

# Elektronowo-fononowe własności nadprzewodników o strukturze $\text{MgCNi}_3$

Bartłomiej Wiendlocha  
pod kierunkiem dr hab. Janusza Toboły  
Zakład Fizyki Fazy Skondensowanej

## Plan

1. Nadprzewodnictwo - metoda szacowania temperatury krytycznej  $T_s$
2. Testy - wyniki dla prostych metali
3.  $\text{MgCNi}_3$  - dlaczego jest ciekawy - wyniki eksperymentalne
4. Inne materiały o strukturze  $\text{MgCNi}_3$  - wyniki obliczeń

# Nadprzewodnictwo

- Nadprzewodnictwo = efekt oddziaływania **elektron - fonon** (BCS)
- Oddziaływanie pomiędzy elektronami i fononami efektywnie prowadzi do przyciągania się elektronów
- Przyciągające oddziaływanie pomiędzy elektronami prowadzi do nadprzewodnictwa
- Najbardziej pożądany parametr - temperatura przejścia  $T_S$
- Jak obliczyć  $T_S$  ?

Dla izotropowego, słabego i stałego oddz.: model BCS

$$k_B T_S = 1.13 \hbar \omega_D \cdot \exp \left[ -\frac{1}{n(E_F) V} \right]$$

nieznane  $V$

Bardziej ogólnie:

- Funkcja sprzężenia Eliashberga  $\alpha^2 F(\omega)$  - opisuje oddziaływanie pomiędzy elektronami z powierzchni Fermiego a fononami o energii  $\omega$

$$\alpha^2 F(\omega) \propto \frac{\langle \psi_k | \nabla V | \psi_{k'} \rangle}{M\omega}$$

# Wyznaczanie T<sub>s</sub>

- Wzór McMillan (1968) - izotropowe równania Eliashberga (gap equations) :

$$T_s = \frac{\omega_D}{1.45} \exp \left[ -\frac{1.04(1+\lambda)}{\lambda - \mu^* (1+0.62\lambda)} \right] \text{ najczęściej używana formuła}$$

małe sprzężenie:

$$T_s \approx \frac{\omega_D}{1.45} \exp \left[ -\frac{1}{\lambda - \mu^*} \right]$$

$\lambda$  - stała sprzężenia elektron-fonon,  $\lambda \sim 0.2 \div 1.5$ , kluczowa

$\mu^*$  - „pseudopotencjał” Kulombowski,  $\mu^* \sim 0.09 \div 0.17$ , typowo 0.13, rzadko obliczany

dla metali przejściowych - formuła Garlanda

$$\mu^* = \frac{0.26n(E_F)}{1+n(E_F)}$$

- Główne zadanie - oszacować  $\lambda$

definicja: z funkcji sprzężenia Eliashberga  $\alpha^2F(\omega)$ :

$$\lambda = 2 \int_0^{\omega_{\max}} \frac{\alpha^2 F(\omega)}{\omega} d\omega$$

$\alpha^2F(\omega)$  blisko powiązana z fononową gęstością stanów  $F(\omega)$ :  $F(\omega)$  zmodyfikowana przez oddziaływanie el-ph:  $\alpha^2F(\omega) = \alpha^2(\omega) \times F(\omega)$

Wyznaczanie  $\lambda$ 

- metoda pośrednia:

$$\lambda = \frac{\eta}{M \langle \omega^2 \rangle}$$

$\eta$  - parametr McMillana - Hopfielda

$$\eta = 2M \int d\omega \omega \alpha^2 F(\omega)$$

$\langle \omega^2 \rangle$  - drugi moment  $\alpha^2 F(\omega)$

$$\lambda = 2 \int_0^{\omega_{\max}} \frac{\alpha^2 F(\omega)}{\omega} d\omega$$

$$\langle \omega^2 \rangle = \frac{\int d\omega \omega \alpha^2 F}{\int d\omega \omega^{-1} \alpha^2 F}$$

- $\eta$  mierzy odpowiedź elektronów na przemieszczenie atomu

$$\alpha^2 F(\omega) \propto \frac{\langle \psi | \nabla V | \psi \rangle}{M\omega}$$

$$\text{RMTA: } \eta = \sum_l \frac{(2l+2)n_l(E_F)n_{l+1}(E_F)}{(2l+1)(2l+3)n(E_F)} \left| \int_0^{r_{\text{ws}}} dr r^2 R_l(r) \frac{dV}{dr} R_{l+1}(r) \right|^2$$

$\nabla V$  - zmiana potencjału krystalicznego wywołana przemieszczeniem atomu

- $M \langle \omega^2 \rangle$  - mierzy 'podatność' atomów do przemieszczenia, wkład fononowy

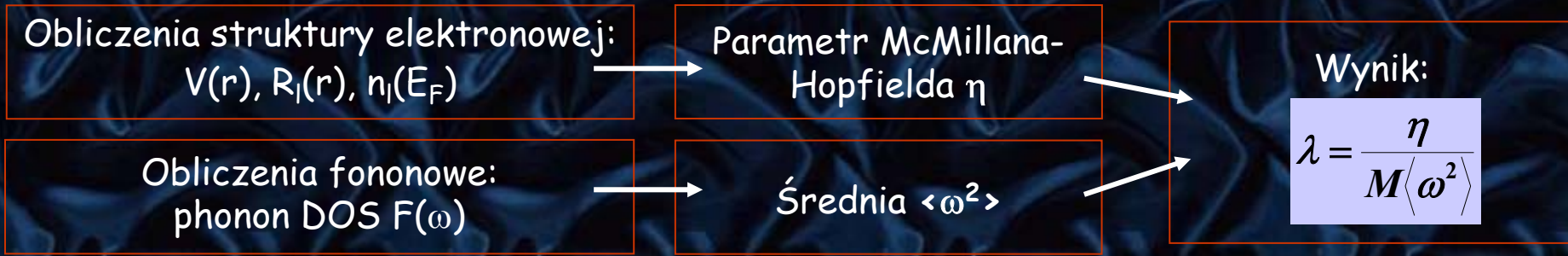
$$\langle \omega^2 \rangle = \frac{\int d\omega \omega \alpha^2 F}{\int d\omega \omega^{-1} \alpha^2 F}$$

zakładając że  $\alpha^2(\omega) = \text{const}$

$$\langle \omega^2 \rangle \approx \frac{\int d\omega \omega F}{\int d\omega \omega^{-1} F}$$

wystarczy znać  $F(\omega)$

- $\lambda_{ep}$  - procedura obliczeniowa

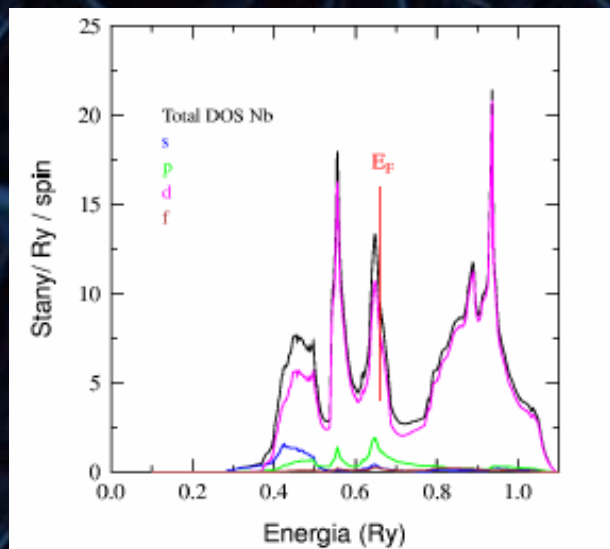


- Struktura elektronowa
  - o Kod *RKKR*, autor: prof. S. Kaprzyk
  - o Metoda KKR funkcji Green'a, przybliżenie LDA, potencjał muffin-tin
  - o Obecnie weryfikacja przy pomocy pełnego potencjału: kod *KKRaBos*
- Obliczenia fononowe
  - o Pakiet PWscf, autorzy: S. Baroni, S. de Gironcoli, A. Dal Corso, P. Giannozzi; Triest & Pisa; [www.pwscf.org](http://www.pwscf.org)
  - o Density-Functional Perturbation Theory, fonon = zaburzenie w potencjale kryształu
  - o Technika pseudopotencjału i fal płaskich, obliczenia macierzy dynamicznych

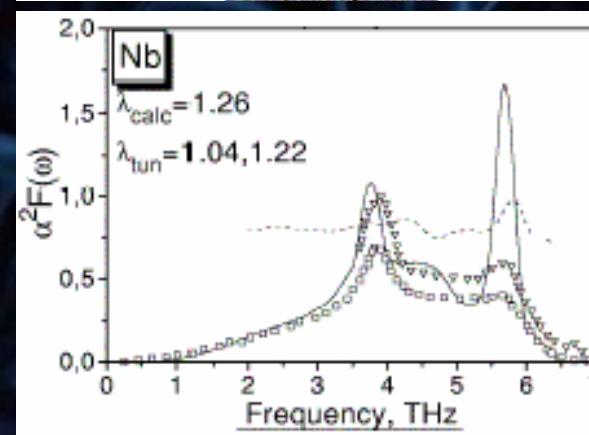
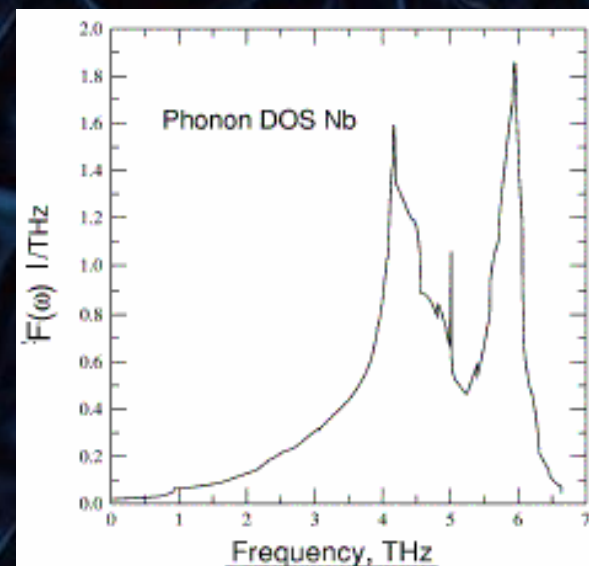
# Testy - wyniki dla prostych metali

- Testy dla: Nb, Cu
- 1. Niob -  $T_s = 9.2 \text{ K}$
- obliczona  $\lambda = 1.44$  - bardzo wysoka
- teoretyczna : 1.26
- eksperymentalna : 0.95 - 1.22

szacowana  $T_s = 13.9 \text{ K}$



$$N(E_F) = 19.5 \text{ Ry}^{-1}$$



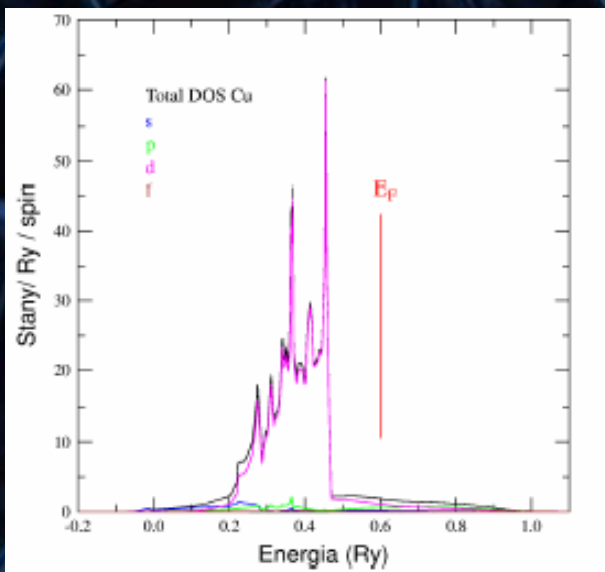
S. Y. Savrasov et. al. Phys. Rev. B 54 (1996).

# Testy - wyniki dla prostych metali

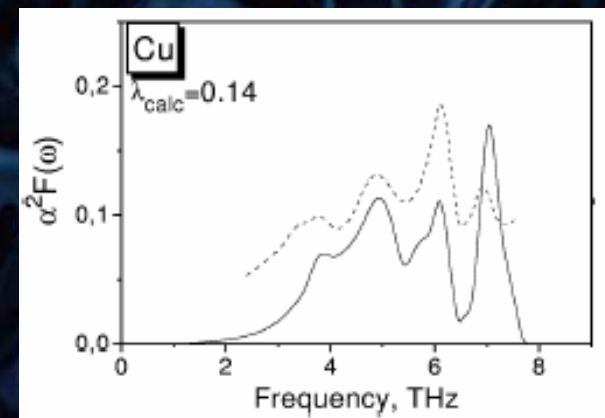
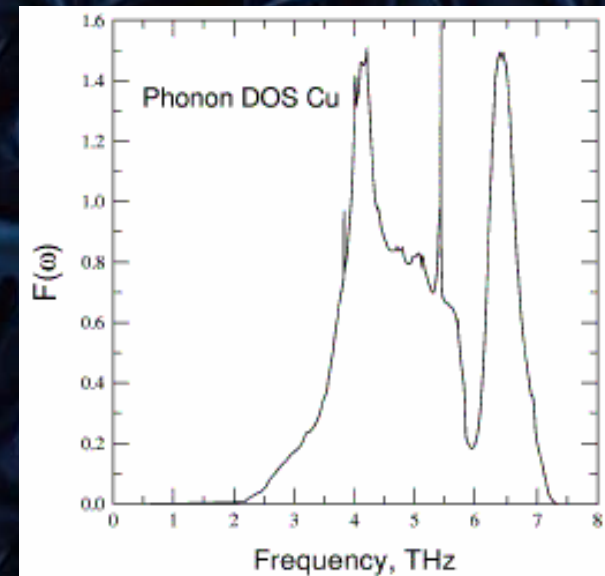
## 2. Miedź - normalny metal

- obliczona  $\lambda = 0.1$  - bardzo niska
- teoretyczna : 0.14
- eksperymentalna  $\sim 0.1$

szacowana  $T_s < 10^{-6} \text{ K}$



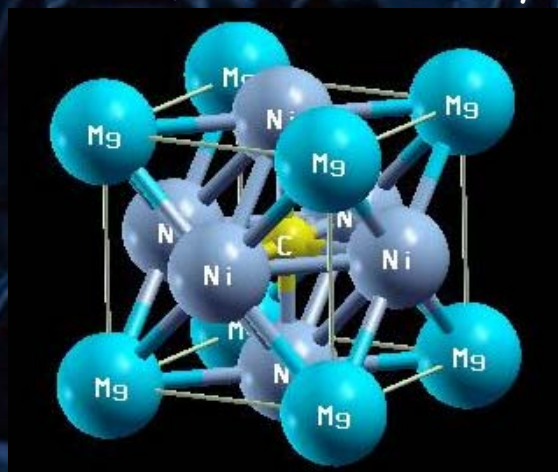
$$N(E_F) = 4.2 \text{ Ry}^{-1}$$





# $\text{MgCNi}_3$

- Nadprzewodnictwo - maj 2001,  $T_s \approx 8\text{K}$ ,  $H_{c2} \approx 14\text{T}$
- Struktura kubiczna, pierwszy nadprzewodzący perowskit **nietlenkowy** (HTS - perowskity tlenkowe), związek międzymetaliczny

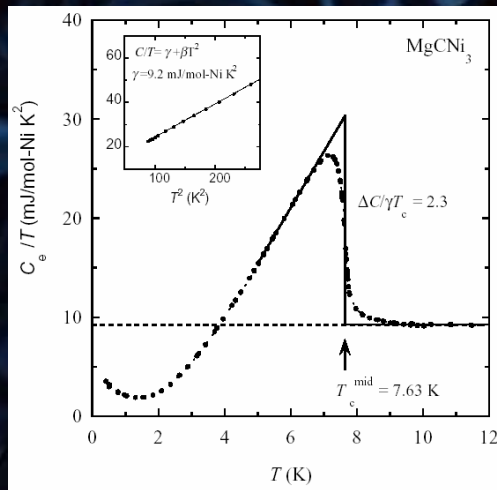


Wcześniej znane tlenki nadprzewodzące:  
 $\text{BaBiO}_3$ ,  $T_s \sim 30\text{K}$

- struktura fcc Ni z 1/4 atomów zastąpionych przez Mg + atom C w centrum
- czy występuje tu **współistnienie magnetyzmu i nadprzewodnictwa**?
- czy występuje **niekonwencjonalny** mechanizm nadprzewodnictwa?

# $\text{MgCNi}_3$ - fakty eksperymentalne

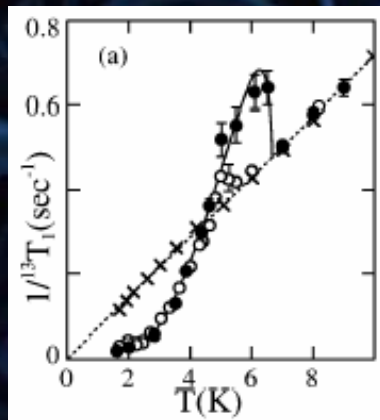
- pomiary ciepła właściwego - zachowanie **typowe**



**Skok:**  $\Delta C / \gamma T_s \approx 2 \Rightarrow$  stała sprzężenia  $\lambda \approx 0.8$

**Przerwa:**  $2\Delta / k_B T_s \approx 4$

Z. Mao et al PRB 67, 2003

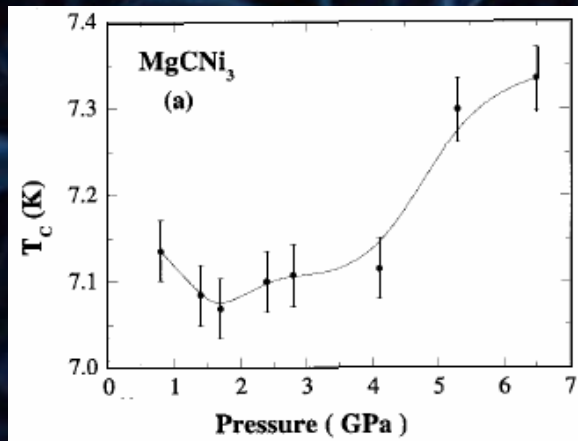


- pomiary czasu relaksacji spin-sieć  $T_1$  z NMR
- poniżej  $T_c$  wynik **typowy**, zachowanie jak dla izotropowego nadprzewodnika „s”
- powyżej  $T_c$  istotny wpływ **fluktuacji spinowych**

P. Singer et al PRL 87, 2001

# $\text{MgCNi}_3$ - fakty eksperymentalne

- Niekonwencjonalne** zachowanie pod ciśnieniem:  $T_s$  maleje i rośnie



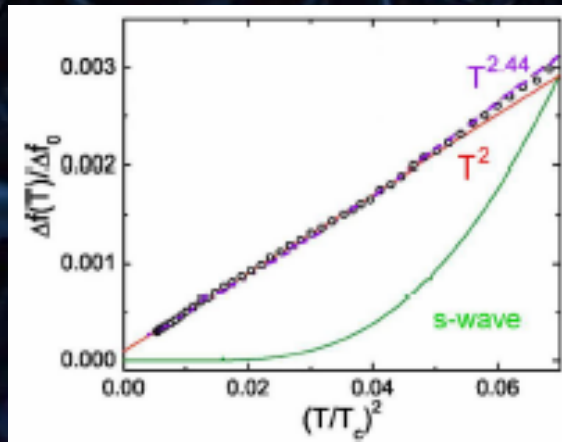
T. G. Kumary et al PRB 66, 2002

Typowy nadprzewodnik elektron-fonon:

$$P \uparrow T_s \downarrow$$

Nadprzewodnik wysokotemperaturowy

$$P \uparrow T_s \uparrow$$

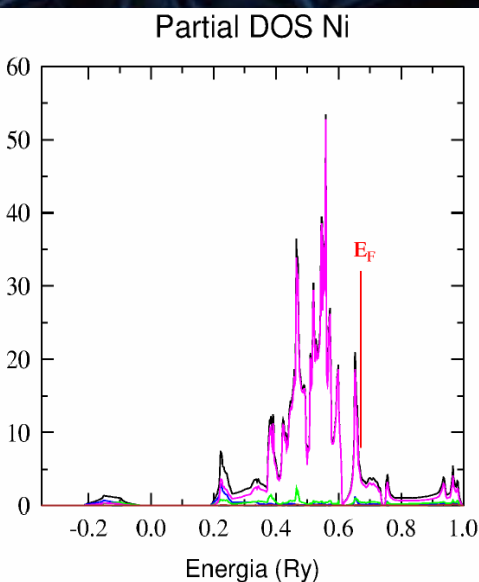
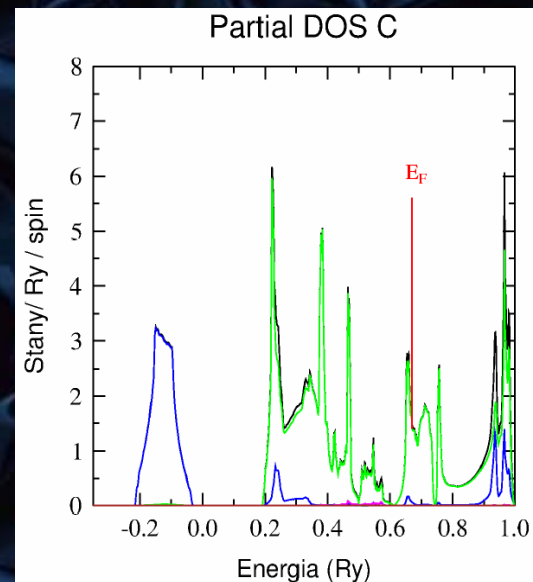
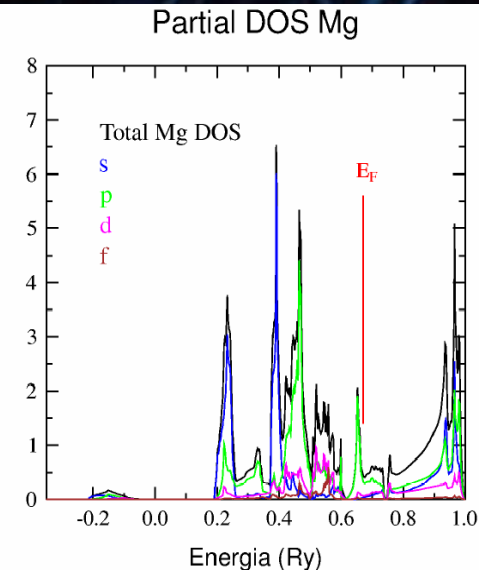
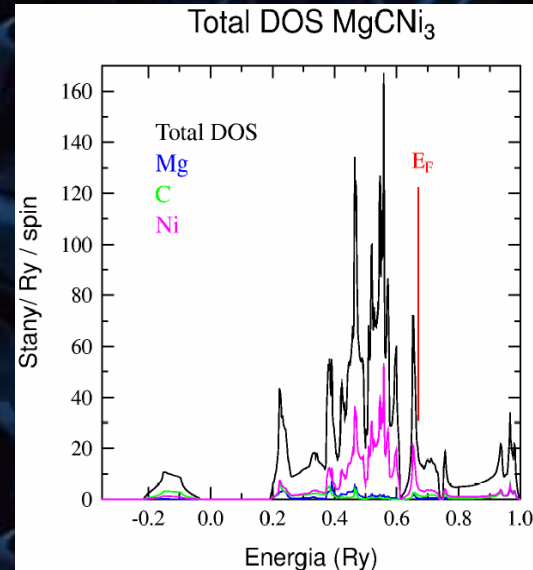
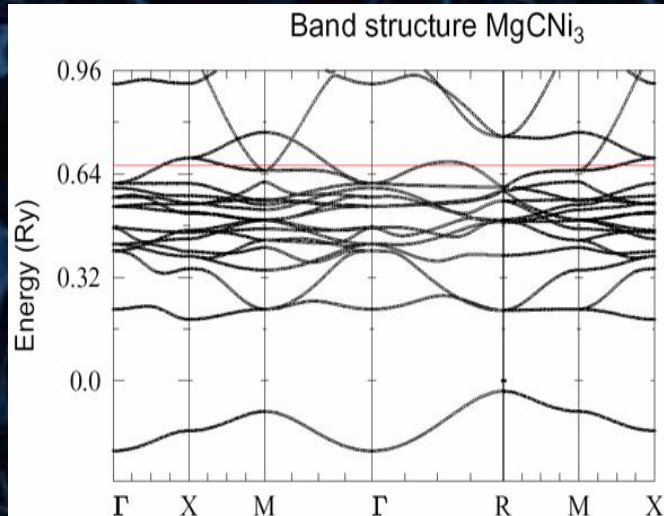


R. Prozorov et al PRB 68, 2003

- Zmiana głębokości wnikania pola  $\lambda_L$  z temperaturą: **niekonwencjonalne**
- $\Delta\lambda_L(T) \propto \exp(-\Delta/T)$  izotropowy BCS (Nb)
- $\Delta\lambda_L(T) \propto T^2$  polikrystaliczny HTS (YBCO)
- Tutaj best fit:  $\propto T^{2.4}$
- Inne problemy: prąd krytyczny  $J_c(T)$ , zero-bias conductance peak, ciekawe domieszkanie

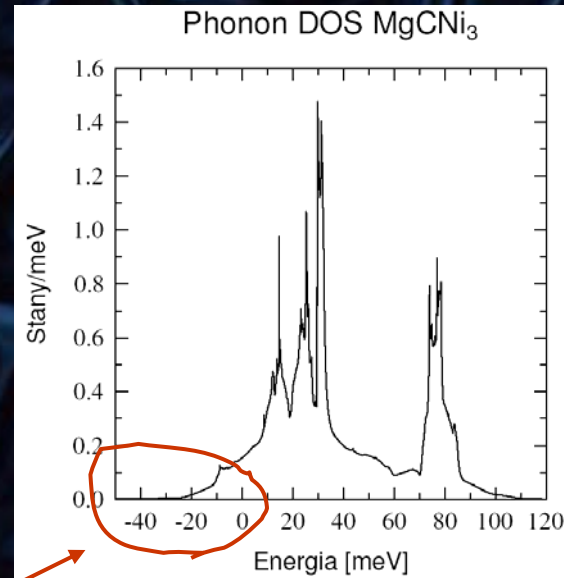
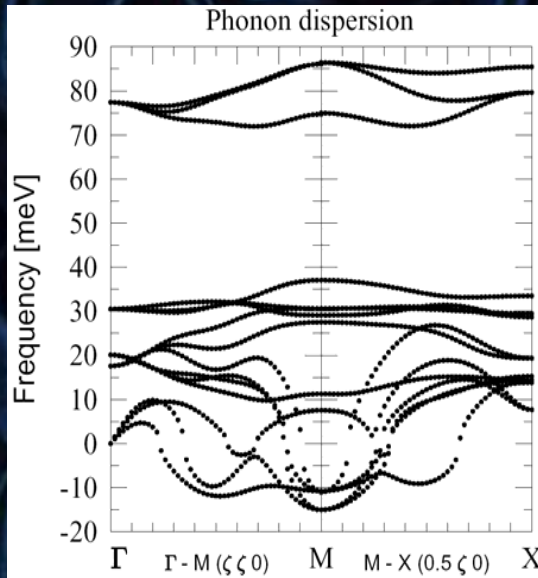
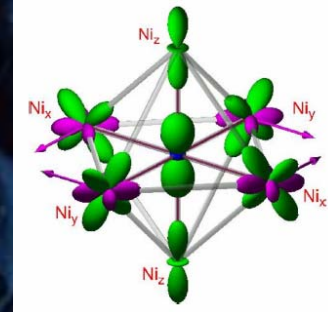
# struktura elektronowa

- Wysoka gęstość stanów:  
 $n(E_F) = 42.3 \text{ Ry}^{-1}$
- Poziom Fermiego w pobliżu wysokiego pik
- Niemagnetyczny, parametr Stonera  $\sim 0.4 < 1$
- $n(E_F)$ ,  $\eta$  zdominowane Ni
- Silna hybrydyzacja pomiędzy stanami Ni-d i C-p

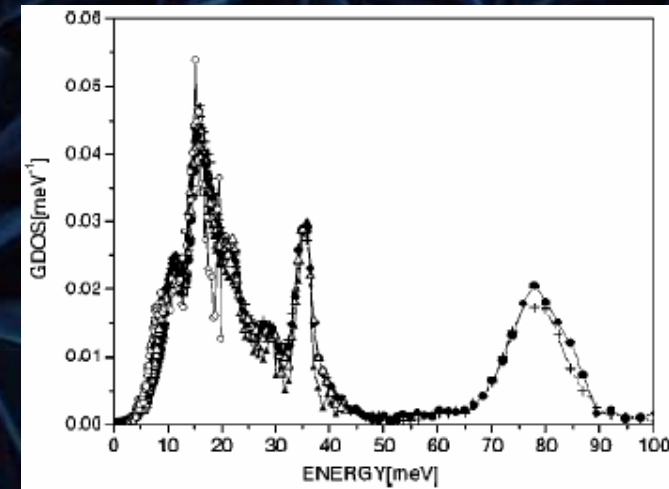


# $\text{MgCNi}_3$ - fonony

- Skomplikowane własności dynamiczne: **anharmoniczność** i **niestabilność** drgań Ni
- EXAFS: Ni w potencjale **podwójnej studni**
- Brak trwałej dystorsji strukturalnej Ignatov et al, PRB 67, 2003
- Obliczenia fononowe (przybliżenie harmoniczne) - problematyczne



pomiary neutronowe



**niestabilność**

R. Heid et al PRB 69, 2004

## $\text{MgCNi}_3$ - szacowanie $T_s$

- Obliczona stała sprzężenia elektron-fonon  $\lambda = 0.81$ 
  - główny wkład: Ni,  $\lambda_{\text{Ni}} = 0.49$ ,  $\lambda_{\text{C}} = 0.32$
- Zgodność z pomiarami **ciepła właściwego** ( $\lambda \sim 0.8$ )
- Niektóre eksperymenty (np. termoelektryczne) dają  $\lambda^{\text{TR}} \sim 1.5$  S.Y. Li et al PRB 65,2002
- Obliczenia  $\lambda$  dla pojedynczego modu (anharmonicznego i niestabilnego):  $\lambda = 1.5$
- Brak obliczeń pełnej funkcji sprzężenia  $\alpha^2F(\omega)$  oraz PHDOS S. Savrasov et al PRB 68,2003
- $\lambda \sim 0.8$  daje  $T_s \sim 4 \div 8$  ( $\mu^* = 0.13$ ), w zależności od mnożnika we wzorze McMillana:

$$T_s = \frac{\omega_D}{1.45} \exp \left[ -\frac{1.04(1+\lambda)}{\lambda - \mu^* (1+0.62\lambda)} \right] \quad \frac{\omega_D}{1.45} \rightarrow \frac{\langle \omega \rangle}{1.2}$$

- $\lambda^{\text{TR}} \sim 1.5$  wymagałaby bardzo dużej wartości  $\mu^* \sim 0.3$  aby odtworzyć  $T_s = 8\text{K}$  ze wzoru McMillana
- kluczowe fluktuacje spinowe? - podbijają  $\mu^*$ , konkurują z nadprzewodnictwem

# Inni kandydaci na SC - $\text{CaCPd}_3$

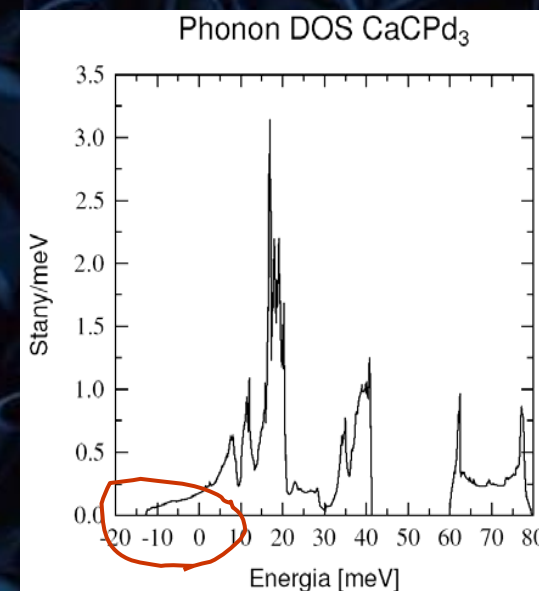
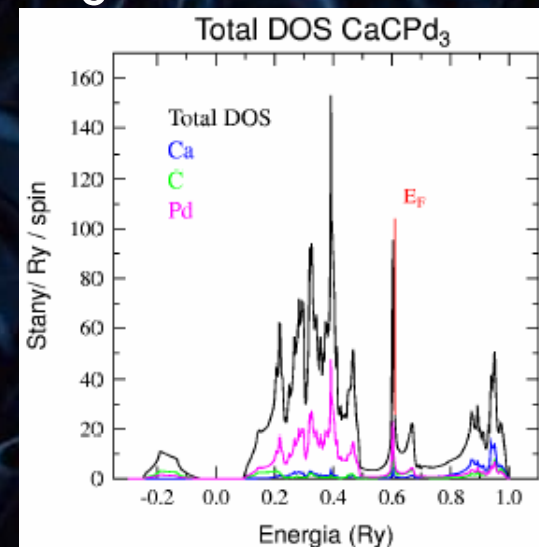
- Izoelektronowy z  $\text{MgCNi}_3$ , podobna struktura el.
- Wyższa  $N(E_F) = 49.5 \text{ Ry}^{-1}$ , wyższe  $\eta$
- Podobne problemy z PHDOS - możliwe niestabilne drgania?
- wyższa  $\eta$ , podobne częstotliwości - wyższa  $\lambda \sim 1.0$
- zmiana „dominatora”: z metalu przejściowego (Pd) na C:  $\lambda_{\text{Pd}} = 0.35$ ,  $\lambda_{\text{C}} = 0.67$

szacowana  $T_s \sim 10 \text{ K}$

- Poprzednio sygnalizowany, ale w ostatniej pracy nie zsyntetyzowano układu jednofazowego

W. Jeitschko et al, PRB 46, 1991 Schaak et al, JSCC 177, 2004

Ale możliwość SC w  $\text{CaB}_x\text{Pd}_3$  !



# Nowy nadprzewodnik ? $\text{InBSc}_3$

- Odmienna struktura elektronowa
- Bardzo wysoka gęstość stanów  $N(E_F) \sim 90 \text{ Ry}^{-1}$
- obliczona  $\lambda > 1$

$$\lambda_{\text{In}} \sim 0.02$$

$$\lambda_{\text{B}} \sim 0.8$$

$$\lambda_{\text{Sc}} \sim 0.25$$

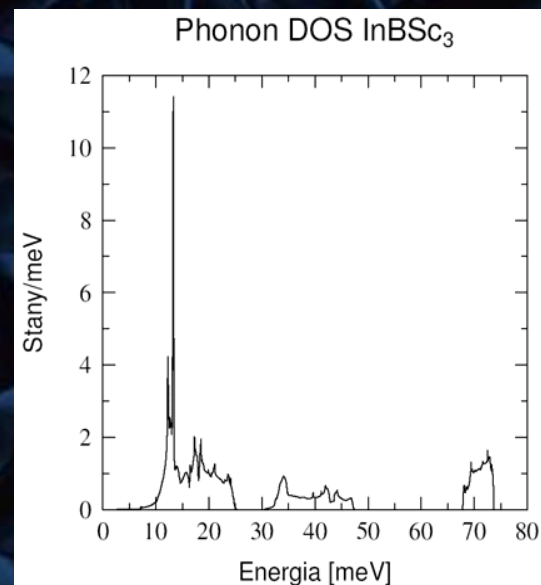
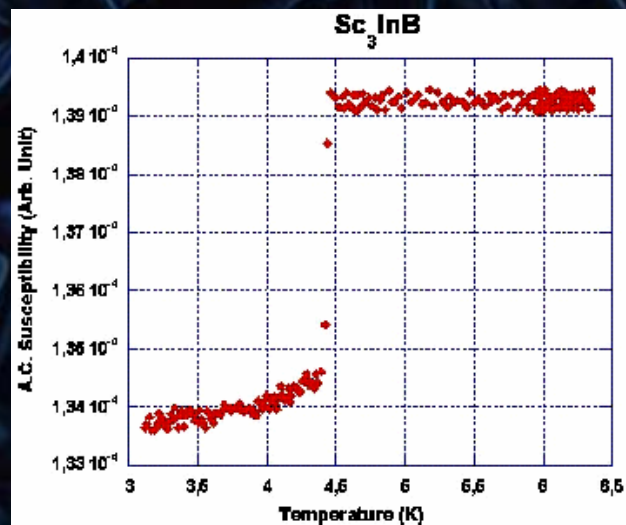
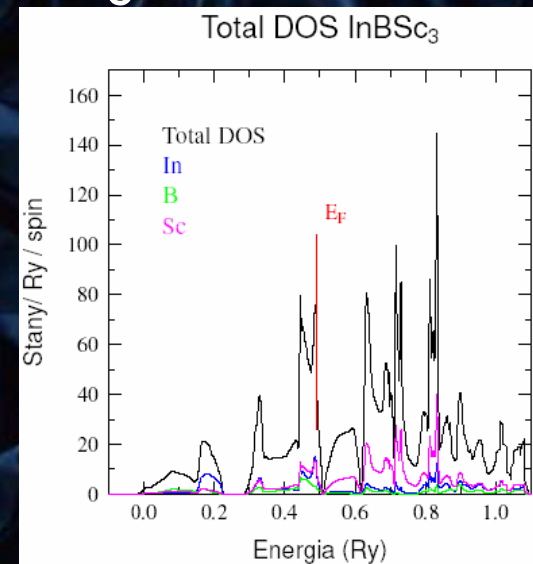
szacowana  $T_s \sim 15\text{-}20 \text{ K}$   
dla idealnego kryształu

Synteza D. Fruchart

Pomiary J. Marcus

CNRS Grenoble

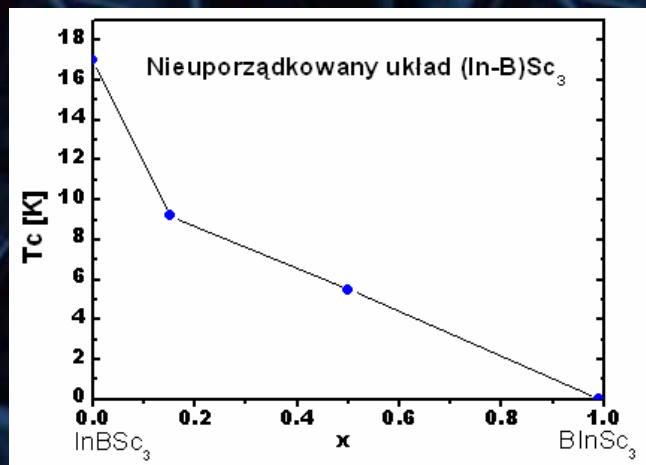
$T_s = 4.5 \text{ K} ?$





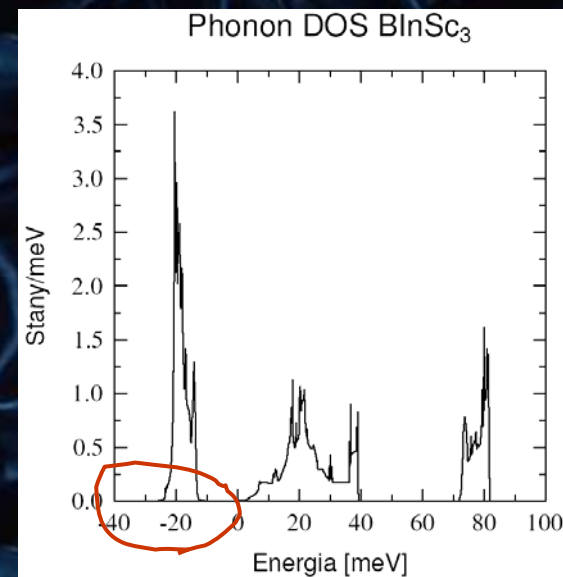
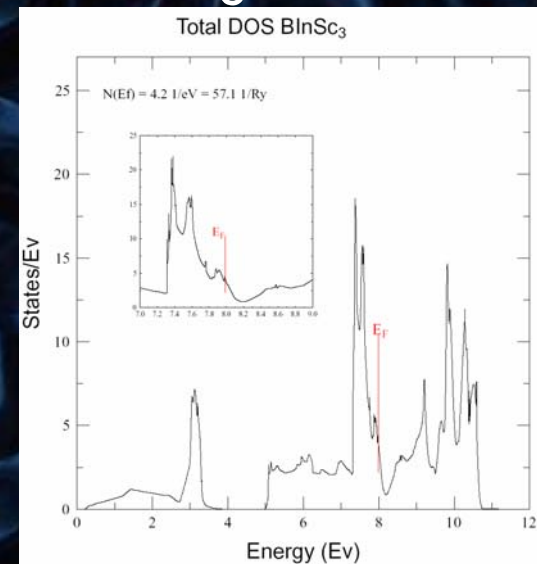
# Stabilność i uporządkowanie $\text{InBSc}_3$

- Stała sieci  $a = 8.810 a_B$ , poprzednio  $8.618 a_B$
- Nieporządek w obsadzeniu podsieci B i In
- Dla nieup. 50% bez zmiany  $\langle \omega^2 \rangle T_s = 5.5 \text{ K}$



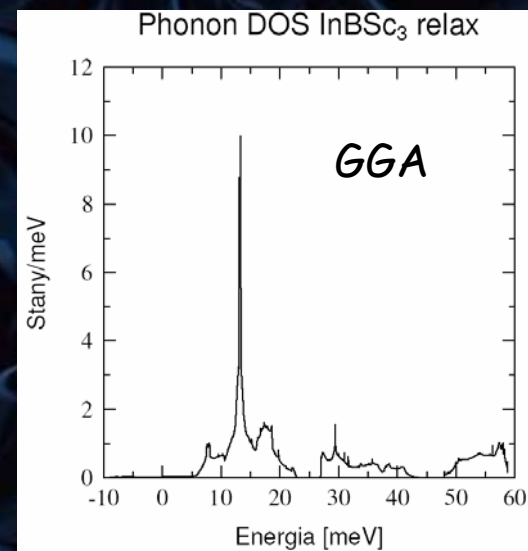
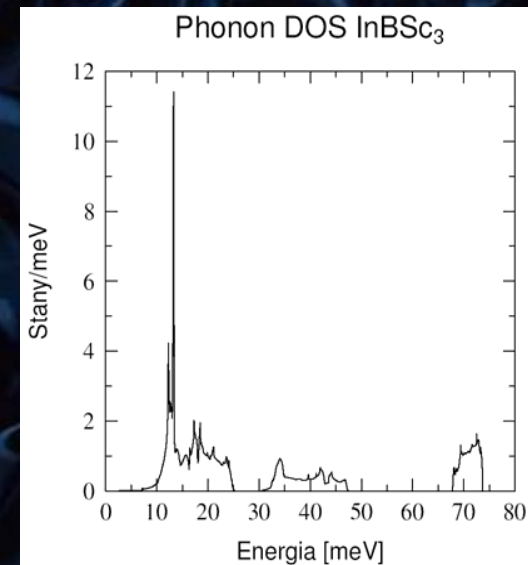
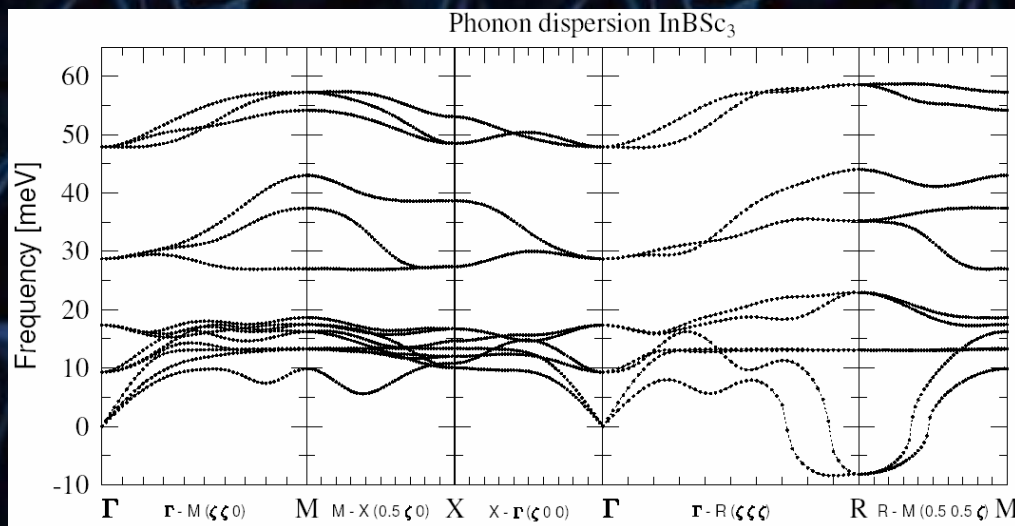
$x = 0.5 \quad T_s \sim 5 \text{ K}$

- Układ  $\text{BInSc}_3$  najprawdopodobniej niestabilny
- $\text{InBSc}_3$  może być metastabilny



# Stabilność i uporządkowanie $\text{InBSc}_3$

- Obliczenia fononowe z uwzględnieniem poprawek *GGA* - niższe częstotliwości
- Pojawiają się ujemne mody  
- możliwa niestabilność sieci



# Nadprzewodnictwo wokół magnetyzmu

- $\text{InBSc}_3$  = kubiczny  $\text{Sc}_3\text{In}$  + atom B w centrum
- Heksagonalny  $\text{Sc}_3\text{In}$  - słaby wędrowny **ferromagnetyk**:  $T_c \approx 7$  K  
 $\mu \sim 0.05 \mu_B/\text{Sc}$  (eksperyment), własności podobne do  $\text{ZrZn}_2$  (**FM & SC**)  
 $T_s \approx 15$  mK,  $T_c = 28$  K
- Obliczenia: układ kubiczny  $\text{Sc}_3\text{In}$  : **magnetyczny**,  $\mu = 0.26 \mu_B/\text{Sc}$  !
  - układ heksagonalny: magnetyczny,  $\mu = 0.23 \mu_B/\text{Sc}$   
dodanie boru niszczy magnetyzm, być może indukując nadprzewodnictwo ?
- Podobnie  $\text{MgCNi}_3$ : hipotetyczny  $\text{Ni}_3\text{Mg}$  - magnetyczny,  $\mu = 0.40 \mu_B/\text{Ni}$   
dodanie węgla niszczy magnetyzm indukując nadprzewodnictwo

## Plany na przyszłość

- efekt **ciśnienia** w  $\text{InBSc}_3$  -  $T_s$  prawdopodobnie **rośnie** z ciśnieniem !
- układ izoelektronowy -  $\text{GaBSc}_3$
- domieszkowanie - KKR-CPA