Лекція 20

30. Залежність величини надпровідної щілини від температури

Це питання дуже важливе, бо величина щілини не може не визначатися температурою. Таке твердження зрозуміле, оскільки само явище НП є температурозалежним і існує лише в певному діапазоні досить низьких, якщо не мати на увазі високотемпературну НП, температур. В точці T_c енергії обох – нормальної та НП – фаз співпадають, $E_N = E_S$, а енергетичний виграш НП фази у порівнянні з нормальною цілком обумовлений скінченою величиною $|\Delta_S(T)|$, тому логічно припустити, що $\Delta_S(T_c) = 0$. На якісному рівні ми на питання про залежність $\Delta_S(T)$ фактично відповіли; що ж стосується явного виду цієї залежності, то і його зрозуміти нескладно.

Дійсно, як ми вже знаємо, для розриву пари та створення двох вільних елементарних збуджень необхідно витратити енергію, рівну $2|\Delta_S(T)|$. Якщо температура задовольняє умові $T \gg 2|\Delta_S(T)|$, то ясно, що багато електронних пар буде термічно збуджено з їх основного зв’язаного стану у такий, який відповідає вільним електронам. Це, в свою чергу, означає, що у

$\mathbf{k}$-просторі буде багато комірок, заповнених одиночними електронами, які не приймають участі у взаємних і скорельованих переходах пар типу $\{\mathbf{k},-\mathbf{k}\} \square \ \{\mathbf{q},-\mathbf{q}\}$. Такі переходи, як ми вже знаємо, знижують енергію системи, і якщо їм щось перешкоджає, то, зрозуміло, енергія E_S почне зростати, наближаючись до E_N. Стани ж вільних електронів не роблять внесок у формування НП щілини, яка для $T = 0$ визначалася сумою

$$\Delta_S(0) = V\sum\nolimits_{\mathbf{k}}^{\bullet} u_{\mathbf{k}} v_{\mathbf{k}} \, .$$

З цієї формули випливає, що чим більше буде розірваних пар, тим більше елементарних збуджень з'явиться у системі і тим меншою буде величина НП щілини.

Проаналізуємо проблему на якісному рівні.

Відомо, що елементарні збудження у металах підпорядковуються статистиці Фермі-Дірака, а ймовірність заповнення електроном одночастинкового стану з хвильовим вектором $\mathbf{k}$ задається Фермі-розподілом

$$f_{\mathbf{k}} = (e^{E_{\mathbf{k}}/T} + 1)^{-1}; \quad (k_B = 1),$$

де $E_{\mathbf{k}}$ – знайдена вище величина енергії елементарного збудження. При $T \ll E_{\mathbf{k}}$, функція $f_{\mathbf{k}} \sim \exp(E_{\mathbf{k}}/T) \ll 1$, а при $T \gg E_{\mathbf{k}}$ значення $f_{\mathbf{k}} \to 1/2$.

Якщо хоча б один із станів $\mathbf{k}$ або $-\mathbf{k}$ заповнений, то, як ми вже неодноразово підкреслювали, пара $\{\mathbf{k},-\mathbf{k}\}$ випадає з участі у формуванні НП стану в цілому. Звідси робимо суттєвий висновок, що ймовірність того, що пара $\{\mathbf{k}, -\mathbf{k}\}$ взмозі приймати участь у відповідних процесах дорівнює $1-2f_{\mathbf{k}}$.

Тоді вираз для повної енергії металічної системи при $T \neq 0$, можна представити у вигляді:

$$E = 2\sum_{\mathbf{k}} \varepsilon(\mathbf{k})(1-2f_{\mathbf{k}})v_{\mathbf{k}}^2 + 2\sum_{\mathbf{k}} |\varepsilon(\mathbf{k})| f_{\mathbf{k}} - $$
$$-V\sum_{\mathbf{k}}^{\bullet} u_{\mathbf{k}} v_{\mathbf{k}} (1-2f_{\mathbf{k}}) \sum_{\mathbf{q}}^{\bullet} u_{\mathbf{q}} v_{\mathbf{q}} (1-2f_{\mathbf{q}}) .$$

Перший доданок у ньому – кінетична енергія пар (“НП” частинок у теорії Гінзбурга-Ландау), другий – кінетична енергія елементарних збуджень, третє – взаємодія пар з сумарним хвильовим вектором $\mathbf{K} = 0$, що відповідає теорії БКШ. Додаткові множники відображають ймовірності врахованих доданків у сенсі, що оговорений вище.

Для скінчених температур термодинамічний стан системи визначає не енергія, а вільна енергія

$$F = E - TS_{en} ,$$

де

$$S_{en} = -2\sum_{\mathbf{k}} [\, f_{\mathbf{k}} \ln f_{\mathbf{k}} + (1-f_{\mathbf{k}}) \ln(1-f_{\mathbf{k}})]$$

– ентропія одиночних елементарних збуджень, або квазічастинок. Тепер знаходження функцій $v_{\mathbf{k}}^2$, що відповідають мінімуму вільної енергії, або, що те ж саме, стану термодинамічної рівноваги, робиться на основі умов

$$\frac{\partial F}{\partial v_{\mathbf{k}}^2} = 0 .$$

Виконуючи ті ж самі обчислення, що викладені вище, приходимо до рівняння

$$\frac{u_{\mathbf{k}} v_{\mathbf{k}}}{1-2v_{\mathbf{k}}^2} = \frac{\Delta_S(T)}{2\varepsilon(\mathbf{k})},$$

де тепер $\Delta_S(T) = \sum_{\mathbf{q}}^{\bullet} u_{\mathbf{q}} v_{\mathbf{q}} (1-2f_{\mathbf{q}})$. І видно, що у відповідності до температурної поведінки $f_{\mathbf{k}}$ можна стверджувати про існування граничних значень:

$$\Delta_S(T) = \begin{cases} \Delta_S(0), & T \ll \Delta_S(0); \\ 0, & T \gg \Delta_S(0). \end{cases}$$

Як і раніше, коефіцієнти uv-перетворення задовольняють умові $u_{\mathbf{k}}^2 + v_{\mathbf{k}}^2 = 1$ і при цьому

$$v_{\mathbf{k}}^2 = \frac{1}{2}\left[1 - \frac{\varepsilon(\mathbf{k})}{E_{\mathbf{k}}}\right]; \quad u_{\mathbf{k}} v_{\mathbf{k}} = \frac{\Delta_S(T)}{E_{\mathbf{k}}};$$

$$E_{\mathbf{k}} = \sqrt{\varepsilon^2(\mathbf{k}) + |\Delta_S(T)|^2}.$$

З цих співвідношень маємо рівняння для щілини:

$$\Delta_S(T) = \frac{V}{2} \sum_{\mathbf{q}}^{\bullet} \frac{\Delta_S(T)}{E_{\mathbf{q}}} (1-2f_{\mathbf{k}}),$$

яке перепишемо шляхом стандартного переходу до інтегрування

$$\Delta_S(T)\left(1 - \frac{V}{2}\int_{-\hbar\Omega_D}^{\hbar\Omega_D} d\nu \rho(\nu) \frac{1-2f_\nu}{\sqrt{\nu^2 + |\Delta_S(T)|^2}}\right) = 0,$$

або, припускаючи, що усюди, крім $T = T_c$, величина $\Delta_S(T) \neq 0$ (рис. 20.1),

$$\frac{1}{\rho_F V} = \int_0^{\hbar\Omega_D} \frac{d\nu}{\sqrt{\nu^2 + |\Delta_S(T)|^2}} th \frac{\sqrt{\nu^2 + |\Delta_S(T)|^2}}{2T}.$$

При $T \to T_c$ з урахуванням того, що $\Delta_S(T) \to 0$ (див. рис. 20.1), з останнього рівняння отримуємо рівняння для величини критичної температури:

$$\frac{1}{\rho_F V} = \int_0^{\hbar\Omega_D} \frac{d\nu}{\nu} th \frac{\nu}{2T_c},$$

з якого, як можна показати, випливає, що $T_c = 1.14\hbar\Omega_D \exp(-1/\rho_F V)$.

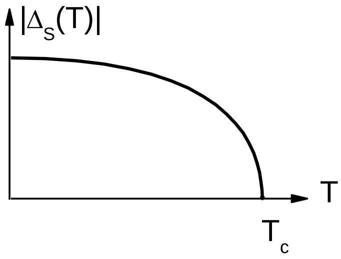

Рис. 20.1

Порівнюючи цей вираз з формулою для $|\Delta_S(0)| = 2\hbar\Omega_D \exp(-1/\rho_V V)$, бачимо, що має місце рівність

$$\frac{2|\Delta_S(0)|}{T_c} = 3.52,$$

яке в теорії БКШ має назву ***канонічного співвідношення***. Воно знаходить підтвердження в багатьох звичайних НП, в той же час у високотемпературних НП воно дорівнює 5-6, тобто приблизно є вдвічі більшим.

В області малих температур, $T \ll T_c$,

$$\Delta_S(T) \approx \Delta_S(0)[1 - \sqrt{\frac{T}{\Delta_S(0)}} e^{-\Delta_S(0)/T}],$$

а в поблизу температури переходу, $T \to T_c$,

$$\Delta_S(T) \approx T_c \sqrt{1 - \frac{T}{T_c}} \,.$$

Нарешті, формула для T_c дає безпосереднє пояснення ізотоп-ефекту. З множника перед експонентою $T_c \sim \Omega_D \exp(\cdots) \sim \sqrt{1/M}$, звідки дійсно $T_c M^{1/2} \approx const$.

31. Незатухаючий струм і ефект Мейсснера-Оксенфельда

31.1. *Струм розпарювання*. Ми ознайомились з найбільш важливою характеристикою НП систем – щілиною в їх електронному спектрі. Проте виникає законне питання: “А яке відношення вона має до явища НП?” Справді, а яке?

Так, ми знаємо, що у металах електрони взаємодіють з квантами коливань гратки, що на відміну від кулонівського відштовхування за деяких умов призводить до міжелектронного притягання. Останнє, як ми могли переконатись, знижує енергію фермі-системи та “розмиває” розподіл Фермі-Дірака у $\mathbf{k}$-просторі. При цьому в електронному спектрі такої системи виникає щілина (тобто основний стан відокремлений від решти збуджених скінченим енергетичним проміжком без електронних рівнів. Та чи має все це якийсь зв’язок з явищем НП?

Спробуємо показати, як і чому поява НП щілини перетворює метал на надпровідник, тобто створює передумови для існування довго живучого незатухаючого струму. Спочатку звернемося до нормального металу і розглянемо розподіл Фермі у ньому при $T = 0$, коли по металу тече електричний струм.

По-перше, коли струму нема, всі електрони знаходяться на станах всередині сфери Фермі, а всі стани поза неї – пусті. Помістимо метал в електричне поле $\mathbf{E}$, що викликає рух електронів, наприклад, вздовж осі x. Тоді їх ***прискореному*** руху в $\mathbf{r}$-просторі відповідає ***рівномірний*** рух з ***постійною*** швидкістю у $\mathbf{k}$-просторі. Дійсно, за законом Ньютона $\ddot{x} \equiv \dot{v}_x = eE_x / m$. Згадуючи, що $\mathbf{v} = \mathbf{p} / m = \hbar\mathbf{k} / m$, маємо: $\mathbf{k} = m\mathbf{v} / \hbar$, або $\dot{k}_x = (e / \hbar)E_x$, а $\dot{k}_x$ є швидкість електрона у $\mathbf{k}$-просторі, і вона насправді є постійною!

З цього випливає, що вся сфера Фермі почне зсуватися у $\mathbf{k}$-просторі вздовж осі x (вірніше, осі $\mathbf{k} = (k_x, 0, 0)$). Але такий рух продовжуватиметься доти, поки можуть прискорюватись електрони у $\mathbf{r}$-просторі. Зіткнення з різними дефектами, домішками, фононами викличуть гальмування електронів, і їх рух стане стаціонарним. У $\mathbf{k}$-просторі його встановленню відповідатимуть переходи, обумовлені розсіянням електронів, що мають максимальні x-ові компоненти імпульсів, у вільні комірки $\mathbf{k}$-простору. В результаті виникне динамічна рівновага, яка свідчить, що незважаючи на наявне електричне поле і рівномірний рух електронів у $\mathbf{k}$-просторі вздовж k_x, теж саме розсіяння призводить до того, що в цілому розподіл електронів у цьому просторі також стає стаціонарним. Сфера Фермі виявляється дещо зсунутою відносно початку координат, що природно для струмового стану. З іншого боку, розсіяння електронів на коливаннях гратки викликає передачу їй енергії і як наслідок її розігрів.

Тепер звернемося до НП стану. В ньому, як ми знаємо, електрони об'єднані у пари. При цьому струму (навіть у відсутності поля!) відповідатиме стан, в якому усі електронні пари мають однаковий імпульс $\hbar\mathbf{K}$. Нехай струм тече знову таки вздовж осі Ox, тобто $\mathbf{K}=(K_x,0,0)$. Це, в свою чергу, означає (див. рис. 20.2), що "розмита" границя Фермі буде зсунута на величну $\mathbf{K}/2=(K_x/2,0,0)$.

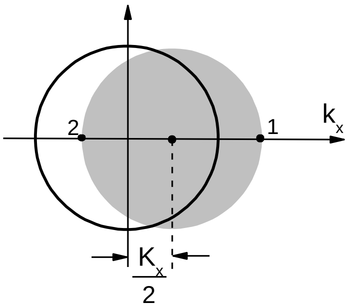

Рис. 20.2

Згадана розмитість стосується одночастинкового фермі-розподілу, або заповнення фермі-станів, у НП, а $K_x/2$ − в силу того, що сумарний імпульс належить двом частинкам одночасно.

Виберемо електронну пару $\{\mathbf{k}_1,\mathbf{k}_2\}$, складові імпульси якої дорівнюють $\hbar\mathbf{k}_1=\hbar(k_F^{(x)}+K_x/2,k_F^{(y)},k_F^{(z)})$ та $\hbar\mathbf{k}_2=\hbar(-k_F^{(x)}+K_x/2,-k_F^{(y)},-k_F^{(z)})$, а в загальному випадку мова йде про стан $\{\mathbf{k}+\mathbf{K}/2,-\mathbf{k}+\mathbf{K}/2\}$ із заданим вище сумарним хвильовим вектором $\mathbf{K}$ пари яка рухається вздовж осі x. В такому стані, проте, енергії електронів пари вже нееквівалентні і в принципі електрону з ефективною масою m та більшою енергією

$$\varepsilon^{(free)}(\mathbf{k}_1) = \frac{\hbar^2(\mathbf{k}_F + \mathbf{K}/2)^2}{2m},$$

здавалося б, вигідно було "скинути" частину своєї кінетичної енергії і перейти в область станів поблизу другого електрону, де енергії менші. Тоді б відбулося зниження енергії на величину

$$\varepsilon^{(free)}(\mathbf{k}_1) - \varepsilon^{(free)}(\mathbf{k}_2) =$$

$$= \frac{\hbar^2(\mathbf{k}_F + \mathbf{K}/2)^2}{2m} - \frac{\hbar^2(\mathbf{k}_F - \mathbf{K}/2)^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{m} k_F^{(x)} K_x.$$

Але, з іншого боку, ми добре знаємо, що при народженні вільної пари руйнується зв'язана пара, і енергія системи збільшується, як мінімум, на $2|\Delta_S(T)|$ (саме $2|\Delta_S(T)|$, а не $2|\Delta_S(0)|$, бо наш розгляд ніде не торкається T). Звідси стає по суті ясним, що при достатньо малих струмах (або, що те ж саме, малих $|\mathbf{K}|$) виграш у кінетичній енергії вільних частинок не зможе компенсувати програш у "потенціальній" (краще говорити, енергії кореляції), і пара зберігатиметься як ціле – стабільне – утворення. При цьому очевидно, що струмовий стан менш вигідний, чим нерухомий (безструмовий) стан конденсата. Спостережуваним прикладом є замкнене НП кільце, де зникнення НП стану проявляється, коли струм досягає критичної відмітки згідно умові

$$\frac{\hbar^2}{m} k_F K_{cr} = 2|\Delta_S(T)|,$$

де $\mathbf{K}_{cr}$ – відповідний критичний хвильовий вектор пари як цілого об’єкту, звідки прямо маємо критичний імпульс

$$|\mathbf{P}_{cr}| = \hbar K_{cr} = 2m|\Delta_S(T)|/p_F = 2|\Delta_S(T)|/v_F$$

(v_F – фермівська швидкість). При цьому неважко здогадатись, що для зв’язаної пари (“НП електронів”) $\mathbf{V}_{cr} = \mathbf{P}_{cr}/2m$ і, відповідно, величина критичного НП струму

$$|\mathbf{j}_S^{(cr)}| = n_S e |\mathbf{V}_{cr}| = \frac{n_S e}{m v_F}|\Delta_S(T)|.$$

Легко прийняти, що, зокрема, при $T = 0$ величина n_S – це, як і було раніше в теорії Лондонів, густина електронної рідини, яка однозначно зв’язана з лондонівською глибиною проникнення магнітного поля

$$\lambda_L^2 = \frac{mc^2}{4\pi n_S e^2} \qquad n_S = \frac{mc^2}{4\pi\lambda_L^2 e^2}.$$

Крім того, у попередньому розділі ми показали, що довжина когерентності $\xi_S = \hbar v_F / 2|\Delta_S(T)|$, або $|\Delta_S(T)| = \hbar v_F / 2\xi_S$. “Збираючи” ці співвідношення, приходимо до такої формули:

$$j_S^{(cr)} = \frac{\cancel{m}c^2}{4\pi\lambda_L^2 e^{\cancel{2}}}\cancel{e}\frac{1}{\cancel{m}\cancel{v_F}}\frac{\hbar\cancel{v_F}}{2\xi_S} = \frac{\hbar c^2}{8\pi e}\frac{1}{\lambda_L^2\xi_S},$$

яка зв’язує різні параметри мікроскопічної та феноменологічної теорій.

Ще один подібний зв'язок знайдемо, згадавши наступну формулу теорії Гінзбурга-Ландау:

$$\sqrt{2}H_{cm}=\frac{\Phi_0}{2\pi\lambda_L\xi_S}=\frac{\pi\hbar c/e}{2\pi\lambda_L\xi_S}\quad\rightarrow\quad\lambda_L\xi_S=\frac{\hbar c}{2\sqrt{2}eH_{cm}},$$

використовуючи яку, отримуємо шукане співвідношення

$$j_S^{(cr)}=\frac{\cancel{\hbar}c^{\cancel{2}}}{8\pi e}\frac{1}{\lambda_L}\frac{2\sqrt{2}H_{cm}}{\cancel{\hbar}\cancel{c}}=\frac{1}{2\sqrt{2}\pi}\frac{c}{\lambda_L}H_{cm}.$$

Отримані співвідношення показують повну відповідність між мікроскопічним і феноменологічним підходами, і оскільки другий з них дуже добре узгоджується з експериментальними спостереженнями, то і перший, тобто мікроскопічний, підхід має їм відповідати.

Струм $\mathbf{j}_S^{(cr)}$ називається ***струмом розпарювання***, бо його густина є такою, коли втрачається стійкість (енергетична вигідність) зв'язаних електронних пар і їх окремі складові, або електрони, переходять у свій звичайний вільний стан.

31.2. *Мікроскопічна природа ефекту Мейсснера-Оксенфельда*. Продемонструємо, нарешті, що існування щілини обумовлює ефект Мейсснера-Оксенфельда, для чого використаємо якісні міркування, оскільки строгі розрахунки досить складні і тому виходять за рівень нашого викладу.

Припустимо, що слабке магнітне поле не може змінити хвильову функцію основного стану, що складається з скорельованих пар електронів. Таке припущення може мати місце з таких двох причин:

1. По-перше, хвильова функція основного стану складається зі зв'язаних синглетних за своїм спіном пар електронів, тому дійсно у першому порядку поле на синглетний стан діяти не може (лише через порівняно мале примішування збуджених станів).

2. Присутність у спектрі щілини дозволяє припустити, що подібне примішування навіть ще більше зменшується як раз завдяки їй.

З цих тверджень випливає уявлення про ***жорсткість*** хвильової функції основного стану, яка свідчить про певну стійкість, або незмінність, хвильової функції саме відносно слабкого магнітного поля, яке не може вплинути на когерентний колектив спарених електронів. А це фактично і є ефект Мейсснера-Оксенфельда!

На більш формальній мові можна сказати наступне: нехай $\Psi(\{\mathbf{r}_j\})$ – хвильова функція електронів (треба мати на увазі і підкреслити, що мова йде саме про електрони, бо це за припущенням справжня хвильова функція, а не хвильова функція НП частинок теорії Гінзбурга-Ландау, яка, до речі, є функцією однієї координати $\mathbf{r}$). Тоді квантово-механічний струм у присутності зовнішнього поля має вигляд:

$$\mathbf{j}(\mathbf{r}) = \sum_j^N \int \{d\mathbf{r}_j\} \{ \frac{\hbar e}{2im} [\Psi^*(\{\mathbf{r}_j\}) \nabla_j \Psi(\{\mathbf{r}_j\}) - \Psi(\{\mathbf{r}_j\}) \nabla_j \Psi^*(\{\mathbf{r}_j\})] -$$

$$- \frac{e^2}{mc} \mathbf{A}(\{\mathbf{r}_j\}) |\Psi(\{\mathbf{r}_j\})|^2 \} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j),$$

де $\mathbf{A}(\{\mathbf{r}_j\})$ – векторний потенціал цього поля $\mathbf{H}_0$. Якщо останнє відсутнє, тобто $\mathbf{A}(\{\mathbf{r}_j\}) = 0$, то і струму у НП, звичайно, нема, і інтеграл від першого доданку дорівнює нулеві.

Таким чином, рівність

$$\mathbf{j}(\mathbf{r}) = \sum_j^N \int \{d\mathbf{r}_j\}\{\frac{\hbar e}{2im}[\Psi^*(\{\mathbf{r}_j\})\nabla_j \Psi(\{\mathbf{r}_j\}) - \Psi(\{\mathbf{r}_j\})\nabla_j \Psi^*(\{\mathbf{r}_j\})] = 0$$

є нова властивість основного стану, про яку ми припустили, що вона зберігатиметься і у слабкому полі, завдяки жорсткості хвильової функції. Тоді з першого (повного) виразу для струму ми негайно отримуємо співвідношення

$$\mathbf{j}(\mathbf{r}) = -\frac{e^2}{mc}\sum_j^N \int \{d\mathbf{r}_j\}\mathbf{A}(\{\mathbf{r}_j\})\,|\,\Psi(\{\mathbf{r}_j\})\,|^2\,\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}_j) = -const\mathbf{A}(\mathbf{r}),$$

що є ні що інше, як рівняння Лондонів, яке ми писали у формі

$$\mathbf{j}_S(\mathbf{r}) = -\frac{c}{4\pi\lambda_L^2}\mathbf{A}(\mathbf{r}) = -\frac{1}{c\Lambda}\mathbf{A}(\mathbf{r})\,;\ \Lambda \equiv \frac{4\pi\lambda_L^2}{c^2}\,.$$

А з нього і випливає ефект виштовхування зовнішнього магнітного поля з області, де існує НП конденсат, або “НП частинки”, що можуть рухатись у металі без опору, створюючи відповідні екрануючі струми, у чому, власне, і полягає ефект Мейсснера-Оксенфельда.