Лекція 3

3. Термодинамічні властивості надпровідників

3.1. *Критичне поле масивного матеріалу.* Розрахуємо поле H_{cm}, яке руйнує НП в масивному зразку. Як ми вже знаємо, коли зовнішнє поле $H_0 < H_{cm}$, то у відповідності до ефекту Мейсснера-Оксенфельда всередині, наприклад, циліндра індукція $\mathbf{B} = 0$, тобто магнітний момент одиниці об'єму

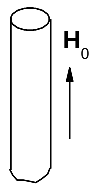

Рис. 3.1

$$\mathbf{M} = -\frac{1}{4\pi}\mathbf{H}_0 .$$

Це, в свою чергу означає, що поверхневі струми створюють момент, який компенсує зовнішнє поле. При зміні поля $\mathbf{H}_0$ на величину $d\mathbf{H}_0$ джерело поля виконує роботу над одиницею об'єму

$$-\mathbf{M}d\mathbf{H}_0 = \frac{1}{4\pi}\mathbf{H}_0 d\mathbf{H}_0 .$$

Звідси випливає, що повна зміна величини поля від 0 до H_0 відповідатиме роботі

$$-\int_0^{\mathbf{H}_0}\mathbf{M}d\mathbf{H}_0 = \frac{\mathbf{H}_0^2}{8\pi} .$$

Робота, як відомо, запасається у вигляді вільної енергії НП, що знаходиться у зовнішньому полі. Таким чином, вільну енергію НП у полі $F_S(\mathbf{H}_0)$ можна представити виразом:

$$F_S(\mathbf{H}_0) = F_S(0) + \frac{\mathbf{H}_0^2}{8\pi}.$$

Перехід до нормального стану відбувається у полі H_{cm}, в якому НП зникає, система стає нормальною, а отже

$$F_S(\mathbf{H}_{cm}) = F_N(0),$$

де $F_N(0)$ – вільна енергія нормального металу без поля. Тобто має місце рівність

$$F_S(0) + \frac{\mathbf{H}_{cm}^2}{8\pi} = F_N(0),$$

звідки

$$F_N(0) - F_S(0) = \frac{\mathbf{H}_{cm}^2}{8\pi}.$$

Останнє співвідношення дуже глибоке – воно показує, що поле H_{cm}, тобто критичне поле масивного НП зразка, є мірою вигідності НП стану відносно нормального стану тієї ж системи при тій же температурі $T < T_c$. Воно прямо визначає різницю вільних енергій двох станів. Звідси отримуємо ще одну назву критичного поля H_{cm} – ***критичне термодинамічне поле***.

3.2. *Ентропія надпровідника*. Знайдемо ентропію НП, для чого згадаємо перше начало термодинаміки. Воно гласить:

$$\delta Q = \delta R + \delta U ,$$

де δQ – приріст тепла у тілі, δR – робота, що пішла, наприклад, на збільшення об'єму, а δU – приріст внутрішньої енергії. За означенням вільна енергія має вигляд

$$F = U - TS^{(en)},$$

де $S^{(en)}$ – ентропія. Варіація вільної енергії має вигляд:

$$\delta F = \delta U - T\delta S^{(en)} - S^{(en)}\delta T .$$

З іншого боку, для зворотних процесів $\delta Q = T\delta S^{(en)}$, звідки (див. перше начало) $\delta U = T\delta S^{(en)} - \delta R$. Використовуючи цю рівність, знайдемо:

$$\delta F = \cancel{T\delta S^{(en)}} - \delta R - \cancel{T\delta S^{(en)}} - S^{(en)}\delta T = -\delta R - S^{(en)}\delta T ,$$

тобто ентропія НП

$$S^{(en)} = -(\frac{\delta F}{\delta T})_R \equiv -(\frac{\partial F}{\partial T})_R .$$

Використаємо останню формулу і формулу для різниці вільних енергій, а саме:

$$-\frac{\partial}{\partial T}[F_N(0) - F_S(0)] = (S_N^{(en)} - S_S^{(en)}) = -\frac{1}{8\pi}\frac{\partial H_{cm}^2(T)}{\partial T} =$$

$$= -\frac{1}{4\pi} H_{cm}(T)(\frac{\partial H_{cm}(T)}{\partial T})_R .$$

Згадуючи, що

$$H_{cm}(T) = H_{cm}(0)(1 - \frac{T^2}{T_c^2}),$$

приходимо до кількох висновків.

а) Насамперед, з теореми Нернста відомо, що при T=0 ентропія має дорівнювати нулеві. Це вимагає рівності похідної

$$(\frac{\partial H_{cm}(T)}{\partial T})_{T=0} = 0,$$

що прямо випливає з формули для $H_{cm}(T)$.

б) По-друге, ця ж формула, а вона, нагадаю, є результатом експерименту, дає, що

$$\frac{\partial H_{cm}(T)}{\partial T} < 0,$$

звідки отримуємо цікаву нерівність:

$$S_S^{(en)} < S_N^{(en)}.$$

в) По-третє, оскільки при T=T_c поле $H_{cm}(T_c) = 0$, то в цій точці

$$S_S^{(en)} = S_N^{(en)}.$$

Всі три висновки легко зобразити функцією з мінімумом (рис. 3.2).

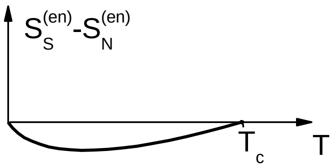

Рис. 3.2

Таким чином, підсумуємо:

– НП стан має більш нижчу ентропію, а це означає, що йому відповідає більший порядок, або НП стан виявляється впорядкованим у порівнянні з нормальним;

– перехід при $T=T_c$ відбувається без виділення скритої теплоти – іншими словами, це є перехід ІІ-го роду;

– при $T<T_c$ різниця ентропій не дорівнює нулю, і якщо перехід іде з нормального стану до НП у зовнішньому магнітному полі, то скрита теплота виділятиметься, тобто магнітне поле змінює рід переходу з ІІ-го на І-ий.

Отже, ми розглянули найпростіші ситуації, записали відповідні формули, і треба звернути увагу на таку дивну обставину. Усього декілька термодинамічних співвідношень і лише один експериментальний факт – температурна залежність критичного поля $H_{cm}(T)$ – дозволяють зробити такий фундаментальний висновок, як наявність впорядкованості у НП стані, хоча поки що і невідомої природи.

3.3. *Теплоємність*. Запишемо ще одну відому термодинамічну формулу:

$$C(T)=T\,\frac{\partial S^{(en)}}{\partial T}$$

і використаємо вже отримане нами співвідношення:

$$(S_N^{(en)}-S_S^{(en)})=-\frac{1}{4\pi}H_{cm}(T)(\frac{\partial H_{cm}(T)}{\partial T})_R\,.$$

Продиференціювавши його, маємо:

$$C_S(T)-C_N(T)=\frac{T}{4\pi}\{[\frac{\partial H_{cm}(T)}{\partial T}]^2+H_{cm}(T)\frac{\partial^2 H_{cm}(T)}{\partial T^2}\}.$$

По-перше, легко довести, що є точка, де $C_S(T)=C_N(T)$ (одночасно – це точка мінімуму різниці $S_N^{(en)}-S_S^{(en)}$). Дійсно, прямо знаходимо:

$$\frac{\partial H_{cm}(T)}{\partial T}=-\frac{2TH_{cm}(0)}{T_c^2};\qquad \frac{\partial^2 H_{cm}(T)}{\partial T^2}=-\frac{2H_{cm}(0)}{T_c^2}.$$

Тепер отримуємо рівняння:

$$C_N(T)-C_S(T)=\frac{T}{4\pi}[\frac{4T^2H_{cm}^2(0)}{T_c^4}-H_{cm}(T)\frac{2H_{cm}(0)}{T_c^2}]=0,$$

розв'язками якого є значення $T=0$ і $T=T_c/\sqrt{3}$.

При $T = T_c$ поле $H_{cm}(T_c)=0$; відповідно, різниця $C_S(T_c)-C_N(T_c)=\frac{1}{\pi}\frac{H_{cm}^2}{T_c}$ зветься формулою Руттгерса. Вона показує, що, по перше, $C_S(T_c)\neq C_N(T_c)$, або що теплоємність при НП переході змінюється стрибкоподібно, а по-друге, що $C_S(T_c)>C_N(T_c)$.

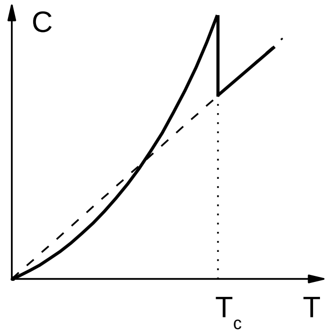

Рис. 3.3

Хід теплоємності легко зобразити на графіку (рис. 3.3). Лінійна поведінка $C_N(T)$ – це просто тепломємність електронів металу, яка $\sim T$ *). Крім того, в області $T \sim T_c$ переходу $C_S(T_c) > C_N(T_c)$, і є точка, у якій $C_S(T) = C_N(T)$, що також випливає з наявності мінімуму у різниці ентропій (що ми вже отримали).

3.4. *Вільна енергія*. З курсу електродинаміки ми знаємо, що коли тіло знаходиться у зовнішньому магнітному полі $\mathbf{H}_0$, то всередині тіла магнітне поле задається магнітною індукцією **B**. Вона складається з зовнішнього поля та поля струмів, що зветься магнітним моментом **M**.

При скінчених температурах основною термодинамічною функцією тіла є вільна енергія $F = U - TS^{(en)}$, мінімум якої відповідає стану рівноваги. Якщо ж тіло поміщене у зовнішнє поле, його (тіла) вільна енергія змінюється двояко. З одного боку, це

---

*) Електрони в металі утворюють фермі-газ. Поглинати енергію можуть лише ті, що мають можливість для переходів, тобто поблизу енергії Фермі ε_F в шарі $\sim k_B T$.Якщо повне число електронів N_{el}, то поглинаючих $-N_{el} k_B T$, а внесок від кожного $(d/2) k_B T$, де d – розмірність простору. Отже їх енергія $\varepsilon_{el} \sim (d/2) k_B T N_{el} k_B T \sim T^2$, а, відповідно, теплоємність $C_{el} = \partial\varepsilon_{el} / \partial T \sim T$. В той же час енергія фононів з густиною $n_{ph}(\mathbf{k})$ і частотою $\omega_{ph}(\mathbf{k}) = v_{ph} k$ має вигляд:

$$\varepsilon_{latt} = \int \omega_{ph}(\mathbf{k}) n_{ph}(\mathbf{k}) d\mathbf{k} = v_{ph} \int \frac{k k^{d-1} dk}{e^{\frac{v_{ph} k}{T}} - 1} \sim T^{d+1} \int \frac{x^d dx}{e^x - 1} \sim T^{d+1},$$

і теплоємність $\sim T^d$, що для звичайних металів з тривимірною граткою дає $\sim T^3 (\ll T)$.

енергія $-\dfrac{\mathbf{H}_0^2}{8\pi}$, що запасена магнітним полем, а з іншого, – це ще і енергія тіла, в якому індукція не дорівнює нулеві.

Тому, коли є поле, необхідно використовувати термодинамічний потенціал Гіббса

$$G = F - R = F - \frac{\mathbf{B}\mathbf{H}_0}{4\pi},$$

де R – робота, яку виконує поле над тілом.

Як це отримати? Запишемо рівняння Максвела

$$rot\mathbf{E} = -\frac{1}{c}\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t}.$$

Нехай по тілу течуть струми з густиною $\mathbf{j}$. Тоді за час Δt поле $\mathbf{E}$ виконає над струмами роботу, яка дорівнює $\delta R = -\Delta t \int \mathbf{E}\mathbf{j}dV$. Як відомо, $rot\mathbf{H} = (4\pi / c)\mathbf{j}$, звідки для одиничного об'єму знаходимо:

$$\delta R = -\Delta t \frac{c}{4\pi}\int \mathbf{E}rot\mathbf{H}dV = \Delta t \frac{c}{4\pi}\int \{div[\mathbf{E}\mathbf{H}] - \mathbf{H}rot\mathbf{E}\}dV =$$

$$= \Delta t \frac{c}{4\pi}\frac{1}{c}\int \mathbf{H}\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t}dV = \frac{1}{4\pi}\mathbf{H}\mathbf{B},$$

де інтеграл від дивергенції дорівнює нулеві, бо потік енергії на нескінченості відсутній.