenowe CuO_2) przecinającymi poziom Fermiego E_F . Można także zauważyć wyraźną dyspersję $E(k)$ w kierunku x i y odpowiedzialną za dwuwymiarowy charakter pasm w badanych związkach [H1,H2,H5]. Otrzymane rezultaty potwierdzają tezę wskazującą na stosunkowo niewielki wpływ trójwartościowego jonu ziem rzadkich na najważniejsze dla układu pasma związane z atomami miedzi i tlenu. Należy zatem przypuszczać, iż oddziaływanie elektronów $Re4f$ z elektronami przewodnictwa z płaszczyzn CuO_2 jest nieznaczne z powodu ich przestrzennej lokalizacji w sieci krystalicznej, zwłaszcza w przypadku atomów Re o relatywnie małym promieniu jonowym [H4,H5]. Różnice widoczne w strukturze elektronowej wyznaczonej dla poszczególnych układów mogą wynikać przede wszystkim ze sposobu w jaki są traktowane w obliczeniach stany $Re4f$ [H5,H7]. Najlepsze wyniki wydaje się dawać zastosowanie w obliczeniach poprawki kulombowskiej U w ramach modelu Hubbarda (metoda GGA+ U) [H4–H7], gdyż podejście to gwarantuje poprawny opis rozkładu ładunku w układzie. Świadczą o tym przede wszystkim wyznaczone teoretycznie wartości parametrów oddziaływań nadsubtelnych EFG i HFF [H7], które

są bezpośrednio związane z rozkładem ładunku i pokrywają się z dostępnymi wynikami doświadczalnymi.

- Silnie zlokalizowany moment spinowy związany z elektronami $4f$ atomów ziem rzadkich polaryzuje pasma walencyjne, co prowadzi do pojawienia się tzw. rozszczepienia spinowego, widocznego w postaci przesunięcia względem siebie krzywych dyspersji $E(k)$ [H1,H2] oraz krzywych gęstości stanów (DOS) [H1,H2,H4–H7] wyznaczonych niezależnie dla spinów „do góry” i „na dół”. Wygenerowane w ten sposób w układzie słabe momenty magnetyczne pojawiają się głównie w sąsiadujących z atomami *Re* płaszczyznach CuO_2 [H3–H7]. W przypadku dobrych nadprzewodników efekt rozszczepienia spinowego jest stosunkowo niewielki [H2] i nie dotyczy stanów leżących w bezpośrednim otoczeniu poziomu Fermiego (zakres energii odpowiadający przerwie energetycznej 2Δ) [H4,H7]. Można wobec tego przypuszczać, iż obecność „magnetycznego” atomu ziemi rzadkiej nie powinna negatywnie wpływać na własności nadprzewodzące stechiometrycznego układu „123”.
- W przypadku układu Pr123 niezwykle ważną rolę odgrywają pojawiające się w czasie syntezy defekty substytucyjne Pr_{Ba} , wywołujące zaburzenie stechiometrii tlenowej. Pokazano, iż ten typ defektów może mieć istotny wpływ na nadprzewodnictwo [H1], głównie ze względu na zaindukowany w płaszczyznach miedziowo-tlenowych dodatkowy moment magnetyczny oraz redystrybucję ładunku w całym układzie [H3]. Związek Pr123 nie wykazuje nadprzewodnictwa w skali makroskopowej, ale możliwe jest pojawienie się nietrwałego stanu nadprzewodzącego w próbkach przygotowanych w sposób zapewniający zminimalizowanie ilości defektów Pr_{Ba} . Wyliczona struktura elektronowa stechiometrycznego układu Pr123 [H1,H2,H6] nie odbiega w znaczący sposób od struktur elektronowych innych nadprzewodzących związków Re123 , co potwierdza możliwość przejścia tego układu w stan nadprzewodzący. Z danych doświadczalnych wynika ponadto, iż zastosowanie dużego ciśnienia zewnętrznego może znacząco wpływać na nadprzewodnictwo w tym układzie. Przewidywano, iż w wyniku ściskania wysokociśnieniowego pozbawione defektów substytucyjnych próbki Pr123 powinny charakteryzować się gorszymi własnościami nadprzewodzącymi. Efekt ten udało się potwierdzić w przeprowadzonych badaniach z zasad pierwszych. Wykonana symulacja efektu ciśnieniowego prowadzi w rezultacie do zmniejszenia gęstości stanów elektronowych (DOS) na poziomie Fermiego przy jednoczesnym zwiększeniu rozszczepienia spinowego, silniejszej lokalizacji ładunku, redukcji ilości dziur w płaszczyznach CuO_2 oraz pojawienia się w płaszczyznach miedziowo-tlenowych większych momentów magnetycznych [H6].
- Wyznaczona struktura elektronowa hipotetycznego związku Ce123 [H2], który nie tworzy jednorodnej fazy „123”, jest zbliżona do struktury elektronowej układu Pr123 . W obydwu przypadkach występuje rozszczepienie spinowe pasm wskazujące na podobieństwo pomiędzy tymi układami. Znany z literatury destrukcyjny wpływ atomów *Pr* i *Ce* na własności nadprzewodzące domieszkowanego nimi układu wyjściowego Y123 pozwala sądzić, że obydwa wymienione pierwiastki powodują podobne zmiany strukturalne w sieci krystalicznej. Można zatem podejrzewać, że w układzie Ce123 również powinny występować defekty substytucyjne związane z obsadzaniem przez cer pozycji baru. Prawdopodobnie jednak związane z tym odchylenie od nominalnej stechiometrii musiałyby być znacznie większe niż w układzie Pr123 i mogłoby prowadzić do dekompozycji, co może do pewnego stopnia tłumaczyć problemy z syntezą czystej fazy Ce123 przy wykorzystaniu standardowych metod. Związek Tb123 także nie został do tej pory zsyntetyzowany jako jednorodna faza. W przypadku tego układu jako przyczynę podaje się silne zamienne obsadzanie pozycji *Tb* i *Ba* przez oba rodzaje atomów. Wyliczona struktura pasmowa Tb123 [H5] jest typowa dla wszystkich nadprzewodzących układów z rodziny Re123 . Pokazano, że duży moment magnetyczny $\text{Tb}4f$ nie oddziałuje efektywnie z otoczeniem ze względu na swój silnie zlokalizowany charakter. Uzyskane wyniki obliczeniowe wskazują zatem na możliwość

pojawienia się nadprzewodnictwa w tym układzie, jeśli tylko udałoby się przezwyciężyć problemy związane z syntezą trwałych próbek o kompozycji zbliżonej do nominalnej.

Do szczególnie nowatorskich osiągnięć badawczych (biorąc pod uwagę okres ukazywania się poszczególnych publikacji) należy zaliczyć:

- Określenie wpływu defektów substytucyjnych Pr_{Ba} na strukturę elektronową, rozkład ładunku i oddziaływania magnetyczne w układzie Pr_{123} oraz wskazanie na możliwość powodowania przez te defekty zaniku nadprzewodnictwa [H1,H3].
- Wyznaczenie struktury elektronowej nieistniejących (hipotetycznych) układów Ce_{123} oraz Tb_{123} i analizę otrzymanych wyników w kontekście prognozowanych własności strukturalnych i nadprzewodzących [H2,H5].
- Wskazanie na stosunkowo niewielką polaryzację pasm walencyjnych przez silnie zlokalizowany moment magnetyczny atomów ziem rzadkich w dobrych nadprzewodnikach (Dy_{123} i Gd_{123}) prowadzącą do zaindukowania jedynie bardzo słabych momentów magnetycznych w odpowiedzialnych za własności transportowe płaszczyznach miedziowo-tlenowych CuO_2 [H4,H7].
- Uzyskanie dużej zgodności wyliczonych z zasad pierwszych wartości parametrów oddziaływań nadsubtelnych — gradientu pola elektrycznego (EFG) i członu kontaktowego pola nadsubtelnego (HFF) — z dostępnymi danymi doświadczalnymi dla układu Gd_{123} świadczącej o poprawnym odtwarzaniu rozkładu ładunku w stosowanej metodzie obliczeniowej [H7].
- Przeprowadzenie symulacji efektu ciśnieniowego w układzie Pr_{123} oraz wykazanie negatywnego wpływu wysokiego ciśnienia na własności nadprzewodzące w fazie rombowej [H6].

Otrzymane wyniki badań *ab initio* umożliwiają wyprowadzenie następujących ogólnych wniosków końcowych:

- Zastosowana metoda obliczeniowa pozwala w wiarygodny sposób wyznaczyć strukturę elektronową, rozkład ładunku oraz atomowe momenty magnetyczne w związkach z rodziny Re_{123} oraz umożliwia przeprowadzenie analizy jakościowej własności nadprzewodzących tych materiałów.
- W stechiometrycznym układzie Re_{123} o strukturze rombowej nie dochodzi do niszczenia par Coopera w płaszczyznach miedziowo-tlenowych przez silnie zlokalizowany moment magnetyczny atomów ziem rzadkich.
- Defekty substytucyjne wywołujące zaburzenie stechiometrii tlenowej mogą być odpowiedzialne za zanik nadprzewodnictwa w układach zawierających lekkie atomy ziem rzadkich o dużym promieniu jonowym.
- Możliwe jest pogorszenie własności nadprzewodzących stechiometrycznego układu Re_{123} w fazie rombowej w wyniku działania wysokiego ciśnienia (negatywny efekt ciśnieniowy).
- Nie można jednoznacznie określić przyczyn niestabilności strukturalnej niektórych układów z rodziny Re_{123} ; przewidywana teoretycznie struktura elektronowa tych związków wskazuje na możliwość istnienia nadprzewodnictwa.

Literatura

- [1] J.G. Bednorz, K.A. Müller, *Zeitschrift für Physik B Condensed Matter* 64, 189 (1986).
- [2] M.K. Wu, J.R. Ashburn, C.J. Torng, P.H. Hor, R.L. Meng, L. Gao, Z.J. Huang, Y.Q. Wang, C.W. Chu, *Phys. Rev. Lett.* 58, 908 (1987).
- [3] J.M. Tarascon, W.R. McKinnon, L.H. Greene, G.W. Hull, E.M. Vogel, *Phys. Rev. B* 36, 226 (1987).
- [4] H.A. Blackstead, J.D. Dow, D.B. Chrisey, J.S. Horowitz, M.A. Black, P.J. McGinn, D.B. Pulling, *Phys. Rev. B* 54, 6122 (1996).
- [5] H.A. Blackstead, J.D. Dow, *Solid State Commun.* 115, 137 (2000).
- [6] J.D. Dow, D.R. Harshman, *Phil. Mag. B* 82, 1055 (2002).
- [7] A. Kebede, C.S. Jee, J. Schwegler, J.E. Crow, T. Mihalisin, G.H. Myer, R.E. Salomon, P. Schlottmann, M.V. Kuric, S. H. Bloom, R.P. Guertin, *Phys. Rev. B* 40, 4453 (1989).
- [8] M.E. Lopez-Morales, D. Rios-Jara, J. Taguea, R. Escudero, S. La Placa, A. Bezing, V.Y. Lee, E.M. Engler, P.M. Grant, *Phys. Rev. B* 41, 6655 (1990).
- [9] H.D. Yang, M.W. Lin, *Phys. Rev. B* 46, 5384 (1992).
- [10] S.K. Malik, C.V. Tomy, P. Bhargava, *Phys. Rev. B* 44, 7042 (1991).
- [11] S.K. Malik, S.M. Pattalwar, C.V. Tomy, *Phys. Rev. B* 46, 524 (1992).
- [12] H.D. Yang, M.W. Lin, C.K. Chiou, W.H. Lee, *Phys. Rev. B* 46, 1176 (1992).
- [13] H.B. Radousky, *Journal of Materials Research* 7, 1917 (1992).
- [14] C.H. Booth, F. Bridges, J.B. Boyce, T. Claeson, Z.X. Zhao, P. Cervantes, *Phys. Rev. B* 49, 3432 (1994).
- [15] S.K. Malik, W.B. Yelon, J.J. Rhyne, W.J. James, R. Prasad, K. Adhikary, N.C. Soni, *Solid State Commun.* 89, 383 (1994).
- [16] Z. Zou, K. Oka, T. Ito, Y. Nishihara, *Jpn. J. Appl. Phys. Part 2*, 36, L18 (1997).
- [17] K. Oka, Z. Zou, T. Ito, *Physica C* 282–287, 479 (1997).
- [18] K. Oka, Z. Zou, T. Ito, Y. Nishihara, *Physica C* 282–287, 481 (1997).
- [19] K. Oka, Z. Zou, J. Ye, *Physica C* 300, 200 (1998).
- [20] Z. Zou, J. Ye, K. Oka, Y. Nishihara, *Phys. Rev. Lett.* 80, 1074 (1998).
- [21] M. Łuszczek, W. Sadowski, T. Klimczuk, J. Olchowik, B. Susła, R. Czajka, *Physica C*, 322, 57 (1999).
- [22] M. Łuszczek, W. Sadowski, T. Klimczuk, J. Olchowik, *Physica C* 341–348, 523 (2000).
- [23] F.M. Araujo-Moreira, P.N. Lisboa-filho, S.M. Zanetti, E.R. Leite, W.A. Ortiz, *Physica B* 284–288, 1033 (2000).
- [24] C.R. Jr. Fincher, G.B. Blanchet, *Phys. Rev. Lett.* 67, 2902 (1991).
- [25] G. Cao, J. Bolivar, J.W. O'Reilly, J.E. Crow, R.J. Kennedy, P. Pernambuco-Wise, *Physica B* 186–188, 1004 (1993).

- [26] S.Y. Xiong, Y.G. Zhao, D.J. Dong, S.Q. Guo, P.C. Song, L.W. Zhang, M.H. Zhu, B.S. Cao, B.L. Gu, *Physica C* 282–287, 783 (1997).
- [27] H.A. Blackstead, J.D. Dow, *Superlattices and Microstructures* 14, 231 (1993).
- [28] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev.* 136 (3B), 864 (1964).
- [29] S. Cottenier, „Density Functional Theory and the family of (L)APW methods: a step-by-step introduction”, Instituut voor Kern-en Stalingsfysica, K.U. Leuven, Belgium, 2002, ISBN 90-807215-1-4.
- [30] W. Kohn, L.J. Sham, *Phys. Rev.* 140(4A), 1133 (1965).
- [31] K. Schwarz, P. Blaha, *Lecture Notes in Chemistry* 67, 139 (1996).
- [32] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, „WIEN2K, an augmented plane wave+local orbitals program for calculating crystal properties”, Techn. Universität Wien, Getreidemarkt 9/156 A, 1060 Wien, Austria (2001); K. Schwarz, *J. Solid State Chem.* 176, 319 (2003).
- [33] E. Sjöstedt, L. Nordström, D.J. Singh, *Solid State Commun.* 114, 15 (2000); G.K.H. Madsen, P. Blaha, K. Schwarz, E. Sjöstedt, L. Nordström, *Phys. Rev. B* 64, 195134 (2001).
- [34] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77, 3865 (1996).
- [35] M. Guillaume, P. Allenspach, J. Mesot, B. Roessli, U. Staub, P. Fischer, A. Furrer, *Z. Phys. B* 90, 13 (1993).
- [36] R. Gladyshevskii, P. Galez, „Crystal Structures of $H-T_C$ Superconducting Cuprates”, in: C.P. Poole Jr. (Ed.), *Handbook of Superconductivity*, Academic Press, A Harcourt Science and Technology Company, San Diego, 267–413 (2000).
- [37] J.P. Desclaux, *Comp. Phys. Commun.* 1, 216 (1969).
- [38] A.H. MacDonald, W.E. Pickett, D.D. Koelling, *J. Phys. C* 13, 2675 (1980).
- [39] V.I. Anisimov, J. Zaanen, O.K. Andersen, *Phys. Rev. B* 44, 943 (1991).
- [40] CASTEP software program from Cerius2 Modeling Environment, Molecular Simulations Inc., San Diego 1999.
- [41] G.Y. Guo, W.M. Temmerman, *Phys. Rev. B* 41, 6372 (1990).
- [42] U. Staub, M. R. Antonio, L. Soderholm, M. Guillaume, W. Henggeler, A. Furrer, *Phys. Rev. B* 50, 7085 (1994).
- [43] L. F. Schneemeyer, J. V. Waszczak, R. B. van Dover, and T. Siegrist, *Mater Res. Bull.* 22, 1467 (1987).
- [44] K. N. Yang, B. W. Lee, M. B. Maple, and S. S. Laderman, *Appl. Phys. A* 46, 229 (1988).
- [45] S. Nariki, M. Murakami, *Supercond. Sci. Technol.* 15, 786 (2002).
- [46] S. Yoshizawa, H. Shimada, H. Fujimoto, S. Yamazaki, K. Uemura, *J. Phys.: Conf. Ser.* 43, 442 (2006).
- [47] W. Goldacker, R. Nast, G. Kotzyba, S.I. Schlachter, A. Frank, B. Ringsdorf, C. Schmidt, P. Komarek, *J. Phys.: Conf. Ser.* 43, 901 (2006).

- [48] Y. Li, C.M. Lieber, *Mod. Phys. Lett. B* 7, 143 (1993).
- [49] P. Blaha, K. Schwarz, *Phys. Rev. Lett.* 54, 1192 (1985).
- [50] G. Breit, *Phys. Rev.* 35, 1447 (1930).
- [51] J.D. Cashion, J.R. Fraser, A.C. McGrath, R. H. Mair, R. Driver, *Hyp. Int.* 42, 1253 (1988).
- [52] R.D. Taylor, J.O. Willis, Z. Fisk, *Hyp. Int.* 42, 1257 (1988).
- [53] G. Wortmann, A. Kolodziejczyk, M. Bergold, G. Stadermann, C.T. Simmons, G. Kaindl, *Hyp. Int.* 50, 555 (1989).
- [54] X.Z. Wang, B. Hellebrand, D. Bäuerle, M. Strecker, G. Wortmann, W. Lang, *Physica C* 242, 55 (1995).
- [55] G.V.M. Williams, J. L. Tallon, *Physica C* 258, 41 (1996).
- [56] K. Schwarz, C. Ambrosch-Draxl, P. Blaha, *Phys. Rev. B* 42, 2051 (1990).
- [57] D. McK. Paul, H.A. Mook, A. W. Hewat, B.C. Sales, L. A. Boatner, J. R. Thompson, M. Mostoller, *Phys. Rev. B* 37, 2341 (1988).
- [58] J. Ye, Z. Zou, A. Matsushita, K. Oka, Y. Nishihara, T. Matsumoto, *Phys. Rev. B* 58, R619 (1998).
- [59] X.J. Chen, C.D. Gong, Y.B. Yu, *Phys. Rev. B* 61, 3691 (2000).
- [60] H. Khosroabadi, M. R. Mohammadi Zadeh, M. Akhavan, *Physica C* 370, 85–93 (2002).
- [61] K. Takenaka, Y. Imanaka, K. Tamasaku, T. Ito, S. Uchida, *Phys. Rev. B* 46, 5833 (1992).
- [62] R. Fahrenbacher, T.M. Rice, *Phys. Rev. Lett.* 70, 3471 (1993).
- [63] A.I. Liechtenstein, I.I. Mazin, *Phys. Rev. Lett.* 74, 1000 (1995).

6 Omówienie pozostałych osiągnięć naukowo - badawczych

6.1 Dane bibliometryczne według bazy Web of Science

Liczba publikacji: 17

Liczba cytowań (całkowita): 88

Liczba cytowań z pominięciem autocytowań: 55

Index Hirsha: 5

6.2 Wykaz pozostałych publikacji

Moją dotychczasową działalność naukowo-badawczą można podzielić na trzy zasadnicze okresy:

- I. Badania procesu krystalizacji poliestru kwasu adypinowego i glikolu etylenowego (PEA).
- II. Wytwarzanie kryształów $PrBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ oraz badanie ich właściwości strukturalnych i transportowych.
- III. Obliczenia z zasad pierwszych w ramach teorii funkcjonalów gęstości (DFT) wykonywane głównie dla związków nadprzewodnikowych z rodziny $ReBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (Re — atom ziem rzadkich).

Poniżej zamieszczono szczegółowy wykaz publikacji nie związanych z tematyką habilitacyjną (w porządku od najstarszych do najnowszych) z podziałem na okres przed doktoratem i po doktoracie.

Prace opublikowane przed doktoratem

- [P1] J. Foks, M. Łuszczek
Effect of temperature and supersaturation on the crystallization of polyethylene adipate from dioxane solutions
Journal of Crystal Growth 134 (3-4): 347-352, 1993.
(artykuł w czasopiśmie wyróżnionym w JCR)
- [P2] J. Foks, J.T. Haponiuk, M. Łuszczek
Primary and secondary crystallization of poly(ethylene adipate)
Journal of Thermal Analysis 43 (1): 309-313, 1995.
(artykuł w czasopiśmie recenzowanym)
- [P3] W. Sadowski, M. Gazda, B. Kusz, T. Klimczuk, M. Łuszczek, J. Olchowik
Growth and characterization of $PrBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ single crystals
Physica C: Superconductivity and its applications 235-240 (Part 1): 363-364, 1994.
(artykuł w czasopiśmie wyróżnionym w JCR)
- [P4] W. Sadowski, M. Affronte, E. Walker, T. Klimczuk, B. Kusz, M. Gazda, M. Łuszczek, O. Gzowski
Growth and transport properties of $Nd_{2+x}Ce_xCuO_{4-y}$ single crystals
Molecular Physics Reports 12: 213-218, 1995.
(artykuł w czasopiśmie recenzowanym)
- [P5] W. Sadowski, M. Łuszczek, J.M. Olchowik, B. Susła, R. Czajka
Traces of superconductivity in $PrBaCuO$
Molecular Physics Reports 20: 213-216, 1997.
(artykuł w czasopiśmie recenzowanym)

- [P6] W. Sadowski, **M. Łuszczek**, J. Olchowik
Structure and transport properties of $PrBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ crystals after thermal treatment
Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering 3724: 309–313, 1999.
(artykuł w czasopiśmie recenzowanym)
- [P7] **M. Łuszczek**, W. Sadowski, T. Klimczuk, J. Olchowik, B. Susła, R. Czajka
Superconductivity in $PrBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ single crystals after high-temperature thermal treatment
Physica C: Superconductivity and its Applications 322 (1): 57–64, 1999.
(artykuł w czasopiśmie wyróżnionym w JCR)

Prace opublikowane po doktoracie

- [P8] **M. Łuszczek**, W. Sadowski, T. Klimczuk, J. Olchowik
Structural properties of superconducting $PrBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ single crystals
Physica C: Superconductivity and its Applications, 341–348 (Part 1): 523–524, 2000.
(artykuł w czasopiśmie wyróżnionym w JCR)
- [P9] **M. Łuszczek**
Structure and electric transport properties of Ca-doped bulk $PrBa_2Cu_3O_{7-\delta}$
Physica C: Superconductivity and its Applications 355 (1-2): 15–22, 2001.
(artykuł w czasopiśmie wyróżnionym w JCR)
- [P10] **M. Łuszczek**, W. Sadowski
Growth and electric transport of Ca-doped $PrBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ single crystals
Crystal Research and Technology 36 (8-10): 917–923, 2001.
(artykuł w czasopiśmie wyróżnionym w JCR)
- [P11] **M. Łuszczek**, W. Sadowski
Surface morphology of $PrBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ single crystals after the long-lasting high-temperature reduction
Central European Journal of Physics 1 (4): 626–633, 2003.
(artykuł w czasopiśmie wyróżnionym w JCR)
- [P12] **M. Łuszczek**
Structural and electronic properties of some intriguing (rare-earth) $Ba_2Cu_3O_7$ compounds
Recent Research Developments in Physics, vol. 5 Part I, 463–495, (Ed.) M. Kawasaki, N. Ashgriz, R. Anthony, Transworld Research Network, Kerala, India, 2004.
(rozdział w książce o zasięgu międzynarodowym)
- [P13] **M. Łuszczek**, R. Laskowski, P. Horodecki
The ab initio calculations of single nitrogen-vacancy defect center in diamond
Physica B: Condensed Matter 348 (1-4): 292–298, 2004.
(artykuł w czasopiśmie wyróżnionym w JCR)

6.3 Konferencje naukowe

Wyniki moich badań prezentowane były na następujących konferencjach naukowych (podział na okres przed doktoratem i po doktoracie):

Wyniki prezentowane przed doktorem

- [K1] J. Foks, J.T. Haponiuk, **M. Łuszczek**
„Pierwotna i wtórna krystalizacja sferolitów pierścieniowych oligoadypinianu etylenu”, Doroczny Zjazd Naukowy „Chemia Nowych Materiałów”, Sekcja S-2: Chemia i fizykokochemia polimerów, Toruń, 1993.
- [K2] J. Foks, **M. Łuszczek**, W. Malinowska
„PEA crystallization from concentrated solution”, 3-rd Conference and General Meeting of Polish Society on Crystal Growth, Warszawa, 1993.
- [K3] J. Foks, J.T. Haponiuk, **M. Łuszczek**
„Primary and secondary crystallization of poly(ethylene adipate)”, VI Krajowe Seminarium im. St. Bretsznajdera z udziałem gości zagranicznych, Płock, 1993.
- [K4] J. Foks, J.T. Haponiuk, **M. Łuszczek**
„Secondary Crystallization of Poly(ethylene adipate)”, International Conference on Intermolecular Interactions in Crystallization Process and Characterization of Physical Effects in Solids, Kazimierz Dolny, 1993.
- [K5] W. Sadowski, M. Affronte, E. Walker, T. Klimczuk, B. Kusz, M. Gazda, **M. Łuszczek**, O. Gzowski
„Growth and transport properties of $Nd_{2+x}Ce_xCuO_{4-y}$ single crystals”, V National Symposium on High Temperature Superconductivity, Kazimierz Dolny, 1995.
- [K6] **M. Łuszczek**, W. Sadowski, J. Olchowik
„Growth and characterisation of Ca doped $PrBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ perovskite-type crystals”, International Conference on Substrate Crystals and HTSC Films (ICSC-F'96), Jaszowiec, 1996.
- [K7] B. Susła, R. Czajka, W. Sadowski, **M. Łuszczek**
„Scanning tunneling spectroscopy of $PrBa_2Cu_3O_{7-y}$ ”, 1st International Symposium on Scanning Probe Spectroscopy and Related Methods (SPS '97), Poznań, 1997.
- [K8] W. Sadowski, T. Klimczuk, **M. Łuszczek**, E. Hankiewicz, S. Szuba, B. Susła, R. Czajka
„STM studies of twinning structure and morphology of $YBa_2Cu_3O_{7-y}$ crystals”, 1st International Symposium on Scanning Probe Spectroscopy and Related Methods (SPS '97), Poznań, 1997.
- [K9] **M. Łuszczek**, W. Sadowski, J.M. Olchowik
„Growth of single crystals and induced superconductivity in $PrBa_2Cu_3O_{7-y}$ ”, 5th International Conference of Material and Mechanisms of Superconductivity, High-Temperature Superconductors, Beijing, China, 1997.
- [K10] **M. Łuszczek**, W. Sadowski, T. Klimczuk, J.M. Olchowik, B. Susła, R. Czajka
„Traces of superconductivity in $PrBa_2Cu_3O_{7-y}$ single crystals”, VII Krajowe Sympozjum Nadprzewodnictwa Wysokotemperaturowego, Międzyzdroje, 1997.
- [K11] **M. Łuszczek**, W. Sadowski, J.M. Olchowik, B. Susła, R. Czajka
„Induced superconductivity in $PrBa_2Cu_3O_{7-y}$ single crystals”, 4th International Conference on Intermolecular Interactions in Matter, Sobieszewo n. Gdańsk, 1997.
- [K12] W. Sadowski, **M. Łuszczek**, J.M. Olchowik
„Thermal treatment study of $PrBa_2Cu_3O_{7-y}$ crystals”, V Polish Conference on Crystal Growth (PCCG-V), Nałęczów, 1998.

- [K13] W. Sadowski, **M. Łuszczek**, J.M. Olchowik
„Thermal treatment study and transport properties of $PrBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ ”, The Second Polish-US Conference on High Temperature Superconductivity, Wrocław and Kudowa, 1998.
- [K14] W. Sadowski, **M. Łuszczek**, J.M. Olchowik
„Structure and transport properties of $PrBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ crystals after thermal treatment”
International Conference on Solid State Crystals – Materials Science and Applications (ICSSC 98), Zakopane, 1998.
- [K15] **M. Łuszczek**, R. Laskowski, W. Sadowski
„Electronic structure calculation for $PrBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ with Pr on the Ba -site”, Fifth International Conference on Intermolecular Interactions in Matter (IIM-5), Lublin, 1999.
- [K16] **M. Łuszczek**, W. Sadowski
„The SEM study of $PrBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ single crystals after high-temperature reduction”
Fifth International Conference on Intermolecular Interactions in Matter (IIM-5), Lublin, 1999.

Wyniki prezentowane po doktoracie

- [K17] **M. Łuszczek**, W. Sadowski, T. Klimczuk, J. Olchowik
„Structural properties of superconducting $PrBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ single crystals”, International Conference on Materials and Mechanisms of Superconductivity, High Temperature Superconductors VI, Houston, Texas, USA, 2000.
- [K18] **M. Łuszczek**, W. Sadowski,
„Growth and electric transport of Ca -doped $PrBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ single crystals”, 6th Polish Conference on Crystal Growth (PCCG-VI), Poznań, 2001.
- [K19] **M. Łuszczek**, R. Laskowski
„LAPW electronic structure calculation of $ReBa_2Cu_3O_7$ ($Re = Y, Ce, Pr, Nd$)”, 6th International Conference on Intermolecular Interactions in Matter, Gdańsk-Jelitkowo, 2001.
- [K20] **M. Łuszczek**
„The ‘ab initio’ calculations of selected (*rare – earth*) $Ba_2Cu_3O_7$ high-temperature superconductors”, 3rd International Conference on Physics of Disordered Systems, Gdańsk, 2005.
- [K21] **M. Łuszczek**
„Zastosowanie obliczeń DFT+DMFT w badaniach własności nanostruktur”, Czwarte Warsztaty Nanotechnologiczne, Pomorsko-Wielkopolskie Forum Nanotechnologiczne (PoWieFoNa2013), Gdańsk, 2013.

Osobiście przedstawiłem rezultaty swoich prac w postaci komunikatów na konferencjach [K4] i [K21], natomiast na konferencjach [K6], [K11], [K12], [K19] i [K20] — w postaci plakatów.

6.4 Projekty badawcze

- [P1] **M. Łuszczek** (kierownik projektu)
„Obliczenia struktur elektronowych nadprzewodzących układów tlenkowych”
Grant obliczeniowy CI TASK, 2000.
- [P2] **M. Łuszczek** (kierownik projektu)
„Obliczenia struktur elektronowych wybranych nadprzewodzących układów tlenkowych rodziny $RBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ ($R = Y$ lub atom ziem rzadkich) z uwzględnieniem defektów sieci

krystalicznej”
Grant KBN 2PO3B10619, 2001.

6.5 Działalność recenzencka

Recenzje dla zagranicznych czasopism naukowych:

1. Chemical Physics Letters
2. Journal of Physics (D): Applied Physics Letters
3. Physica Status Solidi (A): Applications and Materials Science
4. Physica Status Solidi (B): Base Solid State Physics
5. Superconductor Science and Technology
6. Materials Science-Poland

6.6 Członkostwo w organizacjach naukowych

1. Polskie Towarzystwo Fizyczne
2. Polskie Towarzystwo Wzrostu Kryształów

6.7 Nagrody za działalność naukową

1. Nagroda zespołowa II stopnia Rektora Politechniki Gdańskiej za szczególne osiągnięcia w działalności naukowej w 1998 roku.
2. Nagroda Rektora Politechniki Gdańskiej indywidualna II stopnia za szczególne osiągnięcia w działalności naukowej w 1999 roku.
3. Nagroda Rektora Politechniki Gdańskiej zespołowa I stopnia za szczególne osiągnięcia w działalności naukowej w 2000 roku.

7 Dorobek dydaktyczny i organizacyjny

7.1 Zajęcia dydaktyczne

Wykłady

1. 1999–2014 wykłady z fizyki dla studentów Wydziału Elektrotechniki i Automatyki Politechniki Gdańskiej, Kierunek Elektrotechnika
2. 2012–2013 wykłady z fizyki dla studentów Wydziału Oceanotechniki i Okrętownictwa Politechniki Gdańskiej, Kierunek Oceanotechnika (Specjalności Okrętowe, Specjalność Inżynieria Zasobów Naturalnych, Specjalność Zarządzanie i Marketing w Gospodarce Morskiej)

Pozostałe zajęcia dydaktyczne

1991–2014 ćwiczenia rachunkowe z fizyki oraz zajęcia laboratoria dla studentów Politechniki Gdańskiej z Wydziału Elektrotechniki i Automatyki, Wydziału Inżynierii Lądowej i Środowiska, Wydziału Fizyki Technicznej i Matematyki Stosowanej oraz Wydziału Oceanotechniki i Okrętownictwa.

7.2 Nagrody dydaktyczne

Nagroda Rektora Politechniki Gdańskiej indywidualna III stopnia za wyróżniającą się działalność dydaktyczną w roku akademickim 1995/1996.

7.3 Działalność organizacyjna

1. Praca w Wydziałowej Komisji Kwalifikacyjnej (1998, 2001)
2. Funkcja przedstawiciela Wydziału Fizyki Technicznej i Matematyki Stosowanej na Radzie Wydziału Elektrotechniki i Automatyki Politechniki Gdańskiej (2005–2006)
3. Współudział w organizacji konferencji „Edukacja Techniczna” na Wydziale Elektrotechniki i Automatyki Politechniki Gdańskiej (2007).

Marek Jurek