

X SUPRALEDNING OCH MAGNETISM

Vi har flera gånger lagt märke till att de magnetiska övergångsmetallerna ej blir supraledande. De magnetiska och supraledande växelverkingarna är konkurrerande. I en magnetisk metall finns en lokal korrelation mellan ledningselektroner och magnetiska moment lokaliserade vid atomerna - en ferromagnetisk eller anti-ferromagnetisk koppling strävar att ställa elektronspinnen parallellt eller anti-parallellt med de lokaliserade momenten. Detta innebär en störning av supraledarens par, som består av elektroner med motriktadespinn - en parbrytning.

I en del metaller kunde man inte detektera supraledning förrän de kunde framställas i tillräckligt ren form. Ett sådant exempel är molybden. Små mängder av järnföreningar (som är svåra att bli av med) undertrycker supraledningen. T_c går ned med ca 100 K per at.% Fe i Mo och mindre än 100 ppm Fe behövs för att ge $T_c=0$. T_c för ren Mo är ca 0.9 K. Tillsätter vi 20% Re går T_c upp till ca 10 K. I denna matris kan vi lösa olika magnetiska föreningar och exempel på T_c -nedtryckningar ges i figur X.1.

I icke-övergångsmetaller har man ofta ringa löslighet av magnetiska föreningar. Dock kan man i vissa fall få kraftiga T_c -nedsättningar (troligen i samband med s.k. Kondoeffekt. T.ex. för Mn i Zn fås $dT_c/dc \approx -315$ K/at%; Cr i Zn - 170 K/at%; Mn i Cd - 220 K/at%. I andra fall fås mera måttliga sänkningar, t.ex. - 2 K/at.% Gd i Pb.

Magnetiska föreningar har inte förödande inverkan på supraledningen hos alla material. T.ex. ger Fe eller Co i Ti en uppgång i T_c i stället för en nedgång. För parbrytning fordras, att föreningar har ett lokaliserat moment i värden ifråga. Figur X.2 visar, att Fe ej har ett lokaliserat magnetiskt moment i Ti.

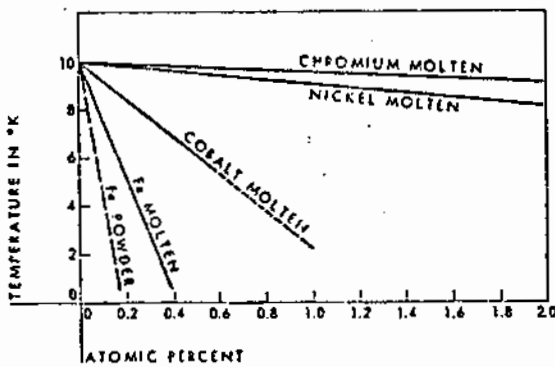


Fig. X.1 T_c hos $Mo_{0.8}Re_{0.2}$ med föroreningar av Fe, Co, Ni eller Cr.

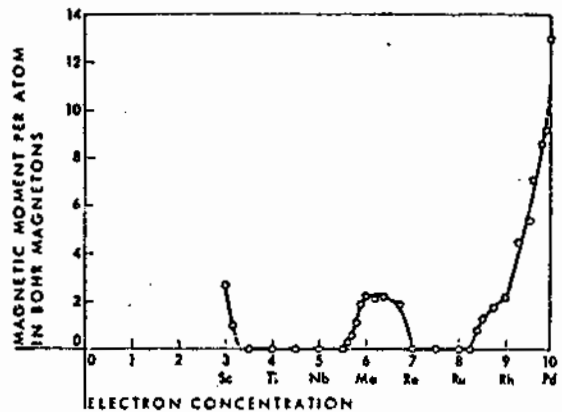


Fig. X.2 Magnetiska momenten räknas i Bohrmagnetoner hos en järnatom löst i olika grundämnen och legeringar av övergångsmetaller. För vissa värden fås inget lokaliserat moment.

Egentligen är det ej det lokaliserade momentets storlek i sig, som avgör T_c -nedtryckningen.

Det fordras ett magnetiskt moment men parbrytningen påverkas mera direkt av föroreningsens totala spinnkvanttal, S . Detta visas i figur 25 i C-L-artikeln, som ger ΔT_c vid 1 at.% av olika sällsynta jordartsmetaller lösta i lantan. (La - RE - legeringar, där RE står för "rare earth", är lämpliga att studera, då man dels har en god löslighet och dels en "lagom" nedgång av T_c .) Det är tydligt, att ΔT_c korrelerar bättre med S än med momentet.

Genom koppling mellan spinnet hos en ledningselektron och föroreningsspinet fås ett bidrag till Hamiltonoperatoren, en ytbytesväxelverkan

$$H_{ex} = - 2J \bar{S} \cdot \bar{\sigma}$$

(där parametern J är positiv för ferromagnetisk och negativ för anti-ferromagnetisk koppling; för sällsynta jordarter ersätts S med $(g_J - 1) J$). Det är detta bidrag, som bryter den tidsreversibla symmetrin hos elektronparet och ger en ändlig livstid, τ_{ex} , hos paret.

I detta kapitel betraktar vi först inverkan på supraledningen i utspädda legeringar, där de magnetiska momenten befinner sig långt från varandra och påverkas varken av externa eller interna magnetiska fält. Vi kommer att betrakta både positiva och negativa J . Gaplöshet, återgående supraledning och bundna tillstånd med energi inom gapet kommer att diskuteras. Sedan betraktar vi inverkan av system med magnetisk "long range order", med magnetiska joner inom varje enhetscell av gittret. Beträktelsen kommer att omfatta både ferro- och antiferromagneter.

X.1 Utspädda legeringar; Positiv (ferromagnetisk) växelverkan

Abrikosov och Gorkov (1961) formulerade en teori för supraledare med magnetiska föroreningar. Teorin förutsade att supraledning kan existera utan energigap, vilket vid första ögonblicket tycks vara ett märkligt resultat, då vi betonat energigapet. Vi återkommer till gaplös supraledning i nästa avsnitt.

A-G's behandling gav, att T_c/T_{co} (där T_{co} är T_c utan föroreningar) är en universell funktion av parbrytningsparametern $\alpha (= 1/\tau_{ex})$:

$$\ln(T_c/T_{co}) = \psi\left(\frac{1}{2} + \frac{\alpha}{2\pi k T_c \tau_{ex}}\right) - \psi\left(\frac{1}{2}\right)$$

där $\psi(x)$ är den s.k. di-gammafunktionen och $\alpha = 1/\tau_{ex} = \hbar^{-1} c N(o) J^2 S(S+1)$

där c är koncentrationen.

T_c blir noll vid en kritisk koncentration $c_{cr} = k T_{co} / 4 \gamma N(o) J^2 S(S+1)$ ($\ln \gamma = \text{Eulerskonst} = 0,577$)

och för låga föroreningshalter blir

$$T_c/T_{co} \approx 1 - 0.69 c/c_{cr} \text{ eller} \\ dT_c/dc \approx - (\pi^2 / 2) N(o) J^2 S(S+1)/k$$

Funktionen T_c/T_{co} visas i figur X.3, där en jämförelse också ges med experimentella värden för $(LaGd)Al_2$.

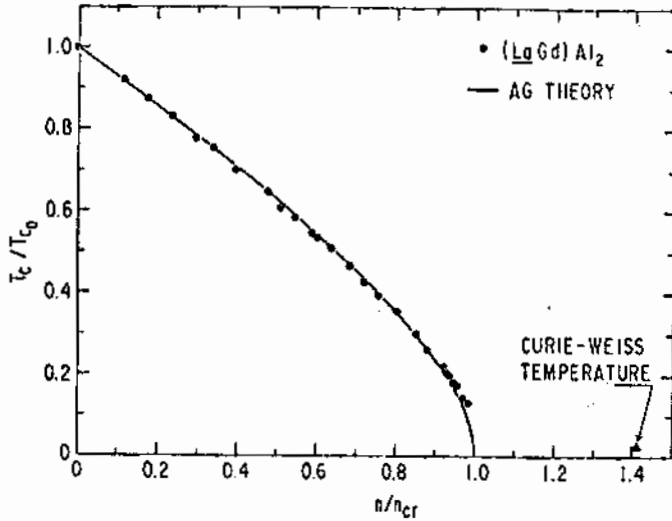


Fig. X.3 T_c/T_{c0} efter AG teorin (heldragen kurva). Punkterna ger värden för T_c hos $(LaGd) Al_2$ som funktion av Gd-halt med $T_{c0} = 3.29$ K och $n_{cr} = c_{cr} = 0.59$ at %.

X.2. Gaplös supraledning

Energibreddningen \hbar/τ_{ex} ger upphov till tillstånd i det supraledande energigapet. Tillståndstätheten för excitationer breddas, vilket visas i figur X.4. Energigapet blir noll vid en föroreningskoncentration $c = 0.91 c_{cr}$. Det existerar således ett intervall $0.91 c_{cr} < c < c_{cr}$, där supraledning existerar utan energigap. Lägg dock märke till att tillståndstätheten för energin strax ovan Fermienergin är lägre än för normala tillståndet.

Tunnelexperiment har verifierat gaplös supraledning. En jämförelse mellan nedgången i T_c och Δ ges i figur 26 i C-L.

Parbrytning och gaplöshet uppträder inte bara då paramagnetiska föroreningar löses i en supraledare. Fenomenen uppträder också i typ II supraledare i starka fält (spridning mot flödesrör) samt då en stor (men sub-kritisk) ström flyter genom supraledaren. De nämnda mekanismerna orsakas av en icke-tidsinvariant växelverkan, tidsreverserade parmedlemmar bryts. En metallisk kontakt supraledare/normal ledare bryter också par. Trots att tidsinvariansen ej bryts, så kan man i vissa fall få gaplös supraledning.

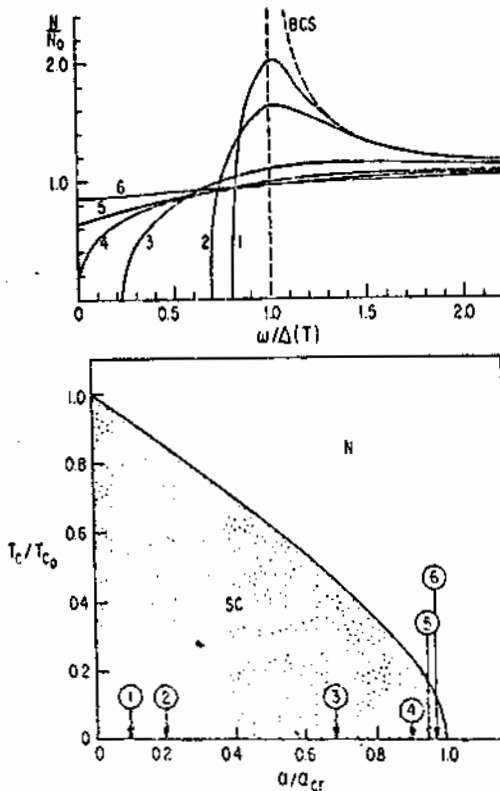


Fig. X.4 Tillståndstätheten mot normaliserad energi för olika föroreningshalter i en supraledare.

Dessa föroreningshalter ges i form av parbrytningsparametern α i den undre delen av figuren. $c/c_{cr} = \alpha/a_{cr}$.

X.3 Utspädda legeringar; negativ växelverkan

En negativ växelverkan, $J < 0$, ger upphov till en s.k. Kondoeffekt. Detta är ett fenomen, som uppträder i många metaller. Vid låg temperatur, under Kondotemperaturen, T_K , bildas ett kvasi-bundet tillstånd, där spinnets hos de paramagnetiska föroreningsatomerna kompenseras av ledningselektronernas spinn i den normala metallen. Bindningsenergin $E_K \approx kT_K$, där

$$T_K \approx T_F \exp(-1/N(0) |J|)$$

och T_F är Fermitemperaturen.

Kondoeffekten ger upphov till karakteristiska temperaturberoenden hos bl.a. susceptibiliteten, resistiviteten, specifika värmets och termoelektriska kraften. Den egenskap, som först uppmärksammades var det minimum i elektriska resistiviteten, som uppträder vid låg temperatur i många Kondosystem.

De supraledande egenskaperna påverkas starkt av Kondoeffekten. T.ex. är T_c -nedtryckningen ovanligt stor och är maximal, då $T_{co} \approx T_K$. Detta är ej oväntat, eftersom den supraledande bindningsenergin, ca kT_c , då blir av samma storleksordning som E_K . För små föroreningshalter fås ett liknande uttryck för T_c -nedtryckningen som i AG-teorin, dock ger Kondoeffekten ett temperaturberoende $c_{cr} \sim \{ \ln^2(T/T_K) + \pi^2 S(S+1) \} / \pi^2 S(S+1)$, vilket kan ses i figur 27 i C-L (vi ser också direkt från uttrycket för c_{cr} att minskningen av T_c kan förstärkas).

Temperaturberoendet hos parbrytningen ger upphov till en försvinnande (återgående) supraledning, "reentrant superconductivity", då $T_K \ll T_{co}$. För vissa föroreningshalter kommer en legering att bli supraledande vid en temperatur T_{c1} , men eftersom parbrytningen ökar vid lägre temperatur (närmare T_K) kommer provet att återgå till det normala tillståndet vid en lägre kritisk temperatur T_{c2} . (Teoretiskt skulle man kunna tänka sig, att supraledningen skulle återkomma vid $T_{c3} \ll T_K$, då momenten är kompenserade, men detta är en mycket låg temperatur och andra fenomen, som magnetisk ordning och fluktuationer kan komplicera beteendet; uppförandet är ej klarlagt.) Återgången illustreras i figur 27 i C-L.

Müller-Hartmann och Zittartz förutsade, att man även skulle finna bundna tillstånd inom energigapet p.g.a. resonansen. Det uppträder ett lokaliserat föroreningsband $N(\omega) =$

$\{ 2 \bar{c} (1-y_0^2)^{3/2} - (y-y_0)^2 \}^{1/2} / 2(1-y_0^2)^{3/2}$, där den normaliserade koncentrationen $\bar{c} = c/2\pi N(0)\Delta$, $y = eV/\Delta$ och centrumpositionen av föroreningsbandet ges av

$$1-y_0^2 \approx \pi^2 S(S+1) / \{ \ln^2(T_K/T_c) + \pi^2 S(S+1) \}$$

Tunnelmätningar av bl.a. Dumoulin stöder förekomsten av föroreningsband i Kondo-supraledare.

X.4 Utspädda legeringar med inre fält. Spinnglas.

Då föroreningshalten ökar fås växelverkan mellan föroreningsspinnen via s.k. RKKY-växelverkan - en dämpad oscillerande polarisation av spinnen hos ledningselektronerna kring en förorening. Vid låg temperatur kan denna ge upphov till magnetisk ordning, vilken kan påverka supraledningsegenskaperna. Inre fält kan hjälpa till att bryta par. Det finns dock olika sorters magnetisk ordning.

I s.k. spinnglas finns en lokal ordning av föroreningsspinnen inom "clusters", men sett över stora avstånd är spinnen stokastiskt oordnade. Det är oklart, huruvida frysningen av föroreningsspin till ett spinnglas påverkar supraledning eller ej. Å ena sidan kan man argumentera, att frusna spinn ej skulle växelverka med ledningselektronernas spinn och således ej ge parbrytning.

A andra sidan är det lätt att skapa kollektiva excitationer och snarlika tillstånd och dessutom kan man lokalt få en ökning av det inre fältet.

X.5. Pauli-begränsning av kritiska fältet.

Vi har tidigare argumenterat, att det kritiska fältet i en legering är H_{c2} , vilket förutom växelverkans styrka (t.ex. manifesterat av Δ) bestäms av fria medeväglängden (kan ge $\kappa \gg 1/\sqrt{2}$). Men i starka fält finns det ytterligare en kritisk fältstyrka att ta hänsyn till, det s.k. Pauli paramagnetiskt begränsade fältet. Det finns en Zeeman-växelverkan mellan det magnetiska fältet och ledningselektronernas magnetiska moment (spinn):

$$-\mu \cdot H = -g\mu_B (\sigma \cdot H)$$

Upplinjeringen längs fältet ger parbrytning och vid ett kritiskt fält H_p försvinner supraledningen. I supraledare med höga H_{c2} kan H_p vara mindre än H_{c2} . För en BCS-supraledare blir den s.k. Clogston-gränsen:

$$H_{p0} = \sqrt{2} \Delta (T=0) / g\mu_B \approx 1.84 T_c \text{ [Tesla]}$$

Kritiska fältets temperaturberoende skisseras i figur X.5.

I princip finns det flera sätt att komma runt det paramagnetiskt begränsade fältet, vilka har samband med problemkomplexet supraledning/magnetism, varför de behandlas här.

Det första sättet att öka H_p är att öka det paramagnetiska bidraget till spinnsusceptibiliteten hos ledningselektronerna i det supraledande tillståndet. BCS-teorin beaktade fallet $\chi_s = 0$. En spinn - ban - (eller utbytes-) spridning ger en begränsning i livstiden ($\tau_{s0} < \infty$) vilket ger ett ändligt värde på χ_s och en ökning av H_p ($H_p = \{N(0)/(\chi_n - \chi_s)\}^{1/2} \Delta$).

Ett andra sätt är att kompensera det yttre fältet H_a via ett negativt utbytesfält (Jaccarino-Peter - effekt). En RE-jon med spinn S kan växelverka anti-ferromagnetiskt med ledningselektroner ($J < 0$) och ge utbytesfältet $(2J/g\mu_B)S$, som motverkar det yttre fältet. Kompensationen ökar med minskande temperatur, eftersom spinnpolarisationen är proportionellt mot en Brillouin funktion av $\mu H/kT$. En skiss av ökningen av H_{c2} ges i figur X.6.

Ett tredje sätt att höja H_p föreslogs av Anderson och Suhl. Ett oscillerande magnetiskt tillstånd skulle ge upphov till en domänbildning med en väglängd av typiskt 50Å. Detta "krypto-ferromagnetiska" tillstånd skulle ge ett vägtalsberoende bidrag till χ_s , som skulle ge ett ökat H_p . Vi återkommer till en oscillerande magnetism i nästa avsnitt.

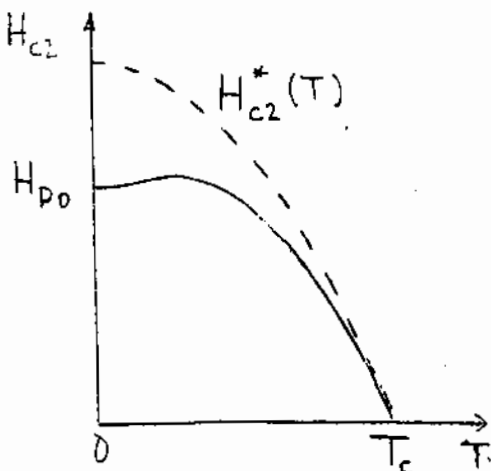


Fig. X.5 Schematisk bild av över kritiska fältet, H_{c2} , mot temperatur. Streckade kurvan är H_{c2} om det skulle bestämmas enbart av skärmströmmar. Den heldragna kurvan tar hänsyn också till Pauli-begränsningen, då $H_p < H_{c2}(0)$.

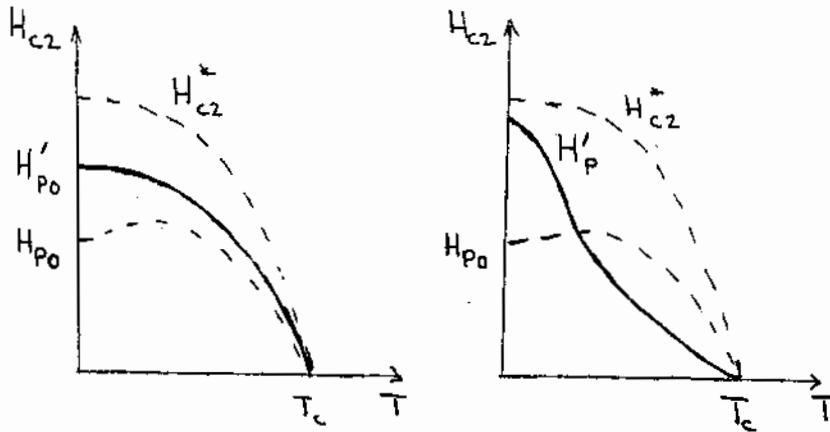


Fig. X.6. Skiss av ökning av H_{c2} orsakad av (a) spinn-ban-koppling och (b) kompensering genom anti-ferromagnetisk utbytesväxelverkan.

Betraktar man högfältssupraledarna Nb_3Sn och V_3Si , så finner man ett H_{c2} större än vad man skulle vänta sig från H_P beräknad m h a BCS-teorin. Detta kan förklaras när man tar hänsyn till stark koppling. Denna ger upphov till en renormalisering, och man måste multiplicera H_P^{BCS} med en faktor $(1 + \lambda_{el-ph})$. En liknande analys för V_3Ga ger då ett alltför högt H_P -värde. I detta fall måste man även ta hänsyn till kritiska spinnfluktuationer. Dessa ger ett bidrag λ_{spinn} , som är negativt. Kritiska spinnfluktuationer ger också en nedtryckning av kritiska temperaturer. Vi måste lämna ämnet, men konstaterar, att det är av betydelse för många övergångsmetaller).

X.6 Magnetiskt ordnade strukturer - ferromagnetism contra supraledning

En mycket intressant fråga är huruvida supraledning och ferromagnetism kan existera samtidigt eller ej. Vi har redan betraktat utspädda system med ferromagnetiska föroreningar och konstaterat, att man får magnetisk ordning vid höga halter. De första mätningarna indikerade, att man ej kunde få ferromagnetism och supraledning samtidigt. Men legeringarna var fortfarande utspädda, ordningen komplicerad och vidare ställde metallurgiska effekter ofta till problem.

De senaste åren har man lyckats syntetisera supraledare där det är möjligt att placera en magnetisk atom (sällsynt jordartsmetall) i varje enhetscell av det komplicerade gittret. Dessa ger magnetisk ordning med gittersymmetri. Beroende på magnetisk atom kan metallen bli ferro- eller anti-ferromagnetisk.

Figur X.7 ger två exempel på sådana strukturer. Supraledande Chevrel-faser baseras på kubiska enheter av Mo_6S_8 (eller Mo_6Se_8) med relativt lokaliserade elektroner. Mellan dessa kuber kan man sätta in olika atomer (RE i figuren). (Vi har tidigare kommit i kontakt med denna struktur. Med Pb som mellanatom har den hittills högsta H_{c2} uppmätts. Andra Chevrel-faser har också höga H_{c2} .) En annan intressant struktur är $RE Rh_4B_4$, som visas i högra delen av figur X.7.

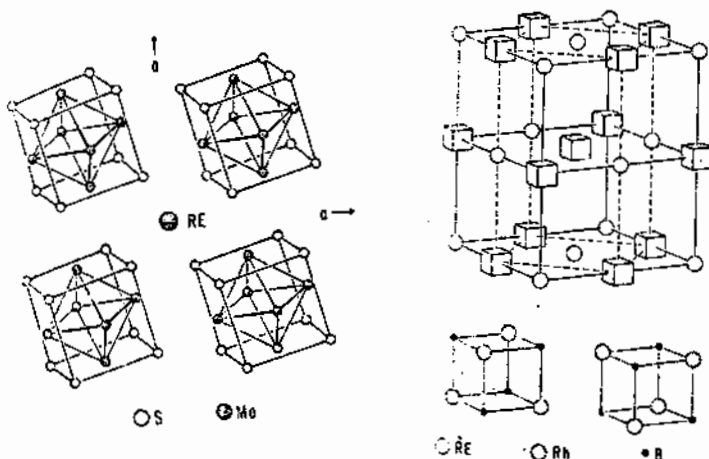


Fig. X.7 Vänstra delen ger kristallstrukturen hos $REMo_6S_8$. Tvårhombohedriska axlar indikeras i figuren - en tredje pekar rätt ut. 8 Mo_6S_8 enheter omgiver varje RE-jon. Högra delen ger tetragonala enhetscellen hos $RE Rh_4B_4$, där Rh_4B_4 -klustren utmärkts med kuber.

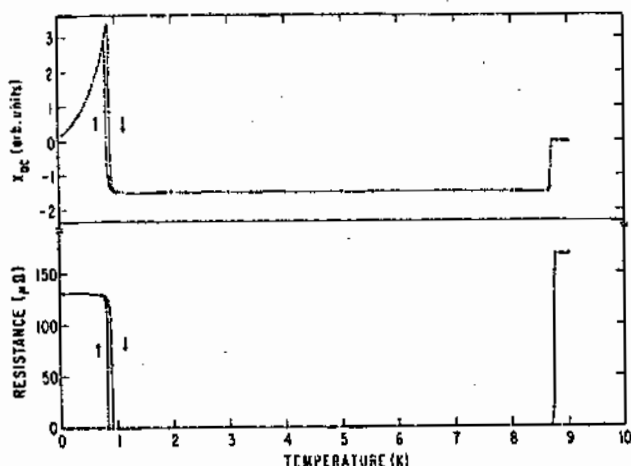


Fig. X.8 Växelsströms-susceptibiliteten och elektriska resistansen mot temperatur för ett ErRh_4B_4 -prov. Supraledningen försvinner då ferromagnetism utbildas.

Parametern för utbytesväxelverkan, J , i dessa föreningar är av storleksordningen 0.01 eV. Detta är en storleksordning lägre än vad som är fallet för de flesta binära RE-legeringarna. Detta innebär, att den magnetiska ordningstemperaturen blir låg, av samma storleksordning som T_C för föreningarna ifråga. I de flesta av föreningarna uppträder anti-ferromagnetisk ordning, vilken kan existera samtidigt med supraledning, vilket vi återkommer till i nästa avsnitt. I en del av föreningarna fås emellertid ferromagnetisk ordning, och i minst två fall (HoMo_6S_8 och ErRh_4B_4) har en supraledning, som uppträtt under T_{C1} , utsläcks då provet kylts ytterligare till $T \approx T_M$, den temperatur, då den magnetiska ordningen kommer till stånd. Ett exempel på denna återgående supraledning ges i figur X.8. För ett prov med ordnad (koncentrerad) ferromagnetism försvinner således (åtminstone vad man nu vet) supraledning.

Småvinkelspridning vid neutroindiffraction har visat, att strax ovanför T_M , medan supraledningen fortfarande består, uppträder i ErRh_4B_4 en sinusformig modulering av magnetisering, vilken har en våglängd av ca 100Å. Den spiralvridna magnetiseringen ökar i modulation, men försvinner abrupt vid T_{C2} , då provet blir normalt. Tillståndet liknar det hos s.k. "kryptomagnetism". Det har också föreslagits, att tillståndet ovan T_{C2} är ett spontant bildat flödesgitter. Ev. har man en kombination av spiral-magnetiskt och spontant flödes-tillstånd. Även för HoMo_6S_8 har liknande resultat rapporterats.

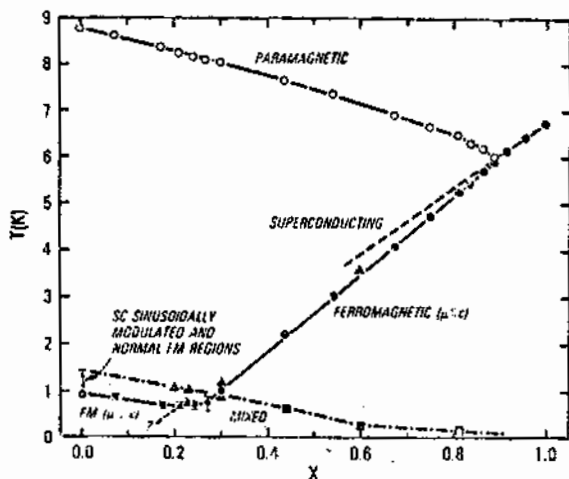


Fig. X.9. Fasdiagram för $\text{Er}_{1-x}\text{Ho}_x\text{Rh}_4\text{B}_4$. Ordningstemperaturerna har bestämts m h a växelsströmsusceptibilitet och neutroindiffraction.

Genom att byta ut en del av RE-atomerna (t.ex. ersätta Er med Ho i $Er_{1-x}Ho_xRh_4B_4$) kan man ändra T_M och påverka supraledningen. Ett fasdiagram, som visar de supraledande och magnetiska ordningstemperaturerna som funktion av sammansättning ges i figur X.9. Det ferromagnetiska tillståndet med magnetisering parallell med den tetragonala c-axeln i Rh_4B_4 , som uppträder för Er-rika legeringar, går över till ett med magnetiseringen vinkelrätt mot c-axeln för de Ho-rika sammansättningarna.

Ett blandat tillstånd mellan dessa magnetiseringsriktningarna uppträder vid låg temperatur över ett stort legeringsintervall. Den modulerade magnetismen uppträder strax ovan T_C för Er-rika föreningar.

X.7. Anti-ferromagnetiska supraledare

Supraledning och anti-ferromagnetism uppträder samtidigt i många föreningar, t.ex. $REMo_6S_8$ (RE=Gd, Tb, Dy och Er), $REMo_6Se_8$ (RE=Gd, Tb och Er) och $RERh_4B_4$ (RE=Nd, Sm och Tm). Ett anti-ferromagnetiskt prov kan gå supraledande då det kyls ($T_C < T_M$ och vice versa kan en supraledare bli anti-ferromagnetisk, då $T_M < T_C$).

Ett exempel på ett fasdiagram, där man går över från ett ferromagnetiskt till ett anti-ferromagnetiskt ordnat tillstånd genom att byta ut en del av Rh i $HoRh_4B_4$ mot Ir, ges i figur X.10.

Ferromagnetismen tar effektivt död på T_C medan anti-ferromagnetism och supraledning kan samsas i samma prov. (Vid $x = 0.3$ tycks det T_C uppträda två typer av anti-ferromagnetisk ordning, men det är för tidigt att säkert uttala sig om detta fenomen).

Supraledning har nyligen observerats i andra ovanliga system med magnetiska växelverknningar. Ett exempel är $CeCu_2Si_2$, där det uppträder ett slags "Kondo-gitter" och paren byggs upp av supertunga fermioner (ca 200 gånger högre massa än fria elektronmassan, $T_F \approx 500K$). Det finns, och kommer att finnas, fler exempel, vilka vi ej kan gå in på i detta kapitel.

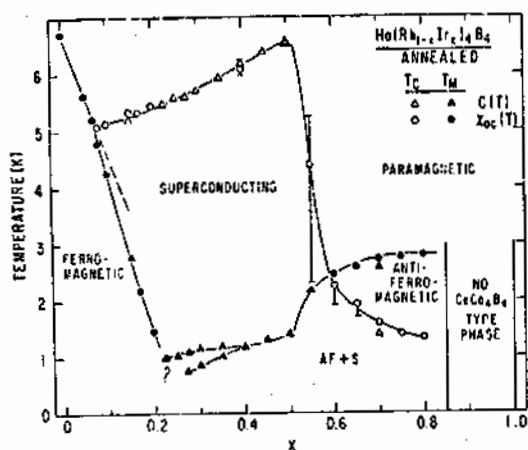


Fig. X.10 Fasdiagram vid låg temperatur för $Ho(Rh_{1-x}Ir_x)_4B_4$. Punkterna har bestämt medelst mätningar av värmekapacitetens och susceptibilitetens temperaturberoenden.