

## IX. SYSTEMATIK HOS $T_C$ I PERIODISKA SYSTEMET

Den supraledande övergångstemperaturens storlek är naturligtvis av avgörande betydelse för olika tillämpningar. Således är det ej förvånande att man söker systematiska variationer av  $T_C$  med olika parametrar för att söka spåra de som har störst inverkan. Det periodiska systemet har visat sig vara en god utgångspunkt och en hel del av resonemanget i detta avsnitt är centrerat kring variationen av  $T_C$  med antalet elektroner per atom. Eftersom övergångsmetallerna skiljer sig i många avseenden från icke-övergångsmetallerna behandlar vi dem var för sig. I de förra har man en relativt hög tillståndstäthet vid  $E_F, N(0)$ , orsakad till stor del av d-elektroner, medan i de senare ledningsbandet utgörs av s- och p-elektroner.

Enligt BCS-teorin är  $T_C \approx \theta_D \exp(-1/N(0)V)$ . Om  $V$  vore oberoende av  $N(0)$  och ungefärligt konstant (vilket den ej är!) skulle  $T_C$  vara starkt beroende av  $N(0)$  dvs av elektronstrukturen. Vi återkommer till den verkliga variationen. Först bör vi dock relatera modifieringen av BCS-teorin (som gäller för svag koppling) när man tar hänsyn till en stark elektron-fonon-koppling. Då fås

$$kT_C = \hbar\omega_c \exp \left\{ \frac{-(1+\lambda)}{\lambda - \mu^* - \langle \omega \rangle / \omega_c} \right\} \lambda \mu^*$$

där  $\omega_c$  = högsta fononfrekvensen (Debye-frekvensen i den modellen),  $\mu^*$  den skärmade Coulombväxelverkan multiplicerad med  $N(0)$  ( $\mu^* = N(0)V_c / \{1 + N(0)V_c \ln(E_F/\hbar\omega_c)\}$ ),  $\langle \omega \rangle$  den genomsnittliga fononfrekvensen,

$$\lambda = 2 \int d\omega \alpha^2(\omega) F(\omega) / \omega = N(0) \langle J^2 \rangle / M \langle \omega^2 \rangle$$

$\alpha^2(\omega)$  är den energiberoende elektron-fonon-växelverkan,  $F(\omega)$  är tillståndstätheten för fononer.

McMillan ansatte ett fononspektrum liknande det för Nb (vilket inte är alltför dålig approximation för många av de Nb-baserade supraledarna med höga  $T_C$ ). Han fick:

$$T_C \approx (\theta_D / 1.45) \exp\{-1.04(1+\lambda) / (\lambda - \mu^*(1+0.62\lambda))\}$$

Enligt McMillan skulle vidare produkten av tillståndstätheten vid  $E_F$  och genomsnittliga värdet av elektron-fonon-matriselementet  $J^2$  vara ungefärligt konstant, varför  $\lambda \approx \text{konst} / M \langle \omega^2 \rangle$ . Detta skulle således innebära att  $\lambda$  är en invers funktion av atommassan,  $M$ , och genomsnittliga kvadrat-fononfrekvensen.  $T_C$  skulle således främst bestämmas av fonospektret (som kanske i sin tur bestämmas av elektronstrukturen). Lågfrekventa fononer ("soft phonons") skulle ge en hög  $T_C$ . Vi kan söka maximum av  $T_C$  som funktion av  $\lambda$  (eller genomsnittliga fononfrekvensen) och finner då ett brett maximum för  $\lambda \approx 2$ . I de flesta supraledare är  $\lambda$  ( $\lambda = m_{el-ph}^* / m - 1$ ) avsevärt mindre än 2, varför  $T_C$  ökar om  $\lambda$  ökar, dvs med lägre fononfrekvenser. Ett exempel på detta är oordnade filmer, där  $T_C$  ofta går upp med ökande oordning såvida  $\lambda$  redan ej är stor (vilket den är t ex för Pb. Det bör även påpekas i detta sammanhang att bandstrukturen kan påverkas avsevärt av oordning, t ex i Bi där den kristallina halvmetallen blir en amorf, god metall.)

Om McMillans extremvärde för  $T_C$  är riktigt, så har vi nått rätt nära maximala  $T_C$ -värdena för flera av de strukturfamiljer, som ger höga  $T_C$ . Låga fononfrekvenser medför gitterinstabiliteter, varför strukturomvandlingar kan förhindra oss nå maximal  $T_C$  i en viss struktur.

Som vi strax skall diskutera, så beror  $T_C$  i stor utsträckning på elektronstrukturen, även om McMillans formel skulle förleda oss tro att fononerna är viktigare. Det bör dock beaktas, att fononfrekvenserna påverkas av elektronstrukturen och bägge beror på atomära potentialer, etc.

### IX.1. Icke-övergångsmetaller

Förutom grundämnena så har ett stort antal legeringar undersökts, se tex Roberts översikt.  $T_C$  har bestämts som funktion av legeringshalt och resultaten har ofta tolkats i BCS-modellen. Generellt gäller att  $T_C$  ökar med elektronhalt (antalet elektroner per atom,  $e/a$ ) såvida ej

bandstruktureffekter sätter in, t ex kan man få låga värden på  $N(0)$  då banden är nästan fulla. Växelverkninär då den expanderande Fermiytan (vid ökande  $e/a$ ) kommer i kontakt med Brillouin-ytan kan leda till finstruktur i  $T_c$  relativt sammansättning i legeringen. Strukturell ordning (av den typ som fås under en transformationstemperatur t ex för  $AuCu_3$ ) kan påverka  $T_c$  genom samtliga de parametrar, som finns i uttrycket för  $T_c$ .

### IX.2. Övergångsmetaller

(Repetera först vad som är utmärkande för övergångsmetallerna.)

$T_c$  varierar avsevärt inom övergångsmetallserierna. Beteendet är komplext, men viktigt eftersom höga värden på  $T_c$  kan fås.  $T_c$  för grundämnena och deras legeringar varierar likvärdigt i de tre serierna. Matthias har formulerat empiriska regler för  $T_c$ : "2-8 valenselektroner per metall för supraleddning;  $e/a \approx 3, 4.7$  eller  $6.4$  ger särskilt höga  $T_c$ ; medan  $e/a = 2,4$  eller  $5.6$  är ogynnsamma förhållanden."

I C-L- artikeln visas figurer på  $T_c$  och  $N(0)$  som funktion av  $e/a$ . Höga värden på  $N(0)$  ger höga  $T_c$  utom i början och slutet av serierna. Med hjälp av BCS-teorin kan värden på  $V$ , växelverkanspotentialen, beräknas. Den är avsevärt lägre för övergångsmetallerna än för de övriga metallerna och vidare är den beroende av  $N(0)$ , vilket diskuteras i C-L och i en artikel av Schrieffer, som ges i kapitel XI. Sk renormalisation ger att i uttrycket för

$$N(0)V = N(0)V_{ph} - N(0)V_c^* \approx \lambda - \mu^* \text{ ersättes } N(0)V_{ph} \text{ med}$$

$$[N(0)(1+\lambda)] \cdot [V_{ph}/(1+\lambda)^2] = N(0)V_{ph}/(1+\lambda). \text{ Växelverkanspotentialen reduceras vid stark}$$

koppling, dvs den är då beroende av  $N(0)$ .

Frånvaron av supraleddning i början (Sc, Y, Lu) och slutet (Pd, Pt) av serierna kan förklaras med att dessa metaller är nästan magnetiska. Magnetiska fluktuationer ger höga bidrag till susceptibiliteten för dessa. Likadant är de magnetiska övergångsmetallerna (Cr, Mn, Fe, Co, Ni) ej supraleddande. Vi återkommer till detta problemkomplex i nästa kapitel.

### IX.3. Isotopeffekten

Mätningar av supraleddningens beroende av isotopmassan av ett ämne ger  $T_c \sim M^{-\beta}$ . I de första mätningarna, som gjordes, fann man att  $\beta = \frac{1}{2}$ . Detta stödde starkt de samtidigt presenterade modellerna av Fröhlich resp Bardeen, som poängterade elektron-fononkopplingens betydelse. BCS-modellen skulle ge samma resultat, om  $V$  är oberoende av atommassan.

Mätningar på övergångsmetaller har gett  $\beta \neq \frac{1}{2}$ , för vissa ämnen var  $\beta$  närmast noll, ja rentav negativa värden har rapporterats (för  $V$ ). (Se C-L, tabell II, för värden.) Det har påståtts att sådana värden skulle tyda på att man har en annan attraktiv växelverkan än elektron-fononväxelverkan i dessa metaller. Så behöver dock ej vara fallet.  $\beta \neq \frac{1}{2}$  kan förklaras inom en utvidgad BCS-teori.

Vi kan få ett begrepp om hur en enkel förändring av potentialen kan ge upphov till  $\beta \neq \frac{1}{2}$ . Ett sådant resonemang ges i C-L. Istället för en isotrop, attraktiv potential upp till en högsta frekvens given av fononfördelningen, spaltas potentialen upp i två delar: (i) en attraktiv del bestämd av elektron-fononväxelverkan och som har en energiutsträckning bestämd av fononerna samt (ii) en repulsiv del pga Coulombväxelverkan. Den senare är verksam för energiutbyte upp till Fermienergin. En sådan modifikation av potentialen ger en korrektion  $\beta = \frac{1}{2}(1+d)$ , där  $d \approx (V_c^*/V_{ph} - V_c^*)^2$ .

Vi kan också använda oss av McMillans formel för  $T_c$ . En derivering med  $M$  ger:

$$\beta = \frac{1}{2} \left[ 1 - (\mu^* \ln \theta_D / 1.45 T_c)^2 (1 + 0.62 \lambda) / (1 + \lambda) \right]$$

Övergångsmetallerna med smala band och hög tillståndstäthet vid ferminivån ger relativt höga värden på  $\mu^*$  och således  $\beta \neq \frac{1}{2}$ .