Физика низких температур, 1996, т. 22, № 5, с. 556–560

Проявление сильного электронного полярного эффекта в сверхпроводящих свойствах аморфных металлов с квантовыми дефектами типа водорода

А. П. Жернов

Российский научный центр «Курчатовский институт», Россия, 123182, г. Москва, пл. И. В. Курчатова, 1

Рассматриваются сверхпроводящие свойства металлов с квантовыми дефектами типа водорода: фактор изотопического сдвига критической темературы T_S, зависимость параметра порядка Δ_S от константы связи, верхнее критическое магнитное поле H_{c2}^{di}. В адиабатическом подходе анализируется роль электронного поляронного эффекта.

Розглянуто надпровідні властивості металів з квантовими дефектами типу водню: фактор ізотопічного зсуву критичної температури T_S, залежність параметра порядку Δ_S від константи зв'язку, верхнє критичне магнітне поле H_{c2}^{di}. В адіабатичному підході аналізується роль електронного поляронного ефекту.

1. Введение

Вопрос о сверхпроводящих свойствах металлов с квантовыми дефектами изучается сравнительно давно. Проблема в целом остается мало изученной, при этом микроскопические свойства туннелирующих частиц учитываются недостаточно полно. Среди практически не исследованных вопросов — проявление электронного поляронного эффекта (ЭПЭ) в туннельных состояниях и его влияние на свойства сверхпроводников. При этом сам факт, что туннельное движение частицы в электронной жидкости сопровождается именно сильным ЭПЭ, хорошо известен. Отметим в этой связи работы [1–3]. Определенный вклад в решение проблемы ЭПЭ внесли также Каган и Прокофьев, которые действовали в рамках последовательного адиабатического подхода [4]. Принимая во внимание сказанное, в настоящей работе на основе результатов теории [4] рассматривается роль ЭПЭ в формировании сверхпроводящих свойств металлов с квантовыми дефектами типа водорода. Считается, что такие дефекты могут быть описаны наборами двухуровневых состояний (ДУС).

Развитая теория может быть применена к описанию конкретных соединений. А именно, туннельные состояния, вероятно, возникают в разбавленных гидридах и дейтеридах простых и переходных металлов, которые получены методами принудительного насыщения [5,6]. Они существуют в аморфном состоянии. Кроме того, это тройные системы типа переходный металл — газообразная примесь — водород (дейтерий). К числу названных объектов, возможно, относятся и тройные системы типа Pd–Cu(Ag, Au)–H(D) [7].

Сразу отметим, что при конкретных оценках мы использовали аналитические представления для параметров сверхпроводников T_S, Δ_S и H_{c2}^{di}, в которых явно фигурирует спектральная функция притягательного межэлектронного взаимодействия (см. обзор [8]).

2. Спектральная функция взаимодействия электронов с ДУС

Как уже отмечалось, в металлах существенную роль играют процессы электронной экранировки туннелирующей частицы. Электронный поляронный эффект может значительно понизить разность энергий между симметричным и антисимметричным состояниями в яме. Масштаб перенормировок зависит от затравочного значения туннельной амплитуды Δ, сверхпроводящей щели $\Delta_S(T)$ и температуры. При этом появляется собственная ширина Γ, которая может быть сравнима с расщеплением уровней в двухъямной системе.

В [4] показано, что «быстрые» виртуальные электрон-дырочные пары с энергией $\omega_0 < E < \varepsilon_b$ (ω_0 — характерная энергия движения частицы в яме; ε_b — порядка энергии Ферми или ширины зоны) адиабатически следуют за частицей. Они образуют с ней единый комплекс, который движется в яме и участвует в подбарьерных переходах. Что касается ЭПЭ, то он возникает только за счет вза-

© А. П. Жернов, 1996

имодействия частицы с «медленными» виртуальными возбуждениями, энергия которых меньше ω_0. При этом энергия подобных электрон-дырочных пар ограничена и снизу. В качестве соответствующей величины для нормальных металлов фигурирует обратное время жизни частицы в яме τ^{-1}. Для сверхпроводника обрезание происходит на частоте порядка $2\Delta_S(T)$.

В рамках теории [4] сужение уровня Δ за счет ЭПЭ описывается соотношением для перенормированной частоты вида

$$\Omega_{\text{ef}} = \Delta L \ ,$$

$$L = \begin{cases} (\Delta/\omega_0)^{b/(1-b)} \ , & \Delta > \pi T(2\Delta_S(T)) \ , \\ (\pi T \ , 2\Delta_S(T)/\omega_0)^b \ , & \Delta < \pi T(2\Delta_S(T)) \ . \end{cases} \qquad (1)$$

Здесь b — величина, характеризующая взаимодействие электрон-дырочных пар с туннелирующими атомами. В борновском приближении

$$b = N^2(\varepsilon_F)\,\langle\langle(2\gamma_{TS}(q)\widetilde{V}(q))^2\rangle\rangle \ ,$$

где $N(\varepsilon_F)$ — эффективная плотность электронов на уровне Ферми; $\widetilde{V}$ — потенциал взаимодействия; γ_{TS} — структурный фактор.

Примем во внимание работу [3], в которой проанализировано влияние ЭПЭ на сечение рассеяния медленных нейтронов на изолированных туннелирующих частицах. В ней получены явные выражения для такого сечения рассеяния. Аналогичными соотношениями должна описываться и вероятность неупругих переходов электрона из-за взаимодействия его с ДУС. Можно показать, что спектральная функция взаимодействия электронов с ДУС S_{TS} описывается выражением вида

$$S_{TS}(\omega) = N(\varepsilon_F) \times$$

$$\times \sum_l \langle\langle(\gamma_{TS}^{(l)}(q)\widetilde{V}_l(q))^2\rangle\rangle \operatorname{th}\frac{\Delta_l}{2T}\,\frac{\Gamma}{(\omega - \Omega_{\text{ef}})^2 + \Gamma^2} \ , \qquad (2)$$

$$\Gamma \approx \pi b T/(1 + \exp\,(\Delta_S(T)/T)^{-1} \qquad (3)$$

(l — номер ДУС). Символ $\langle\langle\ \rangle\rangle$ интерпретируется следующим образом:

$$\langle\langle f(\mathrm{q})\rangle\rangle = \int\limits_{S_F}\int\limits_{S_F} \frac{dS_k}{v_F(k)}\,\frac{dS_{k'}}{v_F(k')}\,f(\mathrm{k}-\mathrm{k}')\left(\int\limits_{S_F}\frac{dS_k}{v_F(k)}\right)^{-2} .$$

Интегрирование выполняется по поверхности Ферми S_F, dS — ее элемент; v_F — фермиевская скорость; $\mathrm{q} = \mathrm{k} - \mathrm{k}'$.

Обсудим соотношения (1) и (3) для параметров Ω_{ef} и Γ. Во-первых, если в нормальном металле перенормированная частота Ω_{ef} удовлетворяет условию $\Omega_{\text{ef}} > 2\Delta_S(0)$, то при температурах ниже T_S ее величина фактически не изменяется. Если же $\Omega_{\text{ef}} < 2\Delta_S(0)$, то при $T \le T_S$ такая частота оказывается больше своего значения в нормальном металле в $(e\Delta_S/2\omega_0)^b$ раз (из-за изменения скорости релаксации туннельного состояния). Во-вторых, в обоих случаях при $T \le T_S$ из-за эффективного перехода от сильного взаимодействия частицы с электронной средой к слабому взаимодействию ширина уровня Γ экспоненциально падает с понижением температуры.

3. Оценки параметров ДУС

Оценим параметры ДУС в условиях проявления ЭПЭ. Воспользуемся результатами анализа ряда конкретных свойств систем типа *sp*-металл — водород, выполненного нами ранее в [9–11] на основе метода псевдопотенциала. Отметим, что в этой серии работ последовательно учтены нелокальная экранировка и статические искажения решетки около протона, занимающего междоузельные Т- и О-позиции в металлах Al и Mg. Мы надеемся, что проводимые ниже оценки для ДУС являются правдоподобными, по крайней мере дают представление о величинах их параметров.

С учетом сказанного рассмотрим модель, в которой квантовый дефект локализован в двухъямном потенциале. Примем во внимание конкретные значения высоты потенциального барьера и характерные значения динамических частот ω_0, определенных в [9,10]. Расстояния между минимумами в двухъямном потенциале вдоль линий, соединяющих О–О и Т–Т-межузельные позиции, известны. С учетом сказанного для систем типа *sp*-металл — водород (дейтерий) находим, что характерные значения туннельного параметра для случаев водорода и дейтерия составляют приблизительно 0,5–1 K и около 0,1 K. Эти данные близки к экспериментальным данным для систем на основе ниобия.

Рассмотрим параметр ЭПЭ b. В металлах типа Al около иона H нет связанных состояний, поэтому потенциал взаимодействия его с электронами оказывается относительно сильным. По крайней мере при $2k_F$ (k_F — фермиевский импульс) он не намного слабее, чем псевдопотенциал металла-матрицы. В результате

$$b \approx \left(\frac{1}{3} - \frac{1}{5}\right)\zeta^2 \ , \quad \zeta = N(\varepsilon_F)/N_0(\varepsilon_F)$$

(N_0 — плотность состояний свободных электронов). При этом в металлах, например в Al, Zn и Sn, значение $\zeta \approx 1$, а для Be и Co величина $\zeta \le 1/2$.

Следовательно, возможны обе ситуации: $b \approx b_{\max}$ и $b \ll b_{\max}$. В первом случае роль ЭПЭ существенна, а во втором — им можно пренебречь.

Отметим теперь, что для слабых гидридов AlH_x и AlD_x, для которых, согласно эксперименту, критическая температура T_S равна 6,7 и 6,05 K, с использованием данных об ω_0 [10] при $b \approx 1/4$ для факторов L получаем $L(H) \approx L(D) \approx 0{,}5$. Таким образом, в случае слабых гидридов и дейтеридов *sp*-металлов сужение уровней $\Delta(H)$ и $\Delta(D)$ за счет ЭПЭ может оказаться существенным, но оно не катастрофическое.

Обратим внимание на следующее обстоятельство. Согласно оценкам, в известных соединениях $MH_x(D_x)$ значения $\Omega_{ef} = L\Delta$ меньше, чем соответствующие величины T_S. Таким образом, мы имеем дело с нестандартными сверхпроводниками.

Сопоставим теперь λ_{ph} и λ_{TS} — параметры взаимодействия электронов с фононами и ДУС. Предположим, что распределение по параметру Δ имеет лоренцевский вид в окрестности типичного значения туннельной амплитуды. Тогда с использованием (2) имеем

$$\frac{\lambda_{TS}}{\lambda_{ph}} \approx c_{TS} R \ , \qquad (4)$$

$$R = \frac{\omega_{ph}}{\Omega_{ef}} \frac{1}{2k_F^2\langle u^2\rangle} \frac{b}{N^2(\varepsilon_F)\langle\langle V^2(q)\rangle\rangle \operatorname{th}(\Omega_{ef}/2T)} \ ,$$

где c_{TS} — эффективная концентрация легких туннелирующих атомов. Фактор $\operatorname{th}(\Omega_{ef}/2T)$ характеризует заселенность уровней ДУС. Прокомментируем полученное соотношение. Фигурирующий в выражении (4) большой параметр $(k_F^2\langle u^2\rangle)^{-1} \approx \approx \beta a^2/\langle u^2\rangle$ (β составляет несколько десятых) возник из-за пространственной делокализации туннелирующей частицы. Важно также, что сравнительно сильным является потенциал примеси, и поэтому не слишком мал и фактор b. По стандартным оценкам, $\langle u^2\rangle/a^2 \approx 2\cdot 10^{-3}$, где a — параметр решетки; $N^2(\varepsilon_F)\langle\langle V^2(q)\rangle\rangle$ меньше нескольких десятых. Кроме того, с использованием известных значений ω_0 и Δ имеем $\omega_{ph}/\Omega_{ef} \geq 10^2$. В результате получаем, что фактор $R > 10^4$. Принято считать, что число туннельных состояний в интервале энергий от 0 до 1 K порядка 10^{-5}, а в интервале 1 – 10 K — $\approx 10^{-4}$. (В сильно неравновесных системах, например в свежеприготовленных аморфных материалах, концентрация ДУС может существенно превышать стандартные значения.) Принимая во внимание сказанное, заключаем, что в рассматриваемых системах величины параметров λ_{TS} могут быть значительно больше λ_{ph} и единицы. В подобной ситуации влияние ДУС на температуру сверхпроводящего перехода, как показано в следующем разделе, оказывается существенным и может приводить к нетривиальной зависимости T_S от массы квантового дефекта.

4. Зависимость фактора изотопического сдвига для T_S от параметров квантового дефекта

Рассмотрим влияние ДУС на фактор изотопического сдвига для критической температуры T_S. По определению,

$$\alpha_{is} = -\frac{M}{T_S}\frac{\partial T_S}{\partial M} \ .$$

Здесь и ниже M — масса квантового дефекта.

Проанализируем ситуации при $\Omega/2T_S > 1$ и $\Omega/2T_S < 1$. В первом случае константа связи λ_{TS} и эффективная частота Ω определяются как

$$\lambda_{TS} = \frac{\eta}{\Omega_{ef}} \ ; \quad \Omega_{ef} = \Delta\left(\frac{\Delta}{\omega_0}\right)^b \ ,$$

где через η обозначен фактор Хопфильда. При этом для фактора изотопического сдвига имеем

$$\alpha_{is} = \begin{cases} -(1+b)\left|\dfrac{M}{\Delta}\dfrac{\partial\Delta}{\partial M}\right| \ , & \lambda \ll 1 \ , \\ \dfrac{1}{2}(1+b)\left|\dfrac{M}{\Delta}\dfrac{\partial\Delta}{\partial M}\right| \ , & \lambda \geq 1 \ . \end{cases}$$

Туннельная амплитуда зависит от M экспоненциальным образом. С учетом этого факта получаем, что при $\lambda_{TS} \to 0$ имеет место аномальный изотопический эффект ($\alpha_{is} < 0$). В обратном пределе $\lambda_{TS} \gg 1$ критическая температура T_S зависит от массы нормальным образом (в том смысле, что $\alpha_{is} > 0$). При $\lambda_{TS} \approx 1$ зависимость T_S от M сравнительно слабая. Существенно, что в обоих предельных случаях учет ЭПЭ приводит к росту α_{is} по абсолютной величине.

Перейдем к рассмотрению ситуации, когда $\Omega < 2T_S$. Тогда при учете явного вида фактора заселенности для ДУС константа связи определяется как

$$\lambda_{TS} \approx \eta/2T_S \ .$$

В то же время эффективная частота принимает следующие значения:

$$\Omega_{ef} = \begin{cases} \Delta(\Delta/\omega_0)^b \ , & \Delta > T_S \ , \\ \Delta(\pi T_S/\omega_0)^b \ , & \Delta < T_S \ . \end{cases}$$

При этом фактор изотопического сдвига оказывается равным

$$\alpha_{is} \approx \gamma(1+b)\left|\frac{M}{\Delta}\frac{\partial\Delta}{\partial M}\right| - \frac{1}{2}\,.$$

Таким образом, в случае нестандартного спектра при произвольных значениях λ_{TS} реализуется нормальный изотопический эффект. За счет ЭПЭ он усиливается. Отметим, что по изотопическому эффекту имеются экспериментальные данные для *sp*-металлов и переходных металлов. Необычные изотопические зависимости для T_S обнаружены и в системах Pd–M–H(D) [5–7]. Теория качественно объясняет эти эксперименты.

5. Энергетическая щель при $T = 0$. Случай сильной связи

Значение энергетической щели при нулевой температуре является одной из важных характеристик сверхпроводников. Обсудим поведение фактора $2\Delta_S/T_S$ для сверхпроводников с ДУС при $\lambda_{TS} >> 1$.

Ограничимся рассмотрением ситуации для нестандартных спектров, когда $\Omega_{ef} < \Delta_S, T_S$. Тогда можно показать, что

$$\frac{2\Delta_S}{T_S} = 9^{1+2/3\,b}\left(\frac{\eta}{\Delta_0}\right)^{(1+4b)/6}\left(\frac{\omega_0}{\Delta_S}\right)^{b(1+4b)/6}\,. \qquad (5)$$

Прокомментируем соотношение (5). Обратим внимание на то, что в отсутствие ЭПЭ, т.е. при $b = 0$, за счет учета в теории температурной зависимости фактора заселенности имеем

$$\frac{2\Delta_S}{T_S} \approx 9(\lambda(0))^{1/6}\,.$$

Отсюда видно, что уже при $\lambda_{TS} > 10$ отношение $2\Delta_S/T_S$ оказывается больше стандартного предельного значения, отвечающего фононному механизму. Если учитывать ЭПЭ, то величина $2\Delta_S/T_S$ дополнительно возрастает. Подчеркнем, что роль ЭПЭ для нестандартного спектра весьма сильна.

6. Особенности поведения критического магнитного поля H_{c2} в системах с ДУС

Рассмотрим влияние ЭПЭ на величину верхнего критического магнитного поля в «грязном» пределе H_{c2}^{di}. Начнем со случая $T = 0$. Если связь слабая, то для качественной оценки имеем

$$H_{c2}^{di}(0) \sim \Omega_{ef}\,\lambda_{TS}^2\,.$$

Отсюда следует, что величина H_{c2}^{di} растет по мере поляронного сужения уровня.

Если связь сильная, то ситуация следующая:

$$H_{c2}^{di}(0) \sim \begin{cases} \frac{\eta}{T}\Delta(\Delta/\omega_0)^b\,, & \Delta > T_S\,, \\ \frac{\eta}{T}\Delta(\Delta_S/\omega_0)^b\,, & \Delta < T_S\,. \end{cases} \qquad (6)$$

Таким образом, в обратном пределе за счет поляронного эффекта значение $H_{c2}(0)$ падает.

В области температур близких к критической температуре T_S, если связь сильная, то имеем

$$H_{c2}^{di}(T \le T_S) \sim \frac{1}{T}\eta^{2/3}\left(\frac{\pi T_S}{\omega_0}\right)^{4b/3}\Delta^{4/3}\,, \qquad (7)$$

где

$$T_S \approx 0{,}26\,L^{2/3}\eta^{1/3}\Delta^{2/3}\,, \quad \eta > \Delta\,.$$

Из сравнения формул (6) и (7) следует, что при понижении T из-за увеличения константы связи за счет фактора заселенности ДУС величина TH_{c2} возрастает сильнее, чем в случае стандартного фононного механизма. ЭПЭ усиливает этот эффект.

Рассмотрим вопрос относительно изотопических зависимостей для H_{c2}.

Если $\lambda_{TS} < 1$, то вся картина поведения определяется параметром связи. Тогда должны проявляться аномальные изотопические эффекты, т.е. для критических полей выполняется неравенство $H_{c2}(H) > H_{c2}(D)$. Если $\lambda_{TS} >> 1$, то более существенно изменение характерной частоты Ω_{ef} и имеет место нормальная изотопическая зависимость.

Относительно экспериментальных данных о поведении H_{c2} нам известны результаты работ по соединениям $PdH_x(D_x)$ и Pd–Cu–H [11,12]. Эти результаты можно объяснить, если допустить наличие в соединениях ДУС.

Заключение

Обсуждено поведение основных параметров сверхпроводников с квантовыми дефектами в условиях проявления сильного ЭПЭ. При этом влияние ЭПЭ учитывалось в рамках адиабатического подхода. Проанализированы особенности поведения фактора изотопического сдвига из-за ДУС. Найдено, что изотопические эффекты сильнее проявляются в условиях ЭПЭ. Исследованы также отклонения параметра $2\Delta_S/T_S$ от стандартных значений. Кроме того, рассмотрено поведение магнитного поля H_{c2}^{di}. Показано, что кривизна графика зависимости этого поля от T из-за ЭПЭ и факторов заселенности уровней может усилиться.

Автор признателен Н. В. Прокофьеву за советы. Благодарю Д. А. Жернова за помощь в работе и Е. Г. Максимова за поддержку.

Осуществление работы стало возможным за счет финансирования МНФ (грант N93000) и МНФ и Российским правительством (грант N93300), а также грантом RFFI 96-02-16602-а.

1. P. Nozieres and C. T. De Dominicis, *Phys. Rev.* **178**, 1097 (1969).
2. J. Kondo, *Physica* **B84**, 40 (1976).
3. J. Kondo, *Physica* **B123**, 175 (1984).
4. Ю. М. Каган, Н. В. Прокофьев, *ЖЭТФ* **90**, 2176 (1986).
5. B. Stritzker and F. Ochmann, *Nucl. Inst. Moth.* **209/210**, 831 (1983).
6. Б. И. Белевцев, В. И. Однокозов, *ФНТ* **11**, 459 (1985).
7. B. Stritzker, *Z. Phys.* **268**, 261 (1974).
8. J. P. Carbotte, *Rev. Mod. Phys.* **62**, 1027 (1990).
9. А. П. Жернов, *ФММ* **58**, 1017 (1984).
10. А. П. Жернов, А. Е. Тренин, Т. А. Мамедов, *ФММ* **62**, 652 (1986).
11. А. П. Жернов, *ФММ* **67**, 655 (1989).
12. В. Б. Гинодман, Л. Р. Жерихина, *ФНТ* **10**, 249 (1987).
13. Л. Р. Жерихина, В. Б. Гинодман, *ФНТ* **13**, 452 (1987).

Manifestation of the strong EPE in superconducting properties of amorphous metals with quantum defects of hydrogen type

A. P. Zhernov

Superconducting properties, such as the isotopic shift factor for the critical temperature T_S, the dependence of the order parameter Δ_S on the coupling constant and the upper critical magnetic field H_{c2}^{di}, for amorphous metals with quantum defects of the hydrogen type are discussed. The role of the electron-polaron effect is analyzed in the adiabatic approach.