

ЭЛЕКТРОТЕХНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ И ИЗДЕЛИЯ (05.09.02)

УДК 538.945

DOI: 10.24160/1993-6982-2020-2-70-76

Критическая температура купратных и органических сверхпроводников

А.В. Матасов, А.П. Черкасов, И.А. Михайлов

В настоящее время не существует полной теории сверхпроводимости, что влечет за собой ряд важных исследовательских задач и проблем. В частности, нет выражения, способного описать критическую температуру всех сверхпроводящих материалов. Рассмотрены сверхпроводники в переходе из сверхпроводящего состояния в нормальное. Для данной цели взята аналогия между плазмонами в металле и осцилляциями сверхпроводящих электронов, на основе которой получены выражения для критической температуры, скорости сверхпроводящей частицы от длины когерентности и лондоновской глубины проникновения. Полученные зависимости показывают, что критическая температура растет с увеличением длины когерентности и падает с ростом лондоновской глубины проникновения. Приведены возможные значения длины когерентности и лондоновской глубины проникновения для возможных комнатотемпературных сверхпроводников. Теоретические значения критической температуры сверхпроводников имеют хорошее соответствие с экспериментально измеренными значениями для органических и купратных сверхпроводников. На основе полученного выражения критической температуры предложено обобщение выражения для некоторых сплавов, металлических соединений, фаз Шевреля, железных пниктидов.

Ключевые слова: теория сверхпроводимости, лондоновская глубина проникновения, длина когерентности, критическая температура нетрадиционных сверхпроводников.

Для цитирования: Матасов А.В., Черкасов А.П., Михайлов И.А. Критическая температура купратных и органических сверхпроводников // Вестник МЭИ. 2020. № 2. С. 70—76. DOI: 10.24160/1993-6982-2020-2-70-76.

The Critical Temperature of Cuprate and Organic Superconductors

A.V. Matasov, A.P. Cherkasov, I.A. Mikhailov

At present, there is no complete theory of superconductivity, which entails the need to solve a number of important research problems. In particular, there is no expression capable of describing the critical temperature of all superconducting materials.

Superconductors in the transition from their superconducting to normal state are considered. To this end, an analogy between the plasmons in metal and oscillations of superconducting electrons is taken, based of which expressions for the critical temperature and superconducting particle velocity as functions of coherence length and London penetration depth are obtained. The obtained dependences show that the critical temperature increases with increasing the coherence length and decreases with increasing the London penetration depth. The possible coherence length and London penetration depth values for possible room-temperature superconductors are given. The theoretical values of the superconductor critical temperature are in good agreement with the experimentally measured values for organic and cuprate superconductors. Based on the obtained expression for the critical temperature, a generalization of the expression for some alloys, metal compounds, Chevrel phases, and iron pnictides is proposed.

Key words: superconductivity theory, London penetration depth, coherence length, critical temperature of unconventional superconductors.

For citation: Matasov A.V., Cherkasov A.P., Mikhailov I.A. The Critical Temperature of Cuprate and Organic Superconductors. Bulletin of MPEI. 2020;2:70—76. (in Russian). DOI: 10.24160/1993-6982-2020-2-70-76.

Введение

В настоящее время не существует полной теории сверхпроводимости. Наиболее общей и принятой является теория Бардина–Купера–Шриффера (БКШ), но и она, ввиду фононного механизма сверхпроводимости, неспособна предсказывать критическую температуру высокотемпературных сверхпроводников и имеет в

своем выражении критической температуры параметры, которые затруднительно измерить экспериментально (потенциал электрон-фононного взаимодействия, плотность электронных состояний).

Значительное количество типов сверхпроводящих материалов не описываются теорией БКШ, а также остается открытым вопрос о существовании общей

теории сверхпроводимости, ввиду того, что различные классы сверхпроводящих материалов предполагают отличающиеся механизмы образования сверхпроводящих электронов [1 — 3].

Проанализирован переход из сверхпроводящего состояния в нормальное, базирующийся на изучении аналогии между плазмонами в металле и осцилляциями сверхпроводящих электронов. В основу аналогии положена основная теория потерь энергии электронов в твердом теле [4, 5], а также рассмотрен физический смысл характерных длин сверхпроводящего состояния. Приведены зависимости и теоретические значения критической температуры.

Критическая температура сверхпроводников на основе осцилляций сверхпроводящих электронов

Рассмотрим плазменную частоту электронов в металле, обычно определяемую как осцилляции валентных электронов в металле по отношению к положительно заряженным остовам атомов (рис. 1) [6], и флуктуацию δr радиального расстояния газа свободных электронов с концентрацией n от положительно заряженного остова. Газ смещается наружу из-за флуктуации из равновесного положения r на величину δr , значит, в сферической оболочке, содержащей $\delta n = 4\pi n r^2 \delta r$ электронов, возникает электрическое поле E :

$$E = \frac{e}{r^2} \delta n = 4\pi n e \delta r.$$

На электроны начинает действовать сила F , препятствующая расширению:

$$F = -eE = -4\pi n e^2 \delta r.$$

Тогда частота гармонических колебаний электронов под действием силы F равна:

$$\omega_p = \sqrt{\frac{4\pi n e^2}{m}}. \tag{1}$$

Рассмотрим среднюю длину свободного пробега электронов в рамках общей теории потерь энергии в твердых телах:



Рис. 1. Электронный газ, испытывающий радиальное сжатие вокруг положительного остова

$$-\frac{dE}{dx} = \frac{4\pi e^4 n}{mv^2 \epsilon_0} \ln(B),$$

где E — энергия частицы; B — отношение энергии частицы к энергии возбуждения.

Преобладающая часть потерь энергии электронов в твердом теле представляет собой возбуждение плазменных колебаний, при этом потери энергии обусловлены дискретными квантами $h\omega_p$.

Параметр B выглядит как отношение при рассеянии электрона на кванте плазменных колебаний:

$$B = \frac{2mv^2}{h\omega_p}.$$

С помощью (1) выразим изменение энергии в терминах ω_p :

$$-\frac{dE}{dx} = \frac{w_p^2 e^2}{v^2 \epsilon_0} \ln\left(\frac{2mv^2}{h\omega_p}\right). \tag{2}$$

Если рассматривать плазмон в качестве главной причины потерь энергии при определении средней длины свободного пробега электронов l , то можно записать:

$$\frac{1}{l} = -\frac{dE}{dx} \frac{1}{h\omega_p}. \tag{3}$$

Из (2), (3) получим:

$$\frac{1}{l} = \frac{\omega_p e^2}{hv^2 \epsilon_0} \ln\left(\frac{2mv^2}{h\omega_p}\right). \tag{4}$$

При переходе к сверхпроводящему состоянию из нормального состояния не имеет смысла рассматривать рассеяние электрона только на плазменных колебаниях, ввиду того, что электрон может эффективно рассеиваться и на других квазичастицах, которые имеются в твердом теле. Будем анализировать только переход сверхпроводящего состояния в нормальное, исходя из следующего положения.

В сверхпроводящем состоянии пары электронов образуют связанное состояние — куперовскую пару. Находясь в нем, электроны должны обладать собственными колебаниями. Если длина волны указанных колебаний превышает лондоновскую глубину проникновения, то происходит переход из сверхпроводящего состояния в нормальное. Поэтому, изучая модель, следует поставить в соответствие лондоновскую глубину проникновения, приравняв соответствующие концентрации, заряды и массы частиц между ними (5).

$$\ln\left(\frac{2mv^2}{h\omega_p}\right) = 1. \tag{5}$$

Процесс разрушения сверхпроводящего состояния начинается в случае, когда энергия сверхпроводящих электронов будет больше энергии возбуждения данных электронов в e раз, следовательно, логарифм в моде-

ли примет значение 1 (6). В качестве длины свободного пробега электрона в куперовской паре возьмем длину когерентности. Тогда выражение (4) преобразуется в (7):

$$\omega_p = \frac{2\pi c}{\lambda_p} = \frac{c}{\lambda}; \quad (6)$$

$$\frac{\lambda}{\xi} = \frac{q^2 c}{h\nu^2 \varepsilon_0} = \kappa. \quad (7)$$

Заметим, что в (7) скрыта постоянная тонкой структуры α , и получим выражение для скорости куперовской пары:

$$v^2 = \frac{4\pi\alpha}{\kappa} c^2. \quad (8)$$

Теперь рассмотрим получение оценки критической температуры сверхпроводников при электрон-фононном механизме и аналогично для анализируемой модели.

Длина когерентности определяет характерный размер куперовской пары, поскольку данный размер — это расстояние, на котором эффективно притяжение между электронами с образованием куперовской пары. При электрон-фононном механизме связанное состояние образуется за счет обмена электронами фононами, что приводит к неопределенности в кинетической энергии пары [7, 8]:

$$\Delta \approx \frac{p_F^2}{2m} - \frac{p^2}{2m} \approx \frac{2p_F^2}{2m} (p_F - p) \approx v_F \delta p.$$

Согласно соотношению неопределенностей

$$\delta x \delta p \approx h.$$

Тогда ввиду того, что квантовая неопределенность в расстоянии между электронами и паре равна, получим:

Таблица 1

Сравнение фононного механизма и механизма осцилляций сверхпроводящих электронов

Характерные параметры	Фононный механизм	Механизм осцилляций сверхпроводящих электронов
Размер механизма	$\xi = \frac{h\nu_F}{\Delta}$	$\lambda = \frac{h\nu}{\Delta}$
Критическая температура	$T_c = \frac{h\nu_F}{2k\xi}$	$T_c = \frac{h\nu}{2k\lambda}$
Скорость электрона	$v_F = \frac{h}{ma}$	$v^2 = \frac{4\pi\alpha}{\kappa} c^2$

$$\xi = \delta x \approx \frac{h\nu_F}{\Delta}.$$

Ввиду того, что $\Delta \approx 2kT_c$,

$$T_c = \frac{h\nu_F}{2k\xi}.$$

Если же механизм разрушения сверхпроводимости будет другим, то следует предполагать, что изменится и характерный размер взаимодействия между электронами. Для описываемой модели электроны взаимодействуют друг с другом на длине порядка лондоновской глубины проникновения. В качестве характерной скорости электронов возьмем (8). Тогда сравнение нашего и электрон-фононного механизмов можно представить следующим образом (табл. 1).

Сравним теоретические значения критической температуры T_c^* при механизме осцилляций сверхпроводящих электронов с экспериментальными значениями

Таблица 2

Сравнение экспериментальных критических температур некоторых сверхпроводников с приведенной оценкой для механизма осцилляций сверхпроводящих электронов

Материал	ξ , нм	λ , нм	$v \cdot 10^6$, м/с	T_c^* , К	T_c , К
La _{1,85} Sr _{0,15} CuO	0,7	430	3,663	32,5	34
YBa ₂ Cu ₃ O ₇	0,4	180	4,28	90,8	92,4
Bi ₂ Sr ₂ CuO _{6+x}	1,5	800	3,931	18,8	13
Bi ₂ Sr ₂ CaCuO _{8+x}	2	200...300 при 300	7,412	94,3	94
HgBa ₂ CuO _{4+x}	1,2	200...450 при 252	6,265	94,9	95
HgBa ₂ CaCu ₂ O _{6+x}	1,7	205	8,267	154	127
HgBa ₂ Ca ₂ Cu ₃ O _{8+x}	1,5	130...200 при 200	7,862	150	135
κ -(BED-TTF) ₂ Cu(NCS) ₂	0,8	500...2000 при 961	2,619	10,41	10,4
(BEDT-TTF) ₂ Cu[N(CN) ₂]Br	0,5...1, при 0,5	550...1500 при 783	2,294	11,19	11,2
β L-(BEDT-TTF) ₂ I ₃	2	3500	2,17	2,37	1,5
β -(BEDT-TTF) ₂ Br ₂	44...46 при 44	4000...5000 при 5000	8,516	6,5	2,2
β -(BEDT-TTF) ₂ I ₂ Au ₂	18...25 при 18	4000	6,09	5,81	4,2
CNT(5,0)	6,6...12 при 6,6	1430...1570 при 1520	5,982	15,03	15
NbSe ₂	2,5	1500	3,706	9,44	7

ями T_c для некоторых сверхпроводящих материалов (табл. 2).

Видно, что данная модель работает для многих купратных органических сверхпроводников, а также нанотрубок с хиральностью (5,0). Заметим, что для всех данных материалов характерная скорость куперовской пары равна 10^6 м/с, что может говорить о том, что для данного механизма имеется характерная энергия. Исходя из этого, графически определим, в каких пределах меняется постоянная Гинзбурга–Ландау, чтобы скорость была порядка 10^6 м/с (рис. 2).

При значениях скорости от $2 \cdot 10^6$ до $8 \cdot 10^6$ м/с приблизительно меняется от 130 до 2000. На рисунке 3 изображены возможные значения длины когерентности и лондоновской глубины проникновения материалов, для которых характерен представленный механизм. Указанный диапазон определен между линией 1, которой отвечает значение $\kappa = 130$, и линией 2, которой соответствует значение $\kappa = 2000$.

Рассмотрим зависимости критической температуры от лондоновской длины и длины когерентности (рис. 4 — 6).

Как следует из данных зависимостей, критическая температура резко уменьшается с ростом лондоновской длины и увеличивается с ростом длины когерентности.

Исходя из представленного механизма, а также предположения о порядке характерной скорости и диапазона значений параметра Гинзбурга–Ландау, получим диапазон значений длины когерентности и

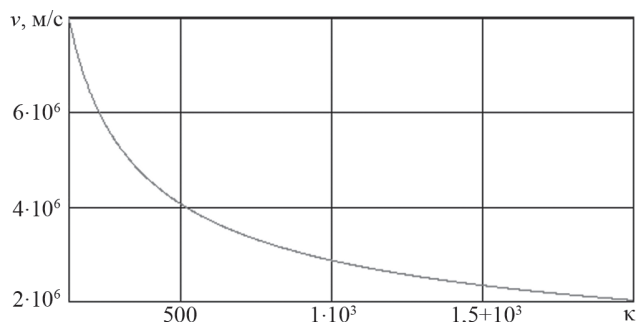


Рис. 2. Зависимость скорости куперовской пары v от постоянной Гинзбурга–Ландау κ

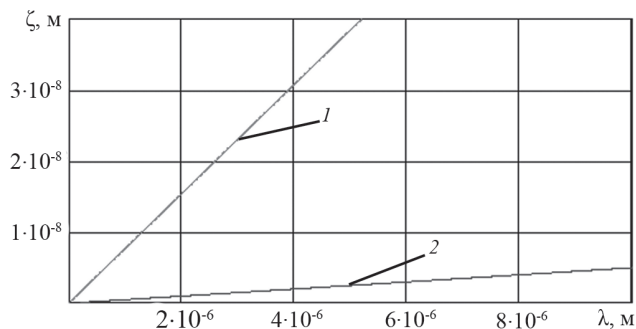


Рис. 3. Возможные значения длины когерентности ζ и лондоновской длины λ материалов

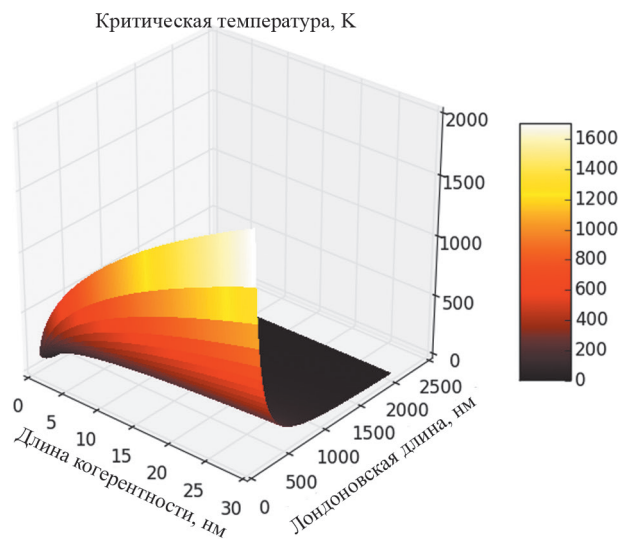


Рис. 4. Зависимость критической температуры от лондоновской длины и длины когерентности

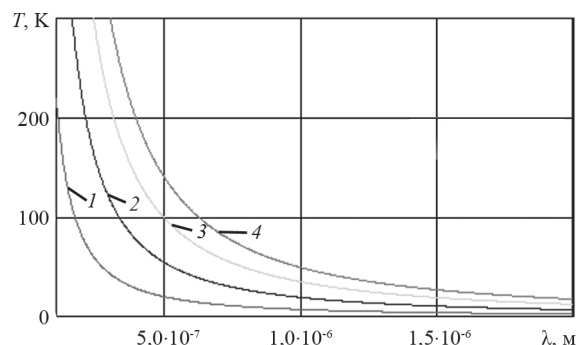


Рис. 5. Зависимость критической температуры T от лондоновской длины λ при фиксированном значении длины когерентности $\zeta = 0,4$ (1), 3,0 (2), 10 (3) и 20 (4) нм

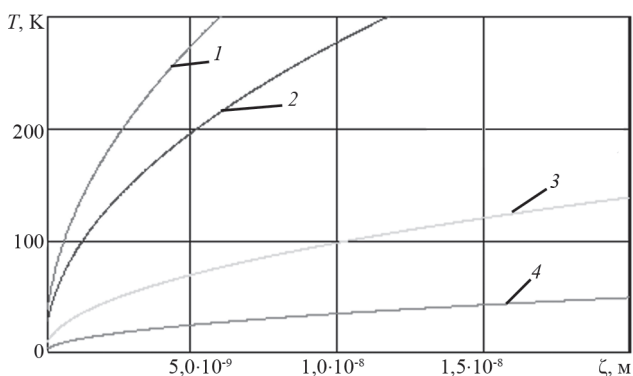


Рис. 6. Зависимость критической температуры T от длины когерентности ζ при фиксированном значении лондоновской длины $\lambda = 200$ (1), 250 (2), 500 (3) и 1000 (4) нм

лондоновской глубины проникновения, при которых сверхпроводящий материал будет обладать сверхпроводящими свойствами при комнатной температуре. Расчетные значения даны в табл. 3. Критические температуры округлены до единиц.

Таблица 3

Возможные значения длины когерентности и лондоновской длины сверхпроводников при комнатной температуре

ξ , нм	λ , нм	T_c , °C
0,1	52	20
0,2	65	24
0,3	75	20
0,4	82	23
0,5	89	20
0,6	94	23
0,7	99	22
0,8	104	20

Обобщение выражения для критической температуры

Посчитаем критические температуры для некоторых типов неклассических сверхпроводников и сравним полученные данные с экспериментальными [1, 9, 10] (табл. 4), а также найдем отношение теоретической и экспериментальной критических температур по формуле:

$$J = \frac{T_c}{T_c^*}$$

Из уравнения прямой $J = k\lambda + b$ получим коэффициенты k и b : $k = -30,33 \cdot 10^8$; $b = -131,677$.

Учитывая данные коэффициенты, вычислим новые теоретические критические температуры (табл. 5). Те же самые действия сделаем для других неклассических сверхпроводников (табл. 6 — 9).

Заключение

Полученная оценка критической температуры согласуется с данными по многим купратным органическим сверхпроводникам, нанотрубкам с хиральностью (5,0), NbSe₂. Экспериментальные данные по характерным длинам сверхпроводников отличаются друг от друга в разных источниках. Это связано со сложностью химических соединений современных сверхпроводников и создает сложности для проверки модели.

В рамках модели была попытка объяснить сверхпроводимость некоторых сплавов и металлических соединений, фаз Шеврель и железных пниктидов. При обобщении получены зависимости, которые помогли согласовать экспериментальные и теоретические данные для этих материалов.

Таблица 4

Сравнение критических температур сверхпроводящих сплавов и металлических соединений

Материал	ξ , нм	λ , нм	$\nu \cdot 10^6$, м/с	T_c^* , К	T_c , К	J
V ₃ Ga	4	65	22,52	14,2...14,6	1323	93,169
V ₃ Si	4	70	21,7	17,1	1184	69,24
Nb ₃ Sn	4	80	20,3	18	969	53,833
Nb ₃ Ge	3	80	17,6	23,2	839	36,164

Таблица 5

Сравнение критических температур сверхпроводящих сплавов и металлических соединений с учетом аппроксимации

Материал	ξ , нм	λ , нм	T_c^* , К	T_c , К
V ₃ Ga	4	65	14,2...14,6	14,75
V ₃ Si	4	70	17,1	15,9
Nb ₃ Sn	4	80	18	21,9
Nb ₃ Ge	3	80	23,2	19

Таблица 6

Сравнение критических температур сверхпроводящих фаз Шеврель при $k = 94,1 \cdot 10^8$ и $b = -48,6$

Материал	ξ , нм	λ , нм	$\nu \cdot 10^6$, м/с	T_c^* , К	T_c , К	J
PbMo ₆ S ₈	2,3	240	8,89	15	141,4	9,427
SnMo ₆ S ₈	3,5	240	10,96	12	174,5	14,542
LaMo ₆ S ₈	3,1	240	10,32	7	164,2	23,457
TbMo ₆ S ₈	45	240	39,3	1,65	625,5	379,091
PbMo ₆ S ₈	11	240	19,4	3,6	309,3	85,917
LaMo ₆ S ₈	9	240	17,6	11	279,8	25,436

Таблица 7

Сравнение критических температур сверхпроводящих фаз Шеврель с учетом аппроксимации

Материал	ξ , нм	λ , нм	T_c^* , К	T_c , К
PbMo ₆ S ₈	2,3	240	15	14,1
SnMo ₆ S ₈	3,5	240	12	10,232
LaMo ₆ S ₈	3,1	240	7	11,2
TbMo ₆ S ₈	45	240	1,65	1,649
PbMo ₆ S ₈	11	240	3,6	4,746
LaMo ₆ S ₈	9	240	11	5,423

Таблица 8

Сравнение критических температур сверхпроводящих железных пниктидов при $k = 11,76 \cdot 10^8$ и $b = 2,82$

Материал	ξ , нм	λ , нм	$v \cdot 10^6$, м/с	T_c^* , К	T_c , К	J
LaO _{0,89} F _{0,11} FeAs	4,5	215	13,1	26	233,3	8,973
NdO _{0,82} F _{0,18} FeAs	3,7	190	12,6	50	254,6	5,092
Ba _{0,6} K _{0,4} Fe ₂ As ₂	1,5	190	8	38	162	4,263
BaFe _{1,8} Co _{0,2} As ₂	2,8	210	10	25	190,6	7,624
FeSe	6	400	11,1	8	106,2	13,275
FeSe _{0,5} Te _{0,5}	2,6	560	6,1	15	42,2	2,813

Таблица 9

Сравнение критических температур сверхпроводящих железных пниктидов с учетом аппроксимации

Материал	ξ , нм	λ , нм	T_c^* , К	T_c , К
LaO _{0,89} F _{0,11} FeAs	4,5	215	26	28,767
NdO _{0,82} F _{0,18} FeAs	3,7	190	50	35,534
Ba _{0,6} K _{0,4} Fe ₂ As ₂	1,5	190	38	35,472
BaFe _{1,8} Co _{0,2} As ₂	2,8	210	25	29,8

Для последующего обобщения модели необходимо рассматривать эффективные характерные длины сверхпроводящего состояния подобно тому, как сделал это А.Б. Пиппард, либо для определенного типа нетрадиционных сверхпроводников учитывать взаимодействия, приводящие к образованию связанного состояния электронов.

Литература

1. Kleiner R., Buckel W. Superconductivity an Introduction. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH&Co, 2016.
2. Фелдман Л., Майер Д. Основы анализа поверхности и тонких пленок. М.: Мир, 1989.
3. El-Saba M.H. Superconductors and Superconductivity. Cairo: Ain-Shams University, 2019.
4. Hainzl C., Seiringer R. The Bardeen–Cooper–Schrieffer Functional of Superconductivity and Its Mathematical Properties // J. Mathematical Phys. 2016. V. 57 (2). P. 021101.
5. Fu-sui Liu, Wang X., Mangkorntong P. On Phonon Mechanism of High- T_c Superconductivity // Intern. J. Modern Phys. B. 1988. V. 2. No. 5. Pp. 867—872.

Достигнутая зависимость критической температуры показывает, что критическая температура увеличивается с ростом длины когерентности или с уменьшением лондоновской глубины проникновения.

Получены возможные значения характерных длин, необходимых для комнатнотемпературного сверхпроводника, что может помочь в дальнейшем для его создания.

References

1. Kleiner R., Buckel W. Superconductivity an Introduction. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH&Co, 2016.
2. Feldman L., Mayer D. Osnovy Analiza Poverkhnosti i Tonkikh Plenok. M.: Mir, 1989. (in Russian).
3. El-Saba M.H. Superconductors and Superconductivity. Cairo: Ain-Shams University, 2019.
4. Hainzl C., Seiringer R. The Bardeen–Cooper–Schrieffer Functional of Superconductivity and Its Mathematical Properties. J. Mathematical Phys. 2016;57 (2): 021101.
5. Fu-sui Liu, Wang X., Mangkorntong P. On Phonon Mechanism of High- T_c Superconductivity. Intern. J. Modern Phys. B. 1988;2;5:867—872.

6. **Kresin V.Z., Morawitz H.** The Phonon-plasmon Mechanism of High T_c // *Physica C Superconductivity*. 1989. V. 162—164. Pp. 1471—1472.

7. **Ципенюк Ю.М.** Физические основы сверхпроводимости. М.: Изд-во МФТИ, 1996.

8. **Kresin V.Z., Wolf S.** Fundamentals of Superconductivity. N.-Y.: Springer Sci. + Business Media, 1990.

9. **Piris M., Otto P.** The Improved Bardeen–Cooper–Schrieffer Method in Polymers // *J. Chemical Phys.* 2000. V. 112. No. 18. Pp. 8187—8190.

10. **Де Жен П.** Сверхпроводимость металлов и сплавов. М.: Мир, 1968.

6. **Kresin V.Z., Morawitz H.** The Phonon-plasmon Mechanism of High T_c . *Physica C Superconductivity*. 1989;162—164:1471—1472.

7. **Tsipenyuk Yu.M.** Fizicheskie Osnovy Sverkhprovodimosti. M.: Izd-vo MFTI, 1996. (in Russian).

8. **Kresin V.Z., Wolf S.** Fundamentals of Superconductivity. N.-Y.: Springer Sci. + Business Media, 1990.

9. **Piris M., Otto P.** The Improved Bardeen–Cooper–Schrieffer Method in Polymers. *J. Chemical Phys.* 2000; 112;18:8187—8190.

10. **De Zhen P.** Sverkhprovodimost' Metallov i Splavov. M.: Mir, 1968. (in Russian).

Сведения об авторах:

Матасов Антон Владимирович — аспирант кафедры физики и технологии электротехнических материалов и компонентов НИУ «МЭИ», e-mail: matasov_av93@mail.ru

Черкасов Анатолий Петрович — кандидат технических наук, доцент кафедры физики и технологии электротехнических материалов и компонентов НИУ «МЭИ», e-mail: CherkasovAP@mpei.ru

Михайлов Иван Андреевич — магистрант кафедры физики и технологии электротехнических материалов и компонентов НИУ «МЭИ», e-mail: i.mikhaylov1996@gmail.com

Information about authors:

Matasov Anton V. — Ph.D.-student of Physics and Technology of Electrical Engineering Materials and Components Dept., NRU MPEI, e-mail: matasov_av93@mail.ru

Cherkasov Anatoliy P. — Ph.D. (Techn.), Assistant Professor of Physics and Technology of Electrical Engineering Materials and Components Dept., NRU MPEI, NRU MPEI, e-mail: CherkasovAP@mpei.ru

Mikhailov Ivan A. — Undergraduate of Physics and Technology of Electrical Engineering Materials and Components Dept., NRU MPEI, e-mail: i.mikhaylov1996@gmail.com

Конфликт интересов: авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов

Conflict of interests: the authors declare no conflict of interest

Статья поступила в редакцию: 14.10.2019

The article received to the editor: 14.10.2019