

Teoría de Eliashberg y los superconductores Ba(Pb,Bi)O₃ y (Ba,K)BiO₃

O. Navarro, E. Chavira y J.E. Espinosa*

*Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México
Apartado Postal 70-360, 04510 México, D.F., Mexico*

Recibido el 27 de febrero de 1998; aceptado el 25 de mayo de 1998

Dentro de la teoría de Eliashberg presentamos un análisis de la superconductividad en los compuestos cerámicos de BaPb_{1-x}Bi_xO₃ y Ba_xK_{1-x}BiO₃. Este análisis se ha realizado calculando algunas de las cantidades termodinámicas, las derivadas funcionales y evaluando el coeficiente isotópico (α). Las cantidades físicas se calculan resolviendo numericamente las ecuaciones de Eliashberg para la banda prohibida con la función espectral electrón-fonón, $\alpha^2(\omega)F(\omega)$, calculada por Shirai *et al.* utilizando una estructura de bandas realista determinada mediante la aproximación de amarre fuerte. En el primer óxido superconductor, BaPb_{1-x}Bi_xO₃, hemos estudiado varios modelos para la función $\alpha^2(\omega)F(\omega)$ tratando de obtener un mejor ajuste con los resultados experimentales. Para evaluar el coeficiente isotópico (α) en ambos compuestos, hemos usado la aproximación de Rainer y Culetto y la derivada funcional de la temperatura crítica (T_c). Con cálculos numéricos de algunos cocientes importantes de la teoría BCS y un análisis del coeficiente isotópico en estos dos bismutatos, bosquejamos la importancia del acoplamiento electrón-fonón en ambos superconductores.

Descriptores: Acoplamiento electrón-fonón; superconductividad; efecto isotópico

Within the Eliashberg theory we present an analysis of the superconductivity in the ceramic compounds BaPb_{1-x}Bi_xO₃ and Ba_xK_{1-x}BiO₃. This analysis has been carried out calculating some of the thermodynamic properties, functional derivatives, and evaluating the isotope coefficient (α). These physical quantities are calculated by numerical solutions of the Eliashberg gap equations and the electron-phonon spectra $\alpha^2(\omega)F(\omega)$ as determined by Shirai *et al.*, using a realistic band-structure obtained in the tight-binding approximation. In the first oxide superconductor BaPb_{1-x}Bi_xO₃, we have studied several models for the $\alpha^2(\omega)F(\omega)$ function looking for better agreement with experimental data. In evaluating the isotope coefficient (α) in both compounds, we have used the Rainer and Culetto approach and the functional derivative for the critical temperature T_c . With numerical calculations of some important BCS-ratios and the analysis of the isotope coefficient in these two bismuthate, we outline the importance of the electron-phonon coupling in both superconductors.

Keywords: Electron-phono coupling; superconductivity; isotopic effect

PACS: 63.20.Kr; 74.20-z; 74.60.Mj

1. Introducción

La síntesis del superconductor cerámico BaPb_{1-x}Bi_xO₃ (BPBO) con temperatura crítica (T_c) máxima de 13 K reportado por Sleight *et al.* [1] en 1975 y el posterior descubrimiento en 1988 [2], de superconductividad en el compuesto cerámico superconductor Ba_xK_{1-x}BiO₃ (BKBO) con temperatura crítica por arriba de los 30 K, generó un gran interés en estos sistemas ya que son materiales con estructura perovskita estrictamente cúbica. En particular, el compuesto BKBO invalidó la teoría de que los planos de Cu-O en las cerámicas superconductoras de alta temperatura crítica eran una condición necesaria para obtener valores de T_c grandes. Más aún, en dicho material se logró obtener una alta T_c a pesar de tener una densidad de estados electrónicos, $N(0)$, considerablemente pequeña, del orden de 10^{-1} estados/(eV-espín-celda), comparada con la $N(0)$ para los compuestos A15 tal como el Nb₃Ge con una temperatura crítica más pequeña, 23.3 K.

Entre las preguntas importantes que requieren de un estudio tanto teórico como experimental mas detallado para los sistemas BPBO y BKBO, estan las relacionadas con el efecto isotópico $T_c \approx M^{-\alpha}$ y con la determinación de la brecha

superconductor (Δ_0). En la teoría BCS [3], el exponente isotópico (α) tiene el valor de $\alpha = 0.5$ y Δ_0 conduce al cociente universal dado por $2\Delta_0/k_B T_c$ igual a 3.53. Dichos parámetros nos pueden dar suficiente información para decidir si algún material superconductor, sigue un acoplamiento tipo BCS o si se requiere de un nuevo tipo de mecanismo para explicar su comportamiento. En las siguientes secciones realizaremos un análisis del efecto isotópico para las cerámicas superconductoras mencionadas previamente, haciendo uso tanto de la teoría de Eliashberg [3] como de la aproximación de Rainer y Culetto [4].

2. Teoría de Eliashberg

La teoría BCS supone una interacción electrón-fonón constante y no considera el hecho de que existen diferentes contribuciones debidas a los diferentes fonones de la red. Realizar una extensión de la teoría BCS a sistemas donde la interacción electrón-fonón resulta ser fuerte es uno de los temas más complicados de la física del estado sólido. Esta teoría fue realizada por G.M. Eliashberg, y se conoce como teoría de acoplamiento fuerte o simplemente como teoría de Eliash-

berg. El aspecto más importante de esta teoría es completar y extender la teoría BCS, es decir, el origen de la superconductividad sigue siendo pares de Cooper formados vía una interacción electrón-fonón. No hay modificación de las características principales de la teoría BCS.

Una descripción más completa de la superconductividad requiere por lo tanto considerar, con más detalle, la información que proviene de la dinámica de la red (relación de dispersión de los fonones), de la estructura electrónica (función de onda, superficie de Fermi) y de la interacción electrón-fonón. Toda esta información está contenida en una función conocida como función de Eliashberg, densidad espectral ó simplemente como la función $\alpha^2(\omega)F(\omega)$. Esta función, que es de gran importancia en la teoría de Eliashberg de la superconductividad, al igual que el parámetro μ^* (que da una medida de la fuerza de repulsión coulombiana entre electrones), se define mediante la siguiente expresión:

$$\alpha^2(\omega)F(\omega) = \sum_{k,k',q} |g(k,k',q)|^2 \delta(\varepsilon_k - E_F) \times \delta(\varepsilon_{k'} - E_F) \delta(\omega - \omega_q) / N(0),$$

donde ω_q es la frecuencia de los fonones, $g(k,k',q)$ es el elemento de matriz de la interacción electrón-fonón, $N(0)$ es la densidad de estados electrónicos al nivel de Fermi y las δ 's tienen la función de restringir las sumatorias sobre k y k' , a la superficie de Fermi. La función $\alpha^2(\omega)F(\omega)$ puede verse como el producto de la densidad de estados fonónicos $F(\omega)$ y una función $\alpha^2(\omega)$ que representa la fuerza del acoplamiento electrón-fonón. La función $F(\omega)$ nos da la distribución de frecuencias de las vibraciones de la red, mientras que la función $\alpha^2(\omega)$ nos da información del acoplamiento, fuerte o débil, entre fonones y electrones para cada modo.

Esta función, $\alpha^2(\omega)F(\omega)$, se puede obtener por medio de experimentos de tunelamiento (siguiendo el proceso de inversión de las ecuaciones de Eliashberg conocido como inversión de McMillan), o a través de mediciones de infrarrojo. Por otra parte, desde el punto de vista teórico se ha obtenido por medio de cálculos realistas de estructuras de bandas electrónicas. El resultado principal de la teoría de Eliashberg es un par de ecuaciones acopladas que determinan la brecha superconductor (gap, o simplemente Δ), que para una temperatura T resultan ser no lineales y por consiguiente la única forma de resolverlas es mediante métodos numéricos. En el formalismo de las frecuencias imaginarias se pueden escribir como:

$$\Delta(i\omega_n)Z(i\omega_n) = \pi T \sum_{m=-\infty}^{\infty} \frac{\Delta(i\omega_m)}{\sqrt{\omega_n^2 + \Delta^2(i\omega_m)}} \times [\lambda(i\omega_n - i\omega_m) - \mu^*(\omega_c)\theta(\omega_c - |\omega_m|)] \quad (1)$$

y

$$Z(i\omega_n) = 1 + \frac{\pi T}{\omega_n} \sum_{m=-\infty}^{\infty} \frac{\omega_m}{\sqrt{\omega_n^2 + \Delta^2(i\omega_m)}} \times \lambda(i\omega_m - i\omega_n), \quad (2)$$

donde los $\Delta(i\omega_n)$ son las energías de los gaps y las funciones $Z(i\omega_n)$ son los factores de renormalización definidos para las frecuencias de Matsubara $i\omega_n \equiv i\pi T(2n - 1)$, con $n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$. Las funciones $\lambda(i\omega_m - i\omega_n)$ están relacionadas con la densidad espectral de la siguiente forma:

$$\lambda(i\omega_m - i\omega_n) = 2 \int_0^{\infty} \frac{\omega \alpha^2(\omega) F(\omega)}{\omega^2 + (\omega_m - \omega_n)^2} d\omega \equiv \lambda(m - n).$$

El pseudopotencial de Coulomb $\mu^*(\omega_c)$ depende de la frecuencia de corte ω_c , el valor típico de esta frecuencia es de 5 a 10 veces el máximo valor de la frecuencia de la densidad de estados fonónicos. Físicamente, la frecuencia de corte para la interacción de Coulomb debe ser del orden de la energía de Fermi E_F , pero se ha demostrado que esta frecuencia se puede escalar hasta ω_c , renormalizando el potencial de Coulomb, es decir:

$$\mu^*(\omega_c) = \frac{\mu(E_F)}{1 + \mu(E_F) \ln \left(\frac{E_F}{\omega_c} \right)}.$$

Esta ecuación está escrita en el límite isotrópico, frecuentemente llamado límite sucio en el cual los efectos de la anisotropía no se toman en cuenta.

Una de las aproximaciones más conocidas, pero aún solución analítica de las ecuaciones linearizadas de Eliashberg para $T = T_c$, es la fórmula de McMillan para la temperatura crítica:

$$k_B T_c = \frac{\hbar \omega_{\text{in}}}{1.2} \exp \left[-\frac{1.04(1 + \lambda)}{\lambda - \mu^*(1 + 0.62\lambda)} \right],$$

donde ω_{in} , es la energía característica de los bosones para una densidad espectral dada y esta definida por:

$$\omega_{\text{in}} = \exp \left\{ \frac{2}{\lambda} \int_0^{\infty} \frac{\alpha^2(\omega) F(\omega)}{\omega} \ln(\omega) d\omega \right\}.$$

Para encontrar las diferentes cantidades termodinámicas partimos de la diferencia de energías libres de Helmholtz entre el estado superconductor, F^S , y el estado normal, F^N , es decir, $\Delta F = F^S - F^N$, que viene dada por:

$$\frac{\Delta F}{N(0)} = -\pi T \sum_m \left[\sqrt{\omega_n^2 + \Delta^2(i\omega_m)} - |\omega_n| \right] \times \left[Z^S(i\omega_m) - Z^N(i\omega_m) \frac{|\omega_m|}{\sqrt{\omega_n^2 + \Delta^2(i\omega_m)}} \right],$$

donde $Z^N(i\omega_m)$ es la función de renormalización en el estado normal y se obtiene a partir de la Ec. (2) haciendo $\Delta(i\omega_m)$ igual a cero. Finalmente, $Z^S(i\omega_m)$ es la función de renormalización en el estado superconductor. De ΔF podemos calcular el salto del calor específico, entre el estado normal y el estado superconductor, usando la siguiente fórmula termodinámica:

$$\Delta C(T) = -\frac{T d^2 \Delta F}{dT^2},$$

así como, el campo magnético crítico $H_c(0)$ a la temperatura T ,

$$H_c(T) = [-8\pi\Delta F]^{1/2}.$$

Por otro lado, el concepto de derivada funcional, $\delta X/\delta\alpha^2(\omega)F(\omega)$, es de gran importancia ya que nos da información de qué tanto afectan los cambios de la función $\alpha^2(\omega)F(\omega)$ sobre alguna cantidad termodinámica X , es decir, cuales son las frecuencias de la densidad espectral que más cambian dicha cantidad termodinámica. Consecuentemente,

$$\Delta X = \int_0^\infty \frac{\delta X}{\delta\alpha^2(\omega)F(\omega)} \Delta\alpha^2(\omega)F(\omega)d\omega.$$

De la versión linearizada de las ecuaciones de Eliashberg, válida para $T = T_c$, podemos extraer información acerca de varios parámetros termodinámicos como es el caso del parámetro μ^* , el cual se puede ajustar a la temperatura crítica experimental. Otra información que podemos obtener en este límite, que además resulta ser muy útil, es la derivada funcional de la temperatura crítica [3-5], $\delta T_c/\delta\alpha^2(\omega)F(\omega)$, a partir de la cual, como ya mencionamos, podemos evaluar la efectividad de los fonones de diferentes frecuencias para modificar la temperatura crítica y en general para construir el estado superconductor. En particular, se puede mostrar que las frecuencias de los fonones mas efectivos nos dan una ley universal entre la temperatura crítica y la frecuencia óptima ω_{op} , dada por $\hbar\omega_{op} \sim 7k_B T_c$.

Las características principales de estas derivadas es que crecen linealmente para frecuencias pequeñas, tienen un máximo en $\sim 7k_B T_c$ y después decrecen monótonicamente. La derivada funcional de T_c nos muestra que la fuerza de acoplamiento (tamaño de λ), aumenta conforme la altura de la derivada funcional de T_c decae, existe también una prueba analítica de que la $\delta T_c/\delta\alpha^2(\omega)F(\omega)$ siempre es positiva.

3. Aproximación para el efecto isotópico

En esta sección hacemos un análisis del acoplamiento electrón-fonón para los compuestos BPBO y BKBO evaluando el coeficiente isotópico (α), mediante la aproximación de Rainer y Culetto y usando las funciones espectrales calculadas por Shirai *et al.* [6]. Los cálculos para el BPBO se realizaron usando la derivada funcional de T_c así como la función $\alpha^2(\omega)F(\omega)$ renormalizada, encontrados previamente [7]. La constante de renormalización $C = 1.25$, se escogió de tal forma que pudieramos obtener un parámetro de acoplamiento electrón-fonón mas cercano al calculado con datos experimentales. Para el caso del BKBO, usamos las derivadas funcionales de la temperatura crítica y las $\alpha^2(\omega)F(\omega)$ dadas en la referencia [8].

Para estudiar el efecto isotópico, Rainer y Culetto se basaron en la derivada funcional de T_c con respecto a $\alpha^2(\omega)F(\omega)$. Este método es muy poderoso y se obtuvo por primera vez para un sistema de diferentes masas M_i , con su correspondiente coeficiente isotópico $\alpha_i \equiv$

$-d \ln T_c/d \ln M_i$. Por lo tanto, el efecto isotópico total definido por $\alpha_{tot} \equiv -d \ln T_c/d \ln M$, donde M es una masa de referencia dada por la ecuación $M_i = \beta_i M$ con β_i una constante que depende de i , es la suma de todos los coeficientes isotópicos parciales α_i , es decir, $\alpha_{tot} = \sum_i \alpha_i$.

Debido a que cualquier función espectral $\alpha^2(\omega)F(\omega)$ depende de M , $\alpha^2(\omega)F(\omega) = \mathcal{F}(\sqrt{M}, \omega)$, obtenemos que la variación de dicha función esta dada por:

$$\delta[(\alpha^2(\omega)F(\omega))] = - \left[\frac{1}{2} \omega \frac{d}{d\omega} \alpha^2(\omega)F(\omega) \right] \frac{\delta M}{M},$$

y el correspondiente cambio en la temperatura crítica viene dado como:

$$\delta T_c = \int_0^\infty d\omega \frac{\delta T_c}{\delta[\alpha^2(\omega)F(\omega)]} \delta[\alpha^2(\omega)F(\omega)],$$

el cual se puede escribir, después de una integración por partes, como:

$$\delta \ln T_c = - \int_0^\infty d\omega \alpha^2(\omega)F(\omega) \delta \ln M \times \frac{d}{d\omega} \left\{ \frac{\omega}{2T_c} \frac{\delta T_c}{\delta[\alpha^2(\omega)F(\omega)]} \right\}.$$

La forma de la ecuación anterior sugirió a Rainer y Culetto la introducción de un coeficiente del efecto isotópico parcial, para los fonones con frecuencia ω , de la siguiente forma:

$$\alpha(\omega) \equiv R(\omega)\alpha^2(\omega)F(\omega)$$

donde

$$R(\omega) = \frac{d}{d\omega} \left\{ \frac{\omega}{2T_c} \frac{\delta T_c}{\delta[\alpha^2(\omega)F(\omega)]} \right\}.$$

Esta función de peso determina la contribución de los fonones con una frecuencia ω , al coeficiente del efecto isotópico total que estará dado por:

$$\alpha_{tot} = \int_0^\infty d\omega \alpha(\omega). \quad (3)$$

En las Figs. 1 y 2 se muestra la función $R(\omega)$ vs. ω para los compuestos BaPb_{1-x}Bi_xO₃ ($x = 0.3$, $\mu^* = 0.01$) y Ba_xK_{1-x}BiO₃ ($x = 0.5$, $\mu^* = 0.02$ y $x = 0.7$, $\mu^* = 0.12$), respectivamente. El comportamiento de dicha función de peso es muy parecido al comportamiento de la derivada funcional de T_c . Se puede notar que $R(\omega)$ tiende a cero para $\omega = 0$ y cuando $\omega \rightarrow \infty$, lo cual quiere decir que las energías de los fonones, tanto las muy bajas como las muy altas tienen una contribución pequeña hacia el efecto isotópico.

En las Figs. 1 y 2 también se puede observar que $R(\omega)$ tiene un máximo en aproximadamente 1/5 de la energía máxima de los fonones. En otras palabras, las frecuencias mas importantes para aumentar el coeficiente isotópico son precisamente las que se encuentran en el máximo de la curva. En la Fig. 3 mostramos nuevamente la función $R(\omega)$

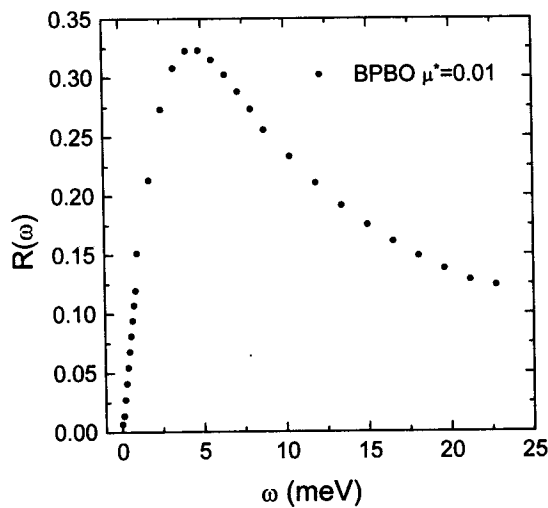


FIGURA 1. Función de peso $R(\omega)$ en función de ω (en meV) para $\mu^* = 0.01$. Esta gráfica está basada en la función espectral $\alpha^2(\omega)F(\omega)$ para el compuesto $\text{BaPb}_{0.7}\text{Bi}_{0.3}\text{O}_3$.

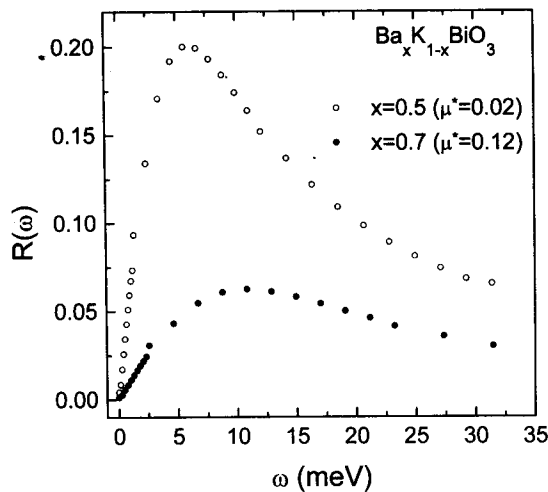


FIGURA 2. Función $R(\omega)$ en función de ω para el compuesto $\text{Ba}_x\text{K}_{1-x}\text{BiO}_3$. En esta gráfica mostramos las siguientes dos composiciones: $x = 0.5$ ($\mu^* = 0.02$) y $x = 0.7$ ($\mu^* = 0.12$).

vs. ω (meV), pero ahora exclusivamente para el compuesto $\text{Ba}_x\text{K}_{1-x}\text{BiO}_3$ ($x = 0.7$), haciendo una variación del potencial Coulombiano $\mu^* = 0.10$ y $\mu^* = 0.12$. Se puede notar que las dos curvas tienen la misma forma general, pero man-

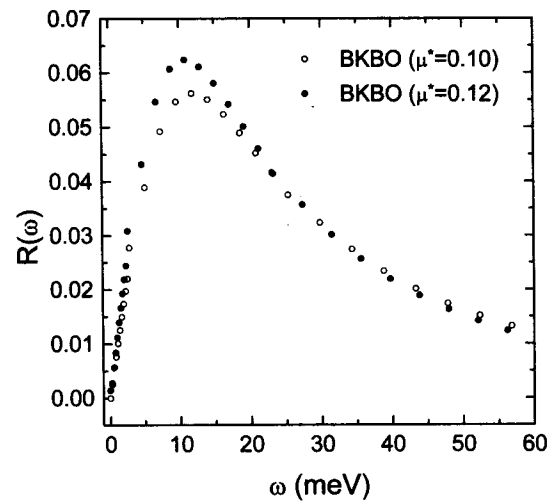


FIGURA 3. Resultados para la función de peso $R(\omega)$ en función de ω para el compuesto $\text{Ba}_{0.7}\text{K}_{0.3}\text{BiO}_3$. Los cálculos fueron realizados para dos valores del potencial Coulombiano $\mu^* = 0.10$ y $\mu^* = 0.12$.

tienen una diferencia importante en valor absoluto. El valor del máximo aumenta y se hace más agudo conforme aumenta el valor de μ^* , en el otro caso, cuando μ^* tiene cero (resultado de la teoría BCS) el máximo es cada vez más amplio. Es decir, con valores pequeños del potencial Coulombiano obtendremos un valor de α muy cercano a $1/2$.

4. Conclusiones

Basados en la aproximación de Rainer y Culetto y las funciones espectrales para los compuestos cerámicos superconductores $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ y $\text{Ba}_x\text{K}_{1-x}\text{BiO}_3$, hemos encontrado que no todos los fonones tienen la misma contribución hacia el coeficiente isotópico de dichos sistemas. En particular, se pudo observar que las frecuencias fonónicas con una contribución óptima tienen un máximo en aproximadamente $1/5$ de la energía máxima de los fonones.

Agradecimientos

Este trabajo fue parcialmente financiado por DGAPA-UNAM, bajo el contrato IN102196 y por el CONACyT bajo los contratos 2661P-A9507 y 25582-E.

* Dirección permanente: Facultad de Ciencias Físico-Matemáticas, P. Optoelectrónica e Instituto de Física, BUAP.

1. A.W. Sleight *et al.*, *Solid State Commun.* **17** (1975) 27.
2. R.J. Cava *et al.*, *Nature* **332** (1988) 814; L.F. Mattheiss *et al.*, *Phys. Rev B* **37** (1988) 3745.
3. O. Navarro, *Introducción a la Superconductividad* (Aula Magna UAS, 1997) Vol. **11**.

4. D. Rainer and F.J. Culetto, *Phys. Rev.* **B19** (1979) 2540; J.P. Carbotte, *Rev. Mod. Phys.* **62** (1990) 1027; O. Navarro and E. Chavira, *Physica C* **282-287** (1997) 1825.
5. R. Baquero *et al.*, *Rev. Mex. Fis.* **35** (1989) 461.
6. M. Shirai *et al.*, *J. Phys.: Condensed Matter* **2** (1990) 3553.
7. O. Navarro, *Physica C* **265** (1996) 73.
8. O. Navarro and R. Escudero, *Physica C* **170** (1990) 405.