

Instytut Fizyki UMCS
Zakład Fizyki Teoretycznej
Kierownik: prof. dr hab. Stanisław Szpikowski

Karol Izydor WYSOKIŃSKI

**Kilka uwag o teorii nadprzewodnictwa metali przejściowych
i ich nieuporządkowanych stopów**

On the theory of superconductivity of transition metals
and their disordered alloys

К теории сверхпроводимости переходных металлов
и их неупорядоченных сплавов

WSTĘP

Obserwowany w ostatnich latach [1, 2] wzrost zainteresowania mikroskopowym opisem zjawiska nadprzewodnictwa podyktowany jest wieloma względami. Mimo niewątpliwych sukcesów, a w szczególności wyjaśnienia mechanizmu zjawiska, teoria BCS [3] nie dała praktycznych wskazówek kierunku poszukiwań materiałów o pożądanych właściwościach. Jedną z najważniejszych charakterystyk nadprzewodników jest temperatura przejścia T_c w stan nadprzewodnictwa. Chodzi oczywiście o znalezienie materiałów, które charakteryzowałyby się wysoką wartością T_c . Przypomnijmy, że najwyższą wartością $T_c = 23,4$ K charakteryzuje się związek Nb_3Ge o strukturze krystalograficznej A15. Trwają poszukiwania materiałów o jeszcze wyższej T_c . Potencjalnymi kandydatami są nieuporządkowane stopy metali przejściowych, charakteryzujących się niezapelnionym pasmem typu d, ich związki międzymetaliczne, związki chemiczne niemetalu np. SN_x , materiały wielowarstwowe a nawet substancje organiczne. Szczegółowe omówienie tych zagadnień można znaleźć w książkach (!) [4, 5].

Rozwój aparatu matematycznego opisu zjawisk kolektywnych, wzrost mocy obliczeniowej komputerów, a także nagromadzone

doświadczenie owocujące coraz lepszą zgodnością wyników teoretycznych z eksperymentalnymi budzi nadzieję na stworzenie teorii zdolnej opisać nadprzewodnictwo w nowych, coraz bardziej skomplikowanych układach. Istotnymi czynnikami określającymi T_c są: struktura energetyczna elektronów, widmo drgań sieci krystalicznej oraz element macierzowy oddziaływania elektron-fonon. Znane nadprzewodniki o wysokiej wartości T_c posiadają różnego rodzaju osobliwości widma elektronowego i fononowego. Charakteryzują się one silnym oddziaływaniem (sprzężeniem) elektronów z fononami. Do ich opisu nie stosuje się teoria BCS [3]. Rzecz w tym, że przyciągające oddziaływanie między elektronami tworzącymi parę Coopera a wynikające z wymiany pomiędzy nimi fononu jest silnie zależne od czasu. W określonej chwili jeden z elektronów zaburza sieć krystaliczną, np. emitując fonon, zaburzenie to rozprzestrzenia się w kryształ i po pewnym czasie modyfikuje stan drugiego z elektronów pary. Elektrony te mogą więc być dość odległe i dzięki temu ich kulombowskie odpychanie będzie słabe. Efektywne oddziaływanie jest przyciągające i elektrony pary tworzą układ stabilny. W teorii BCS zaniedbuje się efekty opóźnienia w oddziaływaniu elektronów z fononami lub, innymi słowy, zaniedbuje się procesy nieelastycznego rozpraszania elektron - fonon, opisując je za pomocą średniego pola Hartree - Focka - Bogolubowa [6]. Poprawną teorię nadprzewodników z silnym sprzężeniem sformułował Eliashberg [7]. Podstawowe równania tej teorii na tzw. parametr szczeliny energetycznej $\Delta(\omega)$ nazywane są równaniami Eliashberga. Szczegółową dyskusję i metody rozwiązywania tych równań można znaleźć w pracach [1, 4, 5, 9].

Opis nadprzewodnictwa w nieuporządkowanych stopach metali przejściowych napotyka znaczne trudności. Istnienie nieuporządkowania polegającego na losowym rozmieszczeniu w przestrzeni różnego rodzaju atomów (centrów rozpraszania) powoduje dodatkowe, losowe rozpraszanie elektronów. Dlatego wydawać by się mogło, że nadprzewodnictwo nie powinno występować w stopach i innych układach nieuporządkowanych, na przykład w ciałach amorficznych. Tak jednak nie jest. Eksperyment pokazuje, że bardzo często nieuporządkowany stop posiada wyższą temperaturę przejścia w stan nadprzewodzący niż każdy ze składników. Oznacza to, że poprawny opis wpływu nieporządku na nadprzewodnictwo wymaga znacznej ostrożności. Faktem jest, że silne rozpraszanie elektronów na domieszkach, między

którymi średnia odległość jest w stopach rzędu stałej sieci, znacznie mniejsza długość koherencji, czyli po prostu rozmiar pary Coopera. W granicznym przypadku oba elektrony pary Coopera znajdują się w otoczeniu tego samego atomu. W języku metody ciasnego wiązania mówimy, że oba elektrony pary znajdują się w tym samym węźle sieci. Prąd nadprzewodzący w takich układach będzie polegał na przeskokach obu skolektywizowanych elektronów z pewnego węzła sieci do innego. Korelacja w ruchu obu elektronów jest możliwa, podobnie jak w kryształach, dzięki ich oddziaływaniu poprzez wymianę fononu. Zauważmy, że teraz zaburzenie sieci krystalicznej spowodowane przez jeden z elektronów rozprzestrzenia się i zmienia stan drugiego elektronu znajdującego się w niedalekiej odległości. Wynika stąd konieczność dokładnego rozważenia przestrzennych charakterystyk układu elektron-drganie sieci-drugi elektron. Należy więc zjawisko nadprzewodnictwa w stopie opisywać w reprezentacji położeniowej, wyprowadzając najpierw równania Eliashberga dla określonej konfiguracji atomów w stopie a następnie uśredniając po wszystkich konfiguracjach atomów. Takie podejście zastosowano w pracach [12, 13].

NADPRZEWODNIKI Z SILNYM SPRZĘŻENIEM

Istnieje także inny powód opisu nadprzewodnictwa w reprezentacji położeniowej. Otóż w metalach przejściowych występują dwa rodzaje elektronów. Jedne - prawie swobodne elektrony s i drugie - silnie związane z jonami elektrony d. Gęstości ładunków elektronów d są zlokalizowane w małym obszarze przestrzeni wokół danego jonu. Wykazują więc one własności "atomowe". Okazuje się, że w metalach przejściowych pary Coopera utworzone z elektronów typu d są w głównej mierze nośnikami prądu nadprzewodzącego. Reprezentacja położeniowa uwzględnia w pewnej mierze atomowy charakter elektronów odpowiedzialnych za nadprzewodnictwo metali przejściowych.

Atomowy charakter elektronów d jest podstawą modelu BLF [8] oddziaływania elektron-jon. W modelu tym zakłada się, iż elektron w drgającej sieci opisany jest hamiltonianem Hubbarda [8], w którym uwzględnia się aktualne położenia jonów w sieci. Elementy macierzo-we obliczane są w bazie funkcji atomowych sztywno związanych

z poruszającymi się jonami (rigid ion approximation). Założenie to oznacza, że zaniedbujemy deformacje funkcji falowej elektronów przy przemieszczaniu się jonu z węzła $\vec{R}_j$ do aktualnego położenia $\vec{R}_j + \vec{u}_j$. Całka przekrycia t_{ij} obliczona dla sieci zdeformowanej

$$t_{ij}^{\text{def}} \equiv \int \varphi^*(\vec{r}) V(\vec{r}) \varphi(\vec{r} + \vec{R}_i - \vec{R}_j + \vec{u}_i - \vec{u}_j) d\vec{r} = t_{ij}^{\text{def}}(\vec{R}_i - \vec{R}_j + \vec{u}_i - \vec{u}_j), \quad (1)$$

zależy od względnego wychylenia $\vec{u}_i - \vec{u}_j$ jonów z położenia równowagi.

Zakładając, że φ zależy od odległości jak e^{-qr} , możemy t_{ij}^{def} rozwinąć w szereg Taylora względem małych wychyleń. Człon proporcjonalny do $\vec{u}_i - \vec{u}_j$ odpowiedzialny jest za oddziaływanie elektronów z siecią [8]. Operator oddziaływania można więc zapisać w postaci

$$H_{ei} = \sum_{j \neq i} q t_{ij} \frac{\vec{R}_i - \vec{R}_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} (\vec{u}_i - \vec{u}_j) a_i^\dagger a_j \quad (2)$$

Zaletą modelu BLF jest łatwość obliczania elementu macierzowego [9], który jednocześnie uwzględnia atomowe (parametr Slatera q) i pasmowe (całki t_{ij}) charakterystyki d-elektronów w metalach. Model (2) został ostatnio uogólniony na nieuporządkowane stopy metali w pracy [10], gdzie podano argumenty za zastąpieniem członu q w wyrażeniu (2) członem $(q^i + q^j)/2$. Tu i, j oznaczają rodzaj atomów w węzłach i, j sieci. W pracy [10] obliczono widmo elektronów i fononów w stopie opisanym takim hamiltonianem, natomiast w pracach [11, 12, 13] wykorzystano go do opisu nadprzewodnictwa. Ważnym problemem do rozstrzygnięcia jest kwestia, jakie parametry stopu opisują temperaturę przejścia T_c i jaka jest jej zależność od koncentracji x .

Temperatura przejścia stopu wyraża się znanym wzorem [14] McMillana

$$T_c = \frac{\Theta_D}{145} \exp \left\{ - \frac{1.04(1 + \lambda)}{\lambda - \mu^*(1 + 0.62 \lambda)} \right\} \quad (3)$$

Parametr oddziaływania λ i kulombowski pseudopotencjał μ^* są dla stopu zdefiniowane wzorami [12, 13]

$$\lambda = t^2 \left\{ x N_A(0) \tilde{D}_A \left[x q_A^2 N_A(0) + \frac{1}{4} y (q_A + q_B)^2 N_B(0) \right] + \right. \\ \left. + y N_B(0) \tilde{D}_B \left[y q_B^2 N_B(0) + \frac{1}{4} x (q_A + q_B)^2 N_A(0) \right] \right\} / N(0), \quad (4)$$

$$\mu^* = \frac{\mu}{1 + \mu \ln \frac{W_d}{\theta_D}} ; \quad \mu = (x U_A N_A^2(0) + y U_B N_B^2(0)) / N(0) \quad (5)$$

W powyższych wyrażeniach θ_D oznacza temperaturę Debye'a stopu, $W_d = 12t$ - szerokość pasma d w stopie, zaś $U_{A(B)}$ - parametr opisujący kulombowskie korelacje w modelu Hubbarda. $N_A(0)$, $N_B(0)$ są uśrednionymi warunkowo, a $N(0)$ uśrednioną gęstością stanów energetycznych elektronów na poziomie Fermiego w stopie.

$$\tilde{D}_{A(B)} = - \frac{2}{\pi} \int \frac{J_m D_{A(B)}(\omega + i\epsilon)}{\omega} d\omega \quad (6)$$

$D_{A(B)}$ jest warunkowo uśrednioną funkcją Greena fononów w stopie.

Można więc stwierdzić, że temperatura przejścia jest określana poprzez pewne średnie charakteryzujące widmo elektronów i fononów w stopie obliczone dla stanu normalnego.

Podsumujmy te rozważania krótkim przeglądem opublikowanych na ten temat prac. Obok cytowanych już prac [11-13] jedynymi znanymi autorowi pracami, w których rozważa się teorię nadprzewodzących stopów z silnym sprzężeniem są prace [15, 16]. W pracy [16] użyto jednak swobodnoelektronowego hamiltonianu Froehlich'a do opisu oddziaływania elektronów z fononami i zaniedbano wpływ nieporządku na funkcję Greena fononów. W świetle powyższych wzorów jest to znacznym uproszczeniem, pomijając nawet problem stosowności opisu oddziaływania w metalach przejściowych za pomocą modelu swobodnych elektronów. Uśrednienie konfiguracyjne dokonane w pracy [16], podobnie zresztą jak i w pracy [15] bazuje na fenomenologicznym związku pomiędzy normalną i anomalną częścią operatora masowego.

Istnieje cały szereg prac (por. literaturę cytowaną w [12, 13]) poświęconych teorii nadprzewodnictwa w stopach ze słabym sprzężeniem. Oddziaływanie elektronów z fononami uwzględnia się w tym podejściu w drugim rzędzie rachunku zaburzeń. Prace te są w istocie uogólnieniem teorii BCS na przypadek stopów. Nie będziemy ich tutaj omawiać bardziej szczegółowo.

MODEL DWUPASMOWY NADPRZEWODZĄCEGO METALU

Obserwowane własności metali przejściowych często odbiegają od przewidywań teoretycznych. Jednym z takich efektów jest skok elektronowego ciepła właściwego oraz tzw. druga szczelina energetyczna.

Do wyjaśnienia tych faktów zaproponowano dwupasmowy model metalu [17]. W modelu tym rozważa się elektrony s i d oddziałujące ze sobą i z fononami, dzięki czemu w układzie mogą powstawać pary Coopera typu ss , sd , dd .

W ostatnich latach niezwykłym zainteresowaniem cieszą się związki i stopy, w których przynajmniej jeden składnik jest metalem posiadającym niezapełnioną powłokę $4f$, położoną w pobliżu poziomu Fermiego. Klasycznym przykładem omawianej grupy materiałów, zwanej w literaturze układami o mieszanej walencyjności (mixed valence systems), jest SmS . Sądzi się, że różne interesujące własności [18] tej grupy materiałów są uwarunkowane istnieniem bardzo wąskiego (rzędu 0.1 eV , lub mniej) pasma $4f$ w bezpośredniej bliskości (0.05 eV) poziomu Fermiego. Do opisu teoretycznego wielu własności tych materiałów stosuje się model dwupasmowy. Wydaje się że ich własności w stanie nadprzewodzącym [2] mogą znaleźć swoje wyjaśnienie na gruncie modelu dwupasmowego. Dotychczasowe teorie nadprzewodnictwa w modelu dwupasmowym (por. [19]) są bezpośrednim uogólnieniem teorii BCS. Ich stosowalność ograniczona jest, podobnie jak i teorii BCS, do nadprzewodników ze słabym sprzężeniem. Celem przygotowywanej pracy [20] jest wyprowadzenie równań opisujących nadprzewodniki z silnym sprzężeniem w modelu dwupasmowym. Jest to więc uogólnienie teorii Eliashberga na przypadek dwupasmowy $s-d$ lub $d-f$.

Wybierając hamiltonian oddziaływania elektronów z siecią w postaci

$$H_{e-i} = \sum_{i,j} \sum_{\alpha} \sum_{\nu, \nu'} T_{\alpha ij}^{\nu \nu'} (u_i^{\alpha} - u_j^{\alpha}) a_{\nu i \uparrow}^{\dagger} a_{\nu j \uparrow} \quad (7)$$

w którym ν, ν' przyjmują wartości s i d (względnie d i f), zapiszemy linearyzowane równania Eliashberga na parametry szczeliny energetycznej (parametry porządku) w postaci

$$\Delta_{ii'}^{vv'}(\omega) = \frac{1}{2} V_{ii'}^{vv'} \int d\omega_2 (1 - \tanh \frac{\beta \omega_2}{2}) (-\frac{1}{\beta}) J_m F_{ii'}^{vv'}(\omega_2 + i\varepsilon) -$$

$$- \frac{1}{2\pi^2} \int d\omega_1 \int d\omega_2 \frac{\coth \frac{\beta \omega_1}{2} + \tanh \frac{\beta \omega_2}{2}}{\omega - \omega_1 - \omega_2} \sum_{jj''} \sum_{\alpha\beta} \sum_{\mu\mu'} x$$

$$\times T_{\alpha\beta}^{vv'} J_m \ll u_i^\alpha - u_j^\alpha | u_{j''}^\beta - u_{i'}^\beta \gg_{\omega_1 + i\varepsilon} J_m F_{jj''}^{\mu\mu'}(\omega_2 + i\varepsilon) T_{\beta\alpha}^{\mu'\nu'}$$
(8)

$$F_{jj''}^{\mu\mu'}(\omega) = - \sum_{mn} \sum_{\mu_1\mu_2} G_{jm}^{\mu\mu_1}(\omega) \Delta_{mn}^{\mu_1\mu_2}(\omega) G_{nj''}^{\mu_2\mu'}(-\omega)$$
(9)

W powyższych wzorach $\beta = \frac{1}{kT}$; $\ll u_i^\alpha | u_j^\beta \gg_\omega$ oznacza fononową, natomiast $G_{jm}^{\mu\mu'}(\omega)$ elektronową funkcję Greena. Układ równań (8) i (9) uzupełniony wyrażeniami na funkcje Greena posiada niezerowe rozwiązanie na parametry porządku Δ^{ss} , $\Delta^{sd} = \Delta^{ds}$ i Δ^{dd} w obszarze nadprzewodnictwa tzn. dla $T < T_c$. Temperatura przejścia w stan nadprzewodnictwa jest tu określana jako temperatura w której pojawia się (lub zanika) nietrywialne rozwiązanie równań (8) i (9).

Na zakończenie podkreślam duże możliwości aparatu rachunkowego i, sędzę, pojęciowego stosowanego w pracach [11-13], [20], pozwalającego w sposób systematyczny i jednolity wyprowadzać równania Eliashberga zarówno dla metali, jak i dla stopów. Koniecznego w tym ostatnim przypadku uśrednienia równań po konfiguracjach można dokonać w ramach przybliżenia potencjału koherentnego (por. 13).

PISMIENNICTWO

1. Allen B. P., Mitrović B.: Sol. State Phys. 37,1 (1982).
2. Buckel W., Weber W. ed.: Superconductivity in d- and f-Band Metals, Karlsruhe 1982.
3. Bardeen J., Cooper L. N., Schrieffer J. R.: Phys. Rev. 108, 1175 (1957).
4. Ginzburg V. L., Kirzhnits D. A.: Problemy vysokotemperaturnoj swierchprowodimosti, Nauka, Moskwa 1977.

5. V o n s o v s k i j S. V., I z j u m o v Iu. A.,
K u r m a j e v E. Z.: Swierchprowadimost' pierechodnych
miałow ich spławow i sojedinienij, Nauka, Moskwa 1977.
6. B o g o l u b o w N. N.: Usp. Fiz. Nauk, 67, 549 (1959).
7. E l i a s h b e r g G. M.: Zh. Eksp. Tear. Fiz., 38, 966 (1960).
8. B a r i s i ć S., L a b b e J., F r i e d e l J.:
Phys. Rev. Lett., 25, 918 (1970).
9. B u t l e r W. H.: Treatise on Materials Science and
Technology, vol. 21, ed. F. Y. Fradin, Academic, New York
1981, p. 165.
10. W y s o k i n s k i K. I., K u z e m s k y A. L.:
Comm. JINR E-17-81-614, Dubna phys. stat. sol. (b) 113, 409
(1982).
11. W y s o k i n s k i K. I., K u z e m s k y A. L.,
P l a k i d a N. M. w: [2] s. 363.
12. W y s o k i n s k i K. I., K u z e m s k y A. L.:
Comm. JINR E-17-82-649, Dubna 1982.
13. W y s o k i n s k i K. I., K u z e m s k y A. L.:
J. Low Temp. Phys. 52-81 (1983).
14. M c M i l l a n W. L.; Phys. Rev. 167, 331 (1968).
15. K e r k e r G., B e n n e m a n n K. H.: Sol. State
Comm., 15, 29 (1974).
16. L u s t f e l d H.: Z. Phys. 271, 229 (1974).
17. S u h l H., M a t t h i a s B. T., W a l k e r L. R.:
Phys. Rev. Lett, 3, 552 (1959).
18. P a r k s R. D., ed.: Valence Instabilities and Related
Narrow-Band Phenomena, Plenum Pres, 1977.
19. T a n g I. M.: Phys. Rev. B2, 129 (1970).
20. W y s o k i n s k i K. I.: w przygotowaniu.

SUMMARY

A short discussion of the theory of strong coupling superconductivity in metals and in their disordered alloys is given. The model to be used for the description of such systems should describe the strong electron-ion interaction in a correct way. The main points are the retardation effects of the electron-phonon interaction and very short coherence length in disordered alloys. The proposed theory gives the strong concentration dependence of superconducting transition temperature. We propose the extension of the existing two-band theories to the case of strong coupling superconductors. The linearised Eliashberg equations for the order parameters in the two-band model have also been presented.

РЕЗЮМЕ

В работе использовано обобщенную для случая сплавов модель БЛФ электрон - ионного взаимодействия. Проведены выражения для температуры сверхпроводящего перехода и эффективного параметра электрон - ионного взаимодействия, которые выражаются через микроскопические параметры сплава. Получено уравнения для сверхпроводников сильной связи в двухзонной модели металла.

Złożono w Redakcji 18.04.83 roku

