

УДК 538.945.01

Корреляционные эффекты в диффузии через системы, испытывающие фазовый переход 2 рода

И. В. Соколовский¹, А. Ю. Зюзин², С. А. Ктиторов^{1,2}

¹Санкт-Петербургский Государственный Электротехнический Университет
«ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина), г. Санкт-Петербург, Россия

²Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе РАН,
г. Санкт-Петербург, Россия
Moya_elektronka@mail.ru

Инжекция подвижных дефектов, в частности водорода, в вещества, испытывающие фазовый переход второго рода, сопровождается возникновением корреляционных эффектов, влияющих на взаимодействие между этими дефектами. К числу актуальных физических систем можно отнести высокотемпературные сверхпроводники, ферромагнетики, сегнетоэлектрики, мультиферроики. В данной работе рассмотрен сверхпроводник, в котором подвижные примеси локально сдвигают температуру сверхпроводящего перехода. Показано, что взаимодействие Бардина–Купера–Шриффера (БКШ) в окрестности примеси может отличаться как величиной, так и знаком от своего объемного значения. При рассмотрении водорода в качестве примеси было определено, что такая подсистема локально увеличивает эффективное притяжение между электронами, что в конечном итоге изменяет значение температуры сверхпроводящего перехода. Кроме того, используя теорию Гинзбурга–Ландау, было показано, что примеси имеют тенденцию притягиваться друг к другу независимо от того, в какую сторону они сдвигают критическую температуру. Наконец, при рассмотрении примеси вблизи границы сверхпроводник – нормальный металл были получены 3 характерных распределения для примесей с различным значением константы электрон-электронного взаимодействия.

Введение

С момента открытия сверхпроводимости в 1911 году голландским физиком Х. Камерлинг–Оннесом прошло более ста лет. На протяжении нескольких десятилетий веществом, обладающим наивысшей температурой сверхпроводящего перехода, считалось соединение Nb_3Ge , для которого $T_C = 23,9$ К. В связи с таким малым значением критической температуры практическое применение сверхпроводников оставалось ограниченным, так как для использования устройств на их основе требовалось охлаждение с использованием жидкого гелия, что невыгодно с экономической точки зрения.

Прорыв наступил в 1986 году, когда К. А. Мюллер и Дж. Беднорц получили соединение на основе лантана, бария, меди и кислорода, обладающее критической температурой $T_C = 30$ К [1], что вызвало повышенный интерес экспериментаторов к оксидным керамикам. В 1987 году У. Маокунь и П. Чжу достигли значения $T_C = 93$ К для оксида иттрия-бария-меди $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ (YBCO) [2]. Это открытие стало очень важным для практического применения сверхпроводников, так как критическая температура YBCO превышает температуру кипения азота при атмосферном давлении (77,4 К), что позволяет использовать охлаждение с помощью жидкого азота, а не гелия.

Все сверхпроводники, обладающие критической температурой выше точки кипения азота, принято называть высокотемпературными (ВТСП). Наивысшей на сегодняшний день критической температурой, равной 135 К, при нормальном давлении обладает соединение $HgBa_2Ca_2Cu_3O_8$, которое было получено группой ученых из России, Франции и США в 1993 году [3]. Также стоит отметить, что недавно в журнале «Nature» была опубликована статья, в которой сообщается о достижении температуры сверхпроводящего перехода в 250 К у гидрида лантана LaH_{10} , однако для этого пришлось приложить давление порядка 170 ГПа [4].

Так как современные высокотемпературные сверхпроводники обладают критической температурой выше 100 К, то можно ожидать, что примеси в них образуют относительно подвижную подсистему благодаря термоактивированной прыжковой диффузии, в которой подвижность легких примесей увеличивается при переходе в сверхпроводящее состояние за счет модификации электронного спектра [5]. С другой стороны, можно предположить, что сами примеси влияют на электронный спектр. В этом случае при их движении возможно образование областей с различными критическими температурами. То есть будут возникать неоднородные сверхпроводящие состояния.

При этом важно отметить, что для низкотемпературных сверхпроводников такой вопрос ставить нельзя вследствие того, что термоактивированные прыжки примесей в сверхпроводящем состоянии практически запрещены.

Оптимальная концентрация подвижных примесей

Присутствие подвижной подсистемы локально модифицирует физические свойства сверхпроводника, в частности, критическую температуру. Воз-

никает вопрос: какое влияние на пространственное распределение подвижной подсистемы оказывает локальное изменение критической температуры?

Рассмотрим энергию конденсации сверхпроводника объема V , т. е. энергию, равную разности свободных энергий Гиббса нормального и сверхпроводящего состояний. В приближении среднего поля в модели Бардина–Купера–Шриффера (БКШ) при условии малости температуры по сравнению с величиной сверхпроводящей щели энергия конденсации определяется следующим выражением [6]:

$$E_C = -\frac{\nu V}{2} |\Delta|^2 \equiv -\varepsilon_C V e^{-2/\nu\lambda}, \quad (1)$$

где ν – плотность электронных состояний на уровне Ферми; Δ – величина энергетической щели; λ – константа электрон-электронного БКШ взаимодействия; ε_C – коэффициент величиной порядка энергии Дебая. Заметим, что второе равенство в (1) справедливо при низких температурах.

Инжектируем теперь в объем $V_0 \ll V$ сверхпроводника N частиц. Предполагается, что эти частицы изменяют экспоненту в (1) путем усиления или ослабления притяжения между электронами

$$\lambda \rightarrow \lambda + C\alpha, \quad (2)$$

где $C = N/V_0$ – концентрация инжектированных частиц; α – константа.

Энергия конденсации такой системы равна

$$E_C = -\varepsilon_C \left[(V - V_0) e^{-2/\nu\lambda} + V_0 e^{-2/(\lambda+C\alpha)\nu} \right]. \quad (3)$$

Отсюда для изменения энергии конденсации в результате инжекции N частиц получаем

$$\delta E_C = -\varepsilon_C V_0 \left[e^{-2/(\lambda+C\alpha)\nu} - e^{-2/\nu\lambda} \right] \sim -C^{-1} \left[e^{-2/(\lambda+C\alpha)\nu} - e^{-2/\nu\lambda} \right]. \quad (4)$$

Схематически зависимость δE_C от концентрации инжектированных частиц представлена на рис. 1.

При инжектировании частиц в сверхпроводник возможны две характерные ситуации, при которых примеси локально либо увеличивают ($\alpha C/\lambda > 0$), либо уменьшают ($\alpha C/\lambda < 0$) константу взаимодействия. В обоих случаях система имеет выигрыш энергии конденсации при увеличении концентрации, что означает, что инжектированные частицы предпочитают более плотное состояние. При данном числе частиц увеличение концентрации означает уменьшение объема, занимаемого инжектированными частицами.

Стоит отметить, что представленный подход не может быть использован для систем с высокой концентрацией примеси $|\alpha C| \approx |\lambda|$, когда выражение (4) должно быть скорректировано. Однако, так как при $C \rightarrow 0$ выражение (4) в обоих случаях имеет конечное значение, а при $C \rightarrow \infty$ оно стремится к нулю, то существует некоторое оптимальное значение концентрации, соответствующее минимуму энергии конденсации.

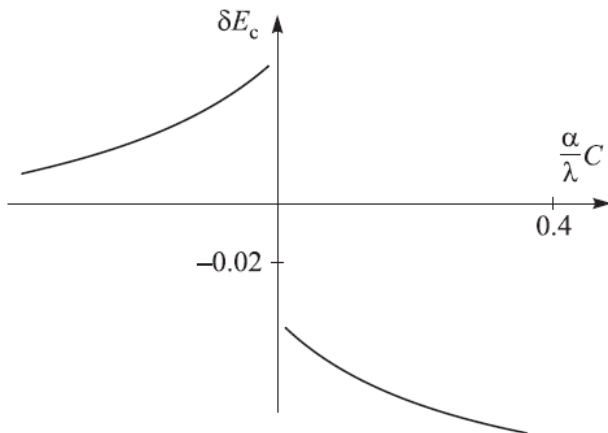


Рис. 1. Зависимость δE_C от концентрации инжектированных частиц при $\lambda\nu = 0.4$

Сам факт притяжения между инжектированными частицами, локально изменяющими критическую температуру, может быть подтвержден в рамках теории Гинзбурга–Ландау. Запишем для этого выражение для полной свободной энергии сверхпроводника в отсутствии магнитного поля:

$$F = F_n + \int d\mathbf{r} \left(D |\nabla \Psi(\mathbf{r})|^2 + a(\mathbf{r}) |\Psi(\mathbf{r})|^2 + \frac{b}{2} |\Psi(\mathbf{r})|^4 \right), \quad (5)$$

где F_n – свободная энергия нормального состояния; $D = \hbar^2/4m$; \hbar – приведенная постоянная Планка; m – масса электрона; Ψ – параметр порядка; $a = (T - T_C)\beta$, $\beta < 0$; b – зависящий только от плотности вещества коэффициент.

Здесь мы предполагаем, что из-за примесей, влияющих на критическую температуру, коэффициент $a(\mathbf{r})$ имеет поправку $a(\mathbf{r}) = a_0 + \delta a(\mathbf{r})$, которая зависит от координаты. В то время как в однородном сверхпроводнике $a(\mathbf{r}) = a_0 < 0$, в окрестности примеси, уменьшающей T_C , может возникнуть ситуация, при которой $a(\mathbf{r}) > 0$.

Рассчитанный второй порядок по $\delta a(\mathbf{r})$ к величине свободной энергии имеет вид

$$\delta F = -|\Psi_0|^2 \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \delta a(\mathbf{r}_1) G(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) \delta a(\mathbf{r}_2), \quad (6)$$

где $|\Psi_0|^2$ – плотность куперовских пар; $G(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)$ – функция Грина, которая удовлетворяет уравнению

$$(-D\Delta - 4a_0)G(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) = \delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2). \quad (7)$$

В выражении (7) $\delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)$ – дельта-функция.

Из уравнения (6) получим выражение для энергии взаимодействия между двумя одинаковыми примесями, расположенными в точках \mathbf{R}_1 и \mathbf{R}_2 соответственно, в областях, меньших, чем корреляционная длина:

$$\delta F(\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2) = -|\Psi_0|^2 \left(\int d\mathbf{r} \delta a(\mathbf{r}) \right)^2 G(\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2). \quad (8)$$

Отсюда следует, что примеси, для которых $\delta a(\mathbf{r}_{1,2})$ имеют одинаковый знак, притягиваются друг к другу.

Пространственное распределение энергии примесей вблизи границы сверхпроводник – нормальный металл

Рассмотрим распределение подвижных примесей вблизи границы сверхпроводник – нормальный металл. Для этого запишем гамильтониан в модели БКШ:

$$H_{BCS} = \int d\mathbf{r} \lambda(\mathbf{r}) \Psi_{\uparrow}^{\dagger}(\mathbf{r}) \Psi_{\downarrow}^{\dagger}(\mathbf{r}) \Psi_{\downarrow}(\mathbf{r}) \Psi_{\uparrow}(\mathbf{r}). \quad (9)$$

Здесь мы ввели пространственно зависимую константу взаимодействия, так как в окрестности дефекта возможна модификация фононного спектра и кулоновского взаимодействия электронов. Пусть λ_0 – это объемная константа взаимодействия, тогда вблизи примеси имеем $\lambda(\mathbf{r}) - \lambda_0 \neq 0$. Данное неравенство определяет БКШ радиус примеси.

Пусть примесь помещена в точку \mathbf{R} . Предположим для простоты, что радиус примеси имеет порядок длины волны де Бройля. Поправка к энергии благодаря наличию этой примеси определяется следующим образом:

$$\delta F(\mathbf{R}) = \int d\mathbf{r} \delta \lambda(\mathbf{r}) |\Psi(\mathbf{R})|^2 = \int d\mathbf{r} \delta \lambda(\mathbf{r}) \left| T \sum_{\omega_n} F(\mathbf{R}, \mathbf{R}'; \omega_n) \right|^2, \quad (10)$$

где $\Psi(\mathbf{R})$ – модуль локального значения волновой функции куперовской пары; $F(\mathbf{R}, \mathbf{R}'; \omega_n)$ – аномальная компонента функции Грина сверхпроводника; $\omega_n = (2n+1)\pi kT/\hbar$ – мацубаровская частота; k – постоянная Больцмана.

Чтобы получить поправку к свободной энергии, необходимо определить аномальную компоненту функции Грина путем решения системы уравнений:

$$\begin{pmatrix} i\omega_n + \varepsilon_f + \frac{\nabla^2}{2m} & \Delta(\mathbf{r}, T) \\ \Delta^*(\mathbf{r}, T) & i\omega_n - \varepsilon_f - \frac{\nabla^2}{2m} \end{pmatrix} G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega_n) = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}), \quad (11)$$

где $\Delta(\mathbf{r}, T)$ – ступенчатая функция, равная нулю в области нормального металла и константы $\Delta(T)$ в сверхпроводнике.

В нормальной области сверхпроводящие корреляции возникают благодаря эффекту близости. Для температуры $T \sim |\Delta(T)|$ на расстоянии от границы $R \leq \hbar v_f / kT$, где v_f – фермиевская скорость, энергия оценивается как

$$\delta F(\mathbf{R}) \sim \left\{ v\Delta(T) \ln \left| RT/vv_f \right| \right\}^2 \int d\mathbf{r} \delta\lambda(\mathbf{r}). \quad (12)$$

На больших расстояниях энергия уменьшается экспоненциально.

Стоит отметить, что если $\int d\mathbf{r} \delta\lambda(\mathbf{r}) \sim \varepsilon_f / p_f^3$, где ε_f и p_f есть соответственно энергия и импульс Ферми, то имеем

$$\delta F(\mathbf{R}) \sim \Delta^2(T) / \varepsilon_f. \quad (13)$$

Рассмотрим теперь возможные реализации энергетического профиля. Предположим, что λ_0 равно нулю в нормальном металле и принимает конечные значения в сверхпроводнике. Следовательно, сам фактор $\int d\mathbf{r} \delta\lambda(\mathbf{r})$ зависит от расстояния до границы сверхпроводник – нормальный металл.

Учитывая это обстоятельство, рассмотрим три основных случая для значения константы взаимодействия на примеси, а именно, отталкивание, слабое и сильное притяжение (относительно значения в объеме). Соответствующие профили энергии схематично показаны на рис. 2.

Из рис. 2 следует, что примесь с отрицательной константой взаимодействия (кривая 1) имеет тенденцию к отталкиванию от границы в область нормального металла, где свободная энергия меньше. Для примеси с относительно слабым притяжением (кривая 2) существует минимум свободной энергии в области границы сверхпроводник–нормальный металл. Наконец, для примеси с сильным притяжением между электронами (кривая 3) энергетически выгодно перемещаться в объемную часть сверхпроводника.

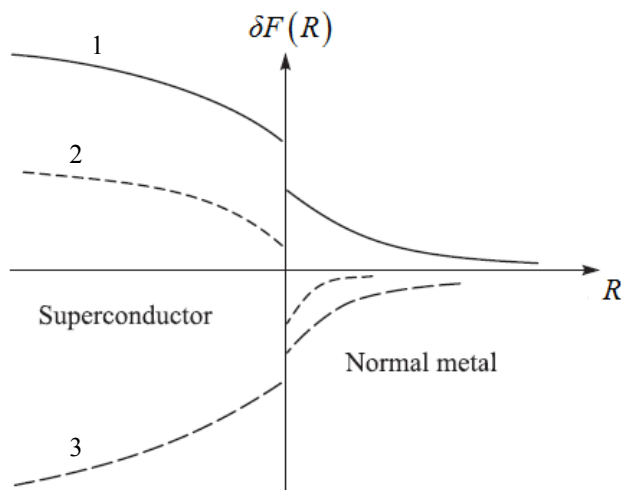


Рис. 2. Профили энергии для примесей с различными значениями БКШ взаимодействия: 1 – отталкивание, 2 – слабое притяжение, 3 – сильное притяжение

Обсуждение результатов

Обсудим энергетический профиль вблизи сверхпроводящего вихря. Вихри возникают в сверхпроводниках второго рода при внешнем магнитном поле, значение которого лежит в диапазоне между первым H_{c1} и H_{c2} вторым критическими полями, и представляют собой сверхпроводящие токи, циркулирующие вокруг несверхпроводящего ядра размером порядка длины когерентности ξ . Вихри характеризуются сильной зависимостью сверхпроводящего параметра порядка Ψ от расстояния: в центре вихря параметр порядка равен нулю и плавно возрастает до равновесного значения в отсутствии магнитного поля на расстоянии, равном ξ . Кроме того, внутри вихря константа БКШ взаимодействия сохраняет постоянное значение. Поэтому ситуации, в которых на примесях в сверхпроводнике второго рода есть отталкивание или сильное притяжение могут быть рассмотрены так же, как и в случае интерфейса сверхпроводника и нормального металла.

Стоит заметить, что к сверхпроводникам второго рода относится большинство высокотемпературных сверхпроводников, в частности оксидные ВТСП.

Величина подвижности дефектов определяет скорость перехода к равновесию. С экспериментальной точки зрения необходимо, чтобы в разумные сроки дефекты распространялись на расстояния порядка длины когерентности сверхпроводника.

Рассмотрим водород в качестве подвижной примеси. Водород является легким элементом, и характеризуется высокочастотными локальными фоновыми колебаниями. Такие фононы, увеличивая эффективное притяжение между электронами, сильно влияют на температуру перехода.

Для оценки предположим, что длина когерентности находится в диапазоне $10^{-6} - 10^{-5}$ см. Коэффициент диффузии водорода большой, и при температурах около 100 К его значения могут находиться в широком диапазоне $10^{-14} - 10^{-8}$ см²/с [7]. При наибольших значениях коэффициента диффузии водород диффундирует на расстояния длины когерентности за $10^{-4} - 10^{-2}$ с, тогда как для наименьших значений – в течение $10^2 - 10^4$ с. Отметим, что даже в последнем случае время диффузии экспериментально разумное.

Таким образом, в работе был рассмотрен сверхпроводник, в котором подвижные примеси, к числу которых можно отнести и атомы водорода, локально изменяют сверхпроводящие свойства. Было показано, что примеси имеют тенденцию притягиваться друг к другу независимо от того, уменьшают или увеличивают они критическую температуру. Следовательно, примеси стремятся к образованию более конденсированных состояний.

Для примесей с меньшим по сравнению с объемом сверхпроводника локальным БКШ притяжением вблизи границы сверхпроводник – нормальный металл существует минимум энергии, что существенно увеличивает вероятность нахождения этих примесей вблизи интерфейса. Такое поведение примесей может быть использовано, например, для хранения водорода в искусственных соединениях с развитыми границами раздела между сверхпроводящей и нормаль-

ной фазой, так как атомы водорода в этом случае будут удерживаться вблизи этих границ.

Рассмотренный подход также может быть развит для описания свойств примесей в других системах, испытывающих фазовый переход второго рода, к которым относятся сегнетоэлектрики, ферромагнетики, мультиферроики. Последние являются наиболее перспективными с точки зрения управления потоками водорода с помощью электрических и магнитных полей. В будущем планируется получить обобщенное уравнение диффузии для таких систем, связанное с локальным упорядочиванием при фазовом переходе.

Список литературы

1. Bednorz J. G., Muller K. A. Possible high T_c superconductivity in the Ba-La-Cu-O system. *Zeitschrift Fur Physik B Condensed Matter*, 64(2), p. 189–193 (1986).
2. Wu M. K., Ashburn J. R., Torng C. J., Hor P. H., Meng R. L., Gao L., Chu C. W. Superconductivity at 93 K in a new mixed-phase Y-Ba-Cu-O compound system at ambient pressure. *Physical Review Letters*, 58(9), p. 908–910. (1987).
3. Antipov E. V., Putilin S. N., Kopnin E. M., Capponi J. J., Chaillout C., Loureiro S. M., Santoro A. Mercury-based copper mixed-oxide superconductors. *Physica C: Superconductivity*, 235–240, p. 21–24 (1994).
4. Drozdov A. P., Kong P. P., Minkov V. S., Besedin S. P., Kuzovnikov M. A., Mozaffari S., Erements M. I. Superconductivity at 250 K in lanthanum hydride under high pressures. *Nature*, 569 (7757), p. 28–31 (2019).
5. Kagan Y., Prokof'ev N. V. Quantum diffusion and depolarization of muons in superconductors. *Physics Letters A*, 159(4–5), p. 289–294 (1991).
6. *Statistical Physics Part 2, Vol. 9: Landau-Lifshitz Course Of Theoretical Physics.*
7. Fukai Y. *The Metal-Hydrogen System, Basic Bulk Properties.* Springer, Berlin (2005).

Correlation effects in diffusion through systems that undergoes a second-order phase transition

I. V. Sokolovskii

Saint Petersburg Electrotechnical University «LETI», Saint Petersburg
Moya_elektronka@mail.ru

The injection of mobile defects, in particular hydrogen, into substances that undergoes a second-order phase transition is accompanied by the appearance of correlation effects that influence the interaction between these defects. High-temperature superconductors, ferromagnetics, ferroelectrics, and multiferroics can be classified as actual physical systems. We consider in this paper a superconductor in which mobile impurities locally shift the temperature of the superconducting transition. It is shown that the BCS interaction in the vicinity of an impurity can differ both in magnitude and in sign from its bulk value. When considering hydrogen as an impurity, it was determined that such subsystem locally increases the effective attraction between electrons, which ultimately changes the value of the superconducting transition temperature. In addition it was shown using the Ginzburg–Landau theory that impurities tend to attract each other no matter which way they shift the critical temperature. Finally, when considering an impurity near the superconductor – normal metal boundary, 3 characteristic distributions for impurities with different values of the electron – electron interaction constant were obtained.