

МАКС БОРН и КАЙ-ШИА ШЕНГ

К ТЕОРИИ СВЕРХПРОВОДИМОСТИ

(Представлено академиком С. И. Вавиловым 3 VIII 1948)

По общепринятому мнению, явление сверхпроводимости объясняется взаимодействием электронов. Гейзенберг () предпринял попытку построить теорию сверхпроводимости вне связи с вопросом о кристаллической структуре металлов. Однако нам кажется трудным согласовать такое представление с общей, строго доказуемой теоремой, согласно которой группа электронов, действующих друг на друга с кулоновскими силами, должна при отсутствии тока обладать меньшей энергией, чем при его наличии. Далее, каждому состоянию группы электронов с током однозначно соответствует некоторое состояние без тока. Поэтому свободная энергия состояния с током ни при какой температуре не будет наименьшей. Кроме того теория Гейзенберга встречает возражения эмпирического характера. Именно, из этой теории следует, что явление сверхпроводимости должно иметь место во всех металлах. Между тем, нет никаких экспериментальных данных, позволяющих, например, предполагать, что щелочные металлы становятся сверхпроводниками даже при очень низких температурах.

Исходя из этих соображений, мы попытались построить теорию, основанную на том факте, что электроны не движутся в пустом пространстве, а взаимодействуют с ионами металла.

Как известно, ионные силы оказывают преобладающее влияние на поведение электронов, если поверхность Ферми, рассматриваемая как сфера, близка к плоскостям, ограничивающим бриллуэнову зону. Но, если поверхность Ферми почти описывает всю бриллуэнову зону, то ясно, что описанная ею зона заполнена полностью, соседняя же зона заполнена только частично. Это показано схематически на прилагаемом рисунке, изображающем плоскость (E, p_x) , где E — энергия, а p_x — компонента импульса вдоль одной из сторон многоугольника, представляющего собой сечение бриллуэновой зоны. На этой плоскости энергетическая поверхность $E(p)$ имеет разрыв, достигающий максимума в углах O, A и минимуме в промежутке между этими углами. Таким образом, если пренебречь взаимодействием электронов, ясно, что первая зона заполнена целиком вплоть до углов, вторая же зона заполнена только частично в области „дна энергетической ямы“.

Прежде чем продолжать исследование, мы хотели найти экспериментальное подтверждение идеи, согласно которой сверхпроводимость возможна в тех металлах, для которых поверхность Ферми лежит очень близко к углам бриллуэновой зоны. В прилагаемой таблице для большинства сверхпроводящих и некоторых несверхпроводящих элемен-

Тип решетки	Сверхпроводники	Несверхпроводники
Объемноцентрированная кубическая	V, Ta 1,03 и 0,98, β Zr 0,98	Li, Na, K, Rb, Cs $\leq 0,75$
Гранецентрированная кубическая	Al, β La, ζ Te, Th, Pb (?) 1,008	Au, Ag, Cu $< 0,669$ Ca, Sr $\leq 0,88$
Плотноупакованная гексагональная	Zn 0,927, Cd 0,925, α Te 1,10, α La 1,098	

тов даны различные отношения радиуса сферы Ферми к расстояниям от начала координат до тех углов, которые лежат близко к поверхности Ферми в импульсном пространстве (табл. 1).

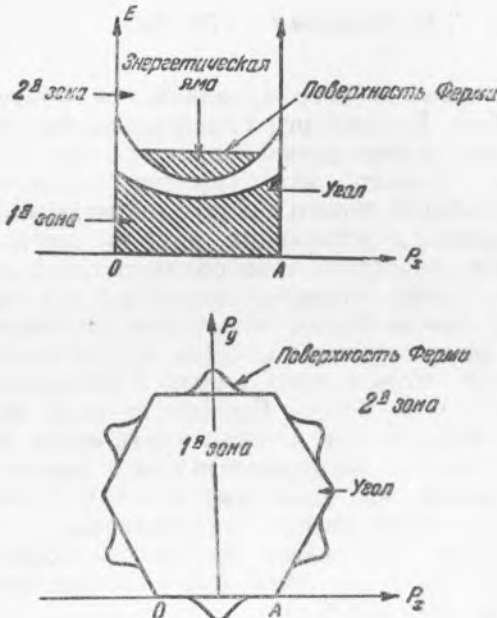


Рис. 1

Данные этой таблицы побудили нас исследовать вопрос о том, могут ли электроны, которые становятся свободными потому, что перемещаются из углов под влиянием взаимодействия, образовывать асимметричные группы в импульсном пространстве и таким образом становиться носителями незатухающего тока. Чтобы ответить на этот вопрос, надо выяснить, сколько электронов перемещается из первой зоны в яму второй зоны, и наоборот.

Из сил, действующих между электронами, самой важной является кулонова обменная сила между электронами с параллельными спинами. Это явствует из расчетов Вигнера и Зейтца (2) для энергии диссоциации лития и натрия. Их вычисления показали, что обменная энергия почти в четыре раза превосходит корреляцион-

ную энергию между электронами с антипараллельными спинами. Для простоты будем считать объем металла равным единице. Допустим, что в бриллюэновской зоне есть ω_0 равноотстоящих углов, расположенных симметрично в пространстве импульсов. Пусть $n_1, n_2, \dots, n_{\omega_0}$ — числа электронов, ушедших из соответствующих углов; через n_0 обозначим среднюю плотность электронов в металле. Тогда, как показывает расчет, полное изменение энергии равно

$$\Delta E = \sum_i n_i \left[\varepsilon_0 - \frac{3e^2}{4} \left(\frac{3}{4\pi} \right)^{1/3} n_i^{1/3} + \frac{3}{5} \left(\frac{3}{4\pi} \right)^{1/3} n_i^{2/3} \frac{h^2}{2m^*} \right] + \frac{h^2}{8\pi m} \left(\frac{\pi}{3n_0} \right)^{1/3} \left(\sum_i n_i \right)^2. \quad (1)$$

Постоянный член ε_0 и последний член выражения в квадратных скобках, содержащий $n_i^{2/3}$, получены суммированием по кинетической

энергии отдельных электронов с импульсом p_i , находящихся вблизи углов, где импульс электрона равен p_0 ; m^* — эффективная масса электрона, т. е. $\sum_i E(p_i) = \sum_i \left(E(p_0) - \frac{1}{2m^*} (p_0 - p_i)^2 \right)$.

Средний член выражения в скобках, содержащий множитель $n_i^{1/2}$, получен интегрированием обменной энергии ушедших из углов электронов с параллельными спинами. Эти электроны заполняют поверхность Ферми в яме второй зоны. Процесс этот приводит к появлению члена $\left(\sum_i n_i \right)^2$.

Из (1) можно вычислить минимальное значение ΔE , варьируя числа $n_1, n_2, \dots, n_{\omega_0}$. Результат такого вычисления показывает, что возможно состояние с наименьшей энергией, при котором из ω_0 углов «возбуждены» только ω углов ($\omega < \omega_0$). Это значит, что из каждого из этих углов ушло n электронов ($\sim 10^{-5} n_0 \cong 10^{18}$), которые затем распределялись на свободной поверхности Ферми, в то время как остальные углы остались нетронутыми.

Минимизируя выражение (1), получим для n выражение:

$$n^{1/2} \frac{e^2 m^*}{h^2} \left(\frac{4\pi}{3} \right)^{1/2} \left\{ 1 + \sqrt{1 - \frac{4\varepsilon_0 h^2}{m^* e^4}} \right\} \quad (\sim 10^6 \text{ см}^{-3}). \quad (2)$$

Из этого соотношения видно, что $n^{1/2}$ мало зависит от ε_0 , отличаясь от первого множителя на величину, лежащую между 1 и 2. Величина, обратная $n^{1/2}$, может быть выражена через радиус Бора

$$r = \frac{\hbar^2}{m e^2} \sim 0,55 \cdot 10^{-8} \text{ см:}$$

$$l \cong n^{-1/2} \cong 23, 2r \frac{m}{m^*}. \quad (3)$$

Известно, что $m^* \sim \frac{1}{5} m$, следовательно, $l \sim 116 r$, и

$$n = (116 r)^{-3} = 2,8 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}. \quad (4)$$

Асимметрическое распределение электронов в импульсном пространстве представляет собой состояние с результирующим импульсом, а следовательно, состояние со спонтанным током.

Нам следует определить теперь термодинамические свойства этого состояния. Тепловая энергия электронов, переместившихся на поверхность Ферми, равна $\frac{\omega}{\omega_0} \frac{2\pi^3 m}{3h^2} \left(\frac{3n_0}{\pi} \right)^{1/2} k^2 T^2$. Отсюда внутренняя энергия U и свободная энергия F при температуре T выражаются как функции от ω следующим образом:

$$U = B\omega^2 + (A + CT^2) \omega, \quad (5)$$

$$F = B\omega^2 + (A - CT^2) \omega, \quad (6)$$

где

$$A = n \left(\varepsilon_0 - \frac{3e^2}{4} \left(\frac{3}{4\pi} \right)^{1/2} n^{1/2} + \frac{3}{5} \left(\frac{3}{4\pi} \right)^{2/2} \frac{h^2}{2m^*} n^{1/2} \right),$$

$$B = \frac{h^2}{8\pi m} \left(\frac{\pi}{3n_0} \right)^{1/2} n^2, \quad C = \frac{2\pi^3 m}{3h^2 \omega_0} \left(\frac{3n_0}{\pi} \right)^{1/2} k^2$$

(n' дано выражением (2)).

Подставляя n из (2) в A , получаем:

$$A = \frac{2}{5} \left[\epsilon_0 + \frac{e^2}{t} \frac{3}{8} \left(\frac{3}{4\pi} \right)^{1/2} \right].$$

Это выражение может принимать как положительные, так и отрицательные значения. Из дальнейшего будет ясно, что при обычной сверхпроводимости значения A отрицательны и малы (положительное значение A могло бы указывать на наличие какого-либо другого явления, например резкого изменения сопротивления, наблюдаемого в некоторых металлах при низкой температуре).

Чтобы получить минимальную свободную энергию, приравняем нулю первую производную (6) по ω :

$$\omega = \frac{1}{2B} (CT^2 - A). \quad (7)$$

Отсюда

$$U = \frac{3C^2}{4B} T^4 - \frac{AC}{2B} T^2 - \frac{A^2}{4B^2}, \quad (8)$$

$$F = -\frac{C^2}{4B} T^4 + \frac{AC}{2B} T^2 - \frac{A^2}{4B^2}. \quad (9)$$

Температура перехода T_0 определяется равенством $\omega = \omega_0$, потому что при этом значении ω исчезает асимметрия, а следовательно, и сверхпроводимость. Таким образом получаем

$$T_0 = \sqrt{\frac{3}{8} \frac{n\omega_0 h^2}{\pi^2 km} \left(\frac{\pi}{3n_0} \right)^{1/2}} \sqrt{1 + \frac{4\pi Am}{n^2 \omega_0 h^2} \left(\frac{3n_0}{\pi} \right)^{1/2}}. \quad (10)$$

Здесь число углов является величиной порядка 10, а электронная плотность $n_0 \sim 10^{23} \text{ см}^{-3}$ и $n \sim 10^{18} \text{ см}^{-3}$, согласно (4). Таким образом, T оказывается равным нескольким градусам Кельвина, как это и должно быть.

Теплоемкость для значений T , лежащих ниже температуры перехода, равна

$$c_s = \frac{dU}{dT} = \frac{3C^2}{B} T^3 - \frac{AC}{B} T = \frac{32 m^3 k^4 n_0 \pi^6 T^3}{h^6 n^2 \omega_0^2} - \frac{16 \pi^4 m^2 k^2 A}{3h^4 n^2 \omega_0} \left(\frac{3n_0}{\pi} \right)^{1/2} T. \quad (11)$$

Первый член в (11) не зависит от A и, следовательно, от наших предположений относительно энергетического разрыва ϵ_0 ; второй же член зависит от A , и поэтому он зависит также от ϵ_0 . Значение ϵ_0 может быть вычислено из отклонения теплоемкости от закона T^3 . Согласно опытным данным, это отклонение достигает 10%. Для несверхпроводящего металла мы получили бы теплоемкость из (5), подставляя $\omega = \omega_0$ и дифференцируя по T , отсюда $\bar{c}_N = 2\omega_0 CT$.

Таким образом, изменение теплоемкости, вызванное появлением сверхпроводимости, равно

$$\Delta c = c_s - c_N = \frac{3C^2}{B} T^3 - \frac{AC}{B} T - 2C\omega_0 T. \quad (12)$$

Используя выражение (10) мы можем записать разность Δc в виде:

$$\Delta c = \frac{4\pi^3 m \hbar^2}{3 \hbar^2} \left(\frac{3n_0}{\pi} \right)^{1/2} \left[1 + \frac{4\pi A m}{n^2 \omega_0 \hbar^2} \left(\frac{3n_0}{\pi} \right)^{1/2} \right] \left(3 \frac{T^2}{T_0^2} - 1 \right). \quad (13)$$

Величина Δc измеряется на опыте. Для малых значений A наша формула хорошо согласуется с эмпирической формулой Кока⁽³⁾, включая числовой множитель, порядок которого, например для олова (вычисленный из (13)), равен $\Delta c \sim 0,00229$ кал/мол. $^\circ$ К.

Нам следует теперь учесть магнитное поле, создаваемое спонтанными токами и (или) накладываемое извне. Для этого к свободной энергии электронов надо прибавить энергию поля в единице объема. Исследование энергетических уровней движения электронов показывает, что магнитное поле на них мало влияет. Предположим, что внутри маленьких областей токи имеют произвольную силу и направление. Надо определить их среднее распределение, минимизируя полную свободную энергию

$$F' = \int \left\{ B\omega^2 + (A - CT^2) \omega + \frac{1}{8\pi} \mathbf{H}^2 \right\} dv. \quad (14)$$

Так как спонтанный ток пропорционален числу занятых углов бриллюэновской зоны $\omega_0 - \omega$, то плотность его равна

$$\mathbf{j} = \frac{nev_s}{c} (\omega_0 - \omega), \quad (15)$$

где $v_s = \frac{\hbar n^{1/2}}{m^*} \sim 3,3 \cdot 10^7$ см·сек. $^{-1}$ — скорость сверхпроводящих электронов. Пренебрегая обычными (омическими) токами, которые замкнуты накоротко сверхпроводящими областями, мы получаем соотношение

$$4\pi \mathbf{j} = \text{curl } \mathbf{H}. \quad (16)$$

Подставляя (15) и (16) в (14), получаем

$$F' = F_0 + \frac{1}{8\pi} \int \left\{ \mathbf{H}^2 + \beta^2 (\text{curl } \mathbf{H})^2 - \gamma |\text{curl } \mathbf{H}| \right\} dv, \quad (17)$$

где введены для сокращения обозначения

$$\beta^2 = \frac{\hbar^2 c^2}{(4\pi)^2 m e^2 v_s^2} \left(\frac{\pi}{3n_0} \right)^{1/2},$$

$$\gamma = \frac{\hbar c n \omega_0}{2\pi m e v_s} \left(\frac{\pi}{3n_0} \right)^{1/2} \left(1 + \frac{4\pi A m}{n^2 \omega_0 \hbar^2} \left(\frac{3n_0}{\pi} \right)^{1/2} \right) \left(1 - \frac{T^2}{T_0^2} \right). \quad (18)$$

Распределение поля получаем, минимизируя выражение (17) относительно \mathbf{H} и принимая во внимание непрерывность \mathbf{H} на границе. Разобьем $\mathbf{j} = \frac{1}{4\pi} \text{curl } \mathbf{H}$ на две части. $\mathbf{j} = \mathbf{j}^0 + \mathbf{j}'$, где $(\mathbf{j}^0)_{\text{ср}} = 0$.

Если $|\mathbf{j}^0| > |\mathbf{j}'|$, что бывает при малых полях, то мы получим уравнение Лондона для стационарного случая

$$\Delta \mathbf{H} = \lambda \mathbf{H}, \quad (19)$$

где $\lambda = \frac{3}{\beta^2}$, $\frac{1}{V_x} = \frac{\beta}{V_3} \sim 3 \cdot 10^{-6}$ см.

С другой стороны, если внешнее поле велико, то уравнение Лондона нарушается и должно быть заменено следующим:

$$\Delta \mathbf{A} \left(1 + \frac{\gamma \gamma_0^2}{6\beta^2 |\Delta \mathbf{A}|^2} - \frac{\gamma}{2\beta^2 |\Delta \mathbf{A}|} \right) = \frac{1}{\beta^2} \mathbf{A}, \quad (20)$$

где \mathbf{A} — векторный потенциал.

Но и для сильных полей уравнение (20) справедливо лишь в тонком пограничном слое. Толщина этого слоя (глубину проникания δ) определяется, предполагая, что функция \mathbf{H} непрерывна на поверхности, отделяющей пограничный слой от внутренней области, в которой справедливо уравнение Лондона (19). Для очень сильных внешних магнитных полей $\mathbf{H}_{\text{вн}}$ (для которых нет опытных данных) получаем:

$$\delta = 0,47 \beta \sqrt{\frac{H_{\text{вн}}}{H_f \left(1 - \frac{T^2}{T_0^2} \right)}}, \quad (21)$$

где H_f — постоянная величина.

Критическое магнитное поле получается в результате приравнивания свободных энергий нормального и сверхпроводящего состояний.

Первая равна $\frac{1}{8\pi} \int \mathbf{H}_{\text{вн}}^2 d\mathbf{v}_1 + \int (B\omega_0^2 + (A - C' T^2) \omega_0) d\mathbf{v}$, где $\mathbf{H}_{\text{вн}}$ — внешнее магнитное поле, а вторая дается выражением (17), где \mathbf{H} — магнитное поле в сверхпроводнике. Вычисление приводит нас к формуле

$$H_c = H_m \left(1 - \frac{T^2}{T_0^2} \right), \quad (22)$$

где

$$H_m^2 = \frac{8\pi^4 m k^2}{3h^2} \left(\frac{3n_0}{\pi} \right)^{1/2} T_0^2 \left(1 + \frac{4\pi A m}{n^2 \omega_0 h^2} \left(\frac{3n_0}{\pi} \right)^{1/2} \right).$$

Этот результат находится в согласии с опытом не только в отношении зависимости от температуры, но и по порядку величины.

Детальное изложение теории будет опубликовано одним из авторов этой заметки (К.-ш. Ш.), который и произвел все вычисления.

Отделение математической физики
Эдинбургского университета

Поступило
15 VII 1948

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ W. Heisenberg, Z. f. Naturforschung, IIa, 185 (1939). ² F. Seitz, Modern Theory of Solids, 1940, p. 365. ³ J. A. Kock, Physica, I, 1103 (1934).