

# Подвижные примеси, модифицирующие электрон-электронное БКШ взаимодействие в неоднородных сверхпроводниках

И. В. Соколовский<sup>+</sup>, С. А. Ктиторов<sup>+,\*</sup>, А. Ю. Зюзин<sup>\*,1)</sup>

<sup>+</sup> Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет “ЛЭТИ” им. В.И. Ульянова (Ленина), 197376 С.-Петербург, Россия

<sup>\*</sup> Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, 194021 С.-Петербург, Россия

Поступила в редакцию 27 август 2018

После переработки 20 сентября 2018

Рассматривается сверхпроводник, содержащий подвижные примеси, сдвигающие локальную температуру сверхпроводящего перехода. Взаимодействие Бардина–Купера–Шриффера (БКШ) в окрестности примеси может отличаться как величиной, так и знаком от своего объемного значения. Показано, что благодаря эффективному притяжению между примесями они стремятся образовывать более плотные конфигурации. Мы также рассматриваем распределение подвижных примесей с локальным БКШ притяжением или отталкиванием в окрестности границы сверхпроводник–нормальный металл.

DOI: 10.1134/S0370274X18210063

**1. Введение.** Поскольку обычная сверхпроводимость возникает при низких температурах, термоактивированные прыжки примесей практически запрещены в сверхпроводящем состоянии. Когерентное распространение при низкой температуре возможно только для таких легких частиц, как мюоны [1] и протоны [2], см. также обзор [3].

Влияние сверхпроводимости на когерентное движение примесей обычно сводят к изменению электронного поляронного эффекта [4] благодаря существенной модификации электронного спектра в результате фазового перехода в сверхпроводящее состояние. В частности, открытие сверхпроводящей щели уменьшает число электронов на поверхности Ферми и, следовательно, увеличивает когерентную подвижность легких примесей. Это находится в согласии с экспериментом [5].

В настоящее время температура сверхпроводящего перехода достигает величин порядка сотен градусов Кельвина. В этом случае можно ожидать, что примеси образуют относительно подвижную подсистему благодаря термоактивированной прыжковой диффузии. Возникает естественный вопрос: какие физические последствия можно ожидать от присутствия этой подсистемы в высокотемпературных сверхпроводниках и сверхпроводящих структурах?

Мы здесь покажем, что если взаимодействие БКШ в окрестности примеси отлично от среднего значения, то энергетически выгодно образование

неоднородного сверхпроводящего состояния. Этот результат относится к ситуации, в которой подвижная подсистема характеризуется локальной константой взаимодействия БКШ, которая может быть как больше, так и меньше среднего значения или даже может иметь знак, соответствующий отталкиванию. Мы также рассматриваем несколько примеров пространственной зависимости энергии подвижной подсистемы в структурах сверхпроводник–нормальный металл.

**2. Оптимальная концентрация подвижных примесей.** Присутствие подвижной подсистемы, естественно, локально модифицирует физические свойства сверхпроводника, например, температуру перехода. Возникает вопрос: какое влияние на пространственное распределение подвижной подсистемы оказывает локальное изменение критической температуры?

Для начала рассмотрим энергию конденсации сверхпроводника объема  $V$ . В приближении среднего поля в модели БКШ при условии малости температуры по сравнению с величиной щели выражение для энергии конденсации имеет вид [6]:

$$E_{\text{cond}} = -\frac{V\nu}{2}|\Delta|^2 \equiv -\varepsilon_c V e^{-2/\lambda\nu}, \quad (1)$$

где  $\nu$ ,  $\lambda$ , и  $|\Delta|$  есть плотность электронных состояний на уровне Ферми, константа электрон-электронного БКШ взаимодействия и сверхпроводящая щель соответственно. Второе равенство в (1) справедливо при низкой температуре. Заметим, что экспонента в (1)

<sup>1)</sup> e-mail: a.zyuzin@mail.ioffe.ru

более чувствительна к величине параметров материала по сравнению с энергией  $\varepsilon_c > 0$ , величина которой порядка частоты Дебая.

Рассмотрим  $N$  частиц инжектированных в объем  $V_0 \ll V$  сверхпроводника. Мы предполагаем, что они модифицируют экспоненту в (1) путем усиления или ослабления притяжения между электронами

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

где  $\alpha$  есть некоторая константа. Мы здесь предположили, что вариация константы взаимодействия пропорциональна концентрации  $C = N/V_0$  инжектированных частиц. Энергия конденсации сверхпроводящего состояния в присутствии инжектированных частиц имеет вид:

$$E_{\text{cond}} = -\varepsilon_c [(V - V_0)e^{-2/\lambda\nu} + V_0e^{-2/(\lambda+\alpha C)\nu}], \quad (3)$$

где мы пренебрегли поверхностной энергией. Следовательно, изменение энергии конденсации а результате инъекции  $N$  частиц имеет вид:

$$\begin{aligned} \delta E_{\text{cond}} &= -\varepsilon_c V_0 [e^{-2/(\lambda+\alpha C)\nu} - e^{-2/\lambda\nu}] \\ &\sim -C^{-1} [e^{-2/(\lambda+\alpha C)\nu} - e^{-2/\lambda\nu}]. \end{aligned} \quad (4)$$

Схематически зависимость  $\delta E_{\text{cond}}$  в (4) от концентрации инжектированных частиц показана на рис. 1.

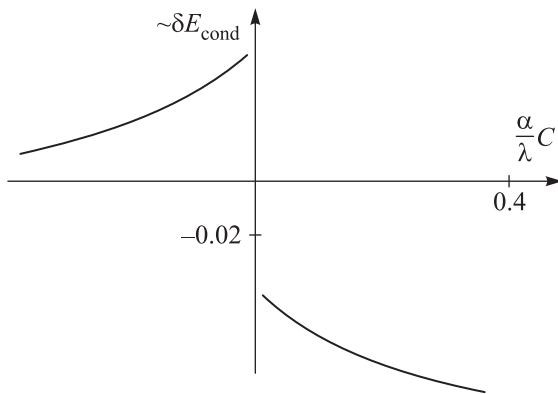


Рис. 1. Зависимость энергии конденсации от концентрации инжектированных частиц, которые увеличивают БКШ притяжение ( $\alpha C/\lambda > 0$ ) или уменьшают его ( $\alpha C/\lambda < 0$ ). Приведено изображение для  $\lambda\nu = 0.4$

Рассмотрим две противоположные ситуации, в которых примеси увеличивают ( $\alpha C/\lambda > 0$ ) или уменьшают ( $0 > \alpha C/\lambda$ ) константу БКШ, которая имеет конечную величину в пределе  $C \rightarrow 0$  в обоих случаях. Следовательно, сдвиг энергии конденсации пропорционален числу инжектированных частиц. Энергия конденсации растет (уменьшается) в

ситуации, когда дефекты увеличивают (уменьшают) константу БКШ.

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.

Сам факт притяжения между инжектированными частицами, сдвигающими температуру перехода, может быть подтвержден в рамках формализма функционала Гинзбурга–Ландау. Заметим, что модель гранулированного сверхпроводника с отталкивательным БКШ взаимодействием была рассмотрена в [7].

Наш подход не может быть применен к системам с большой концентрацией  $|\alpha C| \approx |\lambda|$ , когда выражение (4) должно быть скорректировано. Тем не менее, благодаря знаменателю в (4) всегда имеется предел  $\delta E_{\text{cond}} \rightarrow 0$  с ростом концентрации. Это означает существование некоторой оптимальной концентрации примесей, усиливающих притяжение между электронами. Конечно, в реальных твердых телах имеются также упругие силы. Основное состояние подвижной подсистемы определяется равновесием всех сил.

**3. Пространственное распределение энергии примесей вблизи границы сверхпроводник–нормальный металл.** Интересно рассмотреть распределение подвижных примесей вблизи границы сверхпроводник–нормальный металл. Оно определяется зависимостью энергии подвижных дефектов от расстояния до границы. Для рассмотрения влияния сверхпроводимости на распределение энергии запишем гамильтониан БКШ с пространственно зависимой константой взаимодействия, что отражает тот факт, что фононный спектр и кулоновское взаимодействие электронов могут модифицироваться в окрестности дефекта

$$H_{\text{BCS}} = \int d\mathbf{r} \lambda(\mathbf{r}) \Psi_{\uparrow}^{\dagger}(\mathbf{r}) \Psi_{\downarrow}^{\dagger}(\mathbf{r}) \Psi_{\downarrow}(\mathbf{r}) \Psi_{\uparrow}(\mathbf{r}). \quad (5)$$

Пусть  $\lambda_0$  есть объемная константа БКШ взаимодействия, такая, что вблизи примеси мы имеем  $\delta\lambda(\mathbf{r}) = \lambda(\mathbf{r}) - \lambda_0 \neq 0$ . Это неравенство определяет БКШ радиус примеси.

Поправка к энергии в приближении среднего поля благодаря одиночной бесспиновой примеси (мы прокомментируем рассеяние с переворотом спина на магнитной примеси позднее) имеет вид:

$$\delta\Omega = \int d\mathbf{r} \delta\lambda(\mathbf{r}) \langle \Psi_{\uparrow}^{\dagger}(\mathbf{r}) \Psi_{\downarrow}^{\dagger}(\mathbf{r}) \rangle \langle \Psi_{\downarrow}(\mathbf{r}) \Psi_{\uparrow}(\mathbf{r}) \rangle. \quad (6)$$

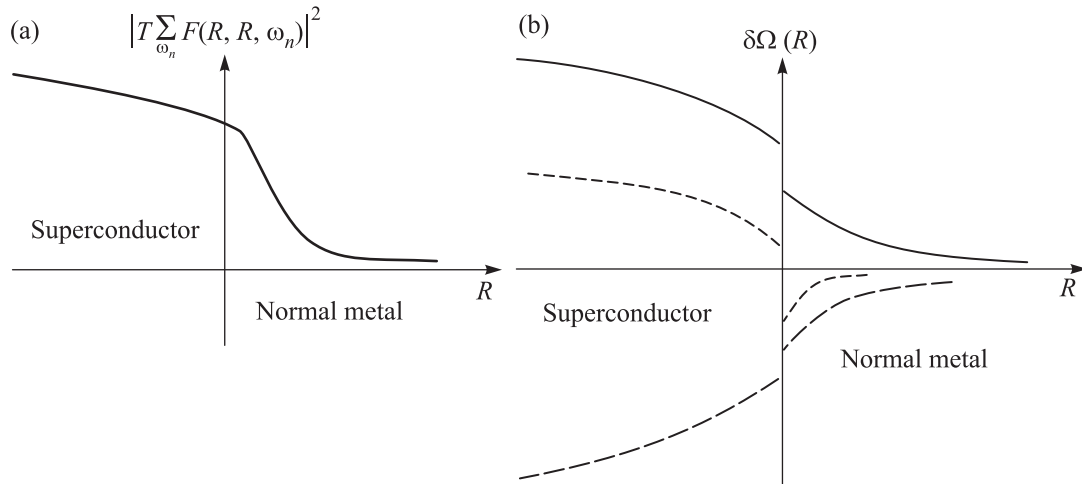


Рис. 2. (а) – Схематично изображена плотность куперовских пар вблизи поверхности сверхпроводник–нормальный металл. (б) – Схематично представлены профили энергии для примесей с различными значениями БКШ взаимодействия. Сплошная линия соответствует примеси с отталкивающим БКШ взаимодействием. Случай слабого притяжения показан коротким пунктиром. Длинный пунктир описывает случай сильного притяжения

Рассмотрим примесь, помещенную в точку  $\mathbf{R}$ , и предположим, что для простоты БКШ радиус примеси имеет порядок длины волны электрона. Мы получаем поправку к энергии, зависящую от координаты

$$\begin{aligned} \delta\Omega(\mathbf{R}) &= \int d\mathbf{r} \delta\lambda(\mathbf{r}) |\Delta(\mathbf{R})|^2 = \\ &= \int d\mathbf{r} \delta\lambda(\mathbf{r}) T \sum_{\omega_n} F(\mathbf{R}, \mathbf{R}; \omega_n)^2, \end{aligned} \quad (7)$$

где  $|\Delta(\mathbf{R})|$  есть модуль локального значения волновой функции куперовской пары,  $F(\mathbf{R}, \mathbf{R}'; \omega_n)$  есть аномальная компонента функции Грина сверхпроводника,  $\omega_n = (2n + 1)\pi T$  есть мадубаровская частота.

Оценим энергию взаимодействия примеси с границей между сверхпроводником и нормальным металлом. В нормальной области сверхпроводящие корреляции возникают из-за эффекта близости. Для температуры  $T \sim |\Delta(T)|$  на расстояниях от границы  $R \leq v_F/T$ , где  $v_F$  – скорость Ферми, мы оцениваем зависимость от положения энергию как

$$\delta\Omega(\mathbf{R}) \sim \{\nu\Delta(T) \ln |RT/v_F|\}^2 \int d\mathbf{r} \delta\lambda(\mathbf{r}). \quad (8)$$

На больших расстояниях таких, что  $R > v_F/T$ , энергия уменьшается экспоненциально.

Отметим, что если  $\int d\mathbf{r} \delta\lambda(\mathbf{r}) \sim \epsilon_F/p_F^3$ , где  $p_F$  и  $\epsilon_F$  есть Ферми импульс и энергия соответственно, то имеем

$$\delta\Omega(\mathbf{R}) \sim \Delta^2(T)/\epsilon_F. \quad (9)$$

Рассмотрим теперь возможные реализации энергетического профиля. Предположим, что  $\lambda_0$  равно нулю в нормальном металле и принимает конечные значения в сверхпроводнике. Следовательно, сам фактор  $\int d\mathbf{r} \delta\lambda(\mathbf{r})$  зависит от вблизи к поверхности сверхпроводник – нормальный металл.

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

Система с локальным БКШ отталкиванием понижает энергию при выталкивании примеси из сверхпроводящей области, как показано сплошной линией на рис. 2.

Примесь с относительно слабым притяжением БКШ выталкивается из области с сильной сверхпроводимостью в область индуцированной сверхпроводимости. Рядом с границей есть локальный минимум энергии. Случай показан коротким пунктиром на рис. 2.

Наконец, для примеси с сильным БКШ притяжением энергетически выгодно перемещение ее в объемную часть сверхпроводника. Этот случай показан длинной пунктирной линией на рис. 2.

Мобильная примесь может иметь магнитный момент. Это определяет другой механизм образования энергетического профиля вблизи границы сверхпроводника и нормального металла. Обменное взаимодействие электронов и парамагнитной примеси имеет вид

$$H_{\text{ex}} = J\mathbf{S} \cdot \boldsymbol{\sigma}(\mathbf{R}), \quad (10)$$

где  $\mathbf{S}$  есть оператор спина магнитной примеси,  $\boldsymbol{\sigma}(\mathbf{R})$  есть оператор электронной спиновой плотности, и  $J$  есть константа обменного взаимодействия, которая предполагается изотропной и независимой от положения. Поправка к энергии  $\delta\Omega(R) \rightarrow \delta\Omega(R) + \delta\Omega_m(R)$  из-за сверхпроводящих корреляций во втором порядке имеет вид

$$\delta\Omega_m(R) = J^2 S(S+1)T \sum_{\omega_n} |F(\mathbf{R}, \mathbf{R}; \omega_n)|^2. \quad (11)$$

Знак энергии в (11) положителен, что означает, что магнитная примесь в сверхпроводнике имеет большую энергию, чем в нормальном металле в обоих случаях ферромагнитного и антиферромагнитного знака обменной константы. Физически это связано с тем фактом, что магнитные примеси разрушают синглетную сверхпроводимость.

При  $T \sim \Delta(T)$  на расстояниях  $R \leq v_F/T$  энергию на стороне нормального металла можно оценить как

$$\delta\Omega_m(R) = (J\nu)^2 S(S+1)T [\Delta(T)/T]^2. \quad (12)$$

Поправка второго порядка (11) может быть порядка или больше, чем поправка в модели локального БКШ взаимодействия, так как последняя (7) отсчитывается от среднего значения.

Заметим, что мы не рассматриваем профили энергии при очень низких температурах, где подвижность примесей может быть заморожена.

**4. Расчеты.** Чтобы пояснить, как возникает притяжение между одинаковыми примесями, применим подход Гинзбурга–Ландау. Функционал свободной энергии вблизи перехода в сверхпроводящее состояние имеет вид

$$\Omega_{FL} = \int d\mathbf{r} (D|\nabla\Psi(\mathbf{r})|^2 + a(\mathbf{r})|\Psi(\mathbf{r})|^2 + \frac{b}{2}|\Psi(\mathbf{r})|^4), \quad (13)$$

где мы предположили, что из-за примесей, которые влияют на  $T_c$  коэффициент  $a(\mathbf{r})$  имеет поправку, зависящую от координаты, а именно  $a(\mathbf{r}) = a_0 + \delta a(\mathbf{r})$ . В то время как в однородном сверхпроводящем состоянии  $a(\mathbf{r}) = a_0 < 0$ , в окрестности примеси, уменьшающей  $T_c$ , может быть ситуация  $a(\mathbf{r}) > 0$ . Рассчитанный второй порядок по  $\delta a(\mathbf{r})$  к величине свободной энергии имеет вид

$$\delta\Omega_{GL} = -|\Psi_0|^2 \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \delta a(\mathbf{r}_1) G(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) \delta a(\mathbf{r}_2). \quad (14)$$

Здесь  $|\Psi_0|^2$  есть плотность куперовских пар. Положительная  $G(\mathbf{r})$  удовлетворяет уравнению

$$(-D\Delta - 4a_0)G(\mathbf{r}) = \delta(\mathbf{r}). \quad (15)$$

Из уравнения (14) получим выражение для энергии взаимодействия между двумя одинаковыми примесями, расположенными в точках  $\mathbf{R}_{1,2}$  в областях, меньших, чем корреляционная длина,

$$\delta\Omega_{GL}(\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2) = -|\Psi_0|^2 \left( \int d\mathbf{r} \delta a(\mathbf{r}) \right)^2 G(\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2). \quad (16)$$

Из уравнений (14), (16) следует, что примеси, для которых  $\delta a(\mathbf{r}_{1,2})$  имеют один и тот же знак, притягивают друг друга.

При конечной концентрации примесей поправка к энергии конденсации имеет вид

$$\begin{aligned} \delta E_c &= V_0 C \int d\mathbf{R} \delta\Omega_{GL}(\mathbf{R}) = \\ &= -\frac{V_0 C |\Psi_0|^2}{4|a_0|} \left( \int d\mathbf{r} \delta a(\mathbf{r}) \right)^2. \end{aligned} \quad (17)$$

Равенство (17) определяет коэффициент в (4) в линейном по концентрации  $C$  приближении, и выражает его в терминах параметров Гинзбурга–Ландау.

Чтобы получить соотношения (8), (9), (12), необходимо определить аномальную компоненту функции Грина вблизи границы сверхпроводника и нормального металла путем решения системы уравнений

$$\begin{aligned} \left[ \begin{array}{cc} i\omega_n + \frac{\nabla^2}{2m} + \epsilon_F & \Delta(\mathbf{r}, T) \\ \Delta^*(\mathbf{r}, T) & i\omega_n - \frac{\nabla^2}{2m} - \epsilon_F \end{array} \right] G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega_n) = \\ = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}), \end{aligned} \quad (18)$$

где  $\Delta(\mathbf{r}, T)$  – ступенчатая функция, которая равна нулю в области нормального металла  $x > 0$  и константы  $\Delta(T)$  в сверхпроводнике  $x < 0$ . Плотность куперовских пар вблизи поверхности сверхпроводник–нормальный металл схематически изображена на левой панели, изображенной на рис. 2.

**5. Заключение.** Коротко обсудим энергетический профиль вблизи сверхпроводящего вихря. Вихрь характеризуется сильной зависимостью сверхпроводящего параметра порядка  $\Delta(\mathbf{r}, T)$  от расстояния до центра вихря и постоянством константы БКШ взаимодействия. Поэтому ситуации, в которых на примесях есть отталкивание или сильное притяжение могут быть рассмотрены так же, как и в случае интерфейса сверхпроводника и нормального металла.

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 как мобильный дефект. 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  $100^0\text{K}$  его значения могут находиться в широком диапазоне  $10^{-14}$ – $10^{-8}$  см<sup>2</sup>/с [2]. 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.

В заключении, мы рассмотрели сверхпроводник, в котором подвижные примеси локально модифицируют сверхпроводящие свойства. Мы показали, что примеси, которые составляют мобильную составляющую, притягиваются друг к другу независимо от того, они увеличивают или уменьшают температуру сверхпроводящего перехода. Следовательно, существует тенденция к образованию более конденсированных состояний мобильных компонент.

Для примесей с локальным БКШ притяжением, которое меньше, чем в объеме сверхпроводника, вблизи границы сверхпроводник–нормальный металл существует минимум энергии. Это увеличивает вероятность нахождения таких примесей вблизи интерфейса.

Мы благодарим Александра А. Зюзина за интересное обсуждение. А.Ю.З. благодарен Пиринемской школе теоретической физики за гостеприимство.

1. R. Kadono, *Current Opinion in Solid State and Materials Science* **6**, 141 (2002).
2. Y. Fukai, *The Metal-Hydrogen System, Basic Bulk Properties*, Springer, Berlin (2005).
3. V. G. Storchak and N. V. Prokof'ev, *Rev. Mod. Phys.* **70**, 929 (1998).
4. Yu. Kagan and N. V. Prokof'ev, *Phys. Lett. A* **159**, 289 (1991).
5. R. Kadono, R. F. Kiefl, J. A. Chakhalian, S. R. Dunsiger, B. Hitti, W. A. MacFarlane, J. Major, L. Schimmele, M. Matsumoto, and Y. Ohashi, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 107 (1997).
6. *Statistical Physics Part 2, Vol 9: Landau-Lifshitz Course Of Theoretical Physics.*
7. B. Spivak, A. Yu. Zyuzin, and M. Hruska, *Phys. Rev. B* **64**, 132502 (2001).