

УДК 537.312.62

В. Л. Бонч-Бруевич
А. Б. ТимофеевК ТЕОРИИ СВЕРХПРОВОДИМОСТИ В
НЕУПОРЯДОЧЕННОЙ СИСТЕМЕ

В работе рассматривается вопрос о возможности возникновения сверхпроводимости в неупорядоченной системе. С точки зрения полученных результатов обсуждается возможность сверхпроводимости аморфных полупроводников, свободные носители заряда в которых создаются в достаточном количестве под действием света.

Как известно, критическая температура перехода в сверхпроводящее состояние T_c зависит от положения уровня Ферми μ , следовательно, от концентрации свободных носителей заряда n . В полупроводниках величину n можно изменять при помощи света и тем самым управлять значением T_c . В настоящей работе исследуется эта возможность. При этом, имея дело с неупорядоченной системой, не характеризуемой поверхностью Ферми, мы должны заново переформулировать и теорию сверхпроводимости. Особый интерес для нас представляют аморфные и стеклообразные полупроводники, в которых времена жизни свободных носителей заряда τ могут оказаться сравнительно большими [1, 2]. Удобно, как и в теории «грязных» сверхпроводящих металлов, использовать систему собственных функций одноэлектронного гамильтониана. Совокупность соответствующих квантовых чисел будем обозначать символом λ . Поскольку гамильтониан рассматриваемой задачи никакой пространственной симметрией, вообще говоря, не обладает, а в состав λ в данном случае входят лишь сама энергия W и (при малом спин-орбитальном воздействии) спиновое квантовое число s : $\lambda = (W, s)$.

Для построения теории сверхпроводимости будем использовать аппарат двухвременных температурных функций Грина. При этом все определения и нормировка соответствуют книге [3]. Будем исходить из модели Фрелиха [4]. При этом возникают осложнения, связанные с необходимостью определять состояния фононов в неупорядоченной системе. Последняя задача составила предмет ряда исследований, но окончательной ясности здесь, видимо, еще нет. Простоты ради мы ограничимся обычным описанием фононов, приписывая им волновые векторы q . Для длинных волн это, видимо, не невозможно [5]. Нас, однако, будут интересовать и короткие, для которых принятое описание может оказаться непригодным. Отказ от него привел бы, однако, лишь к изменению феноменологически введенной константы g , фигурирующей в окончательной формуле (33). Поскольку для нас важна лишь зависимость g от концентрации электронов, переход к более точному описанию фононного спектра изменит лишь (все равно не вычисляемый нами) параметр теории.

Плавное случайное искривление зон, имеющее место в неупорядоченной системе [6], весьма важно для дальнейшего: именно оно приводит к увеличению времени жизни носителей заряда, созданных светом [7]. В то же время случайное поле не оказывает существенного влияния

на результаты теории сверхпроводимости, коль скоро оно меняется в пространстве достаточно медленно (соответствующие условия будут сформулированы в § 2).

§ 1. Функции Грина для гамильтониана Фрелиха

Гамильтониан задачи имеет вид

$$\mathcal{H} = \sum_{\lambda} W(\lambda) a^*(\lambda) a(\lambda) + \sum_{\mathbf{q}} \omega(\mathbf{q}) b_{\mathbf{q}}^* b_{\mathbf{q}} + \\ + \sum_{\lambda_1, \lambda_2} a^*(\lambda_1) a(\lambda_2) \left\{ \sum_{\mathbf{q}} A(\mathbf{q}) B(\mathbf{q}, \lambda_1, \lambda_2) (b_{\mathbf{q}} + b_{-\mathbf{q}}^*) \right\}. \quad (1)$$

Здесь $b_{\mathbf{q}}^*$ и $b_{\mathbf{q}}$ — бозевские операторы рождения и уничтожения фонона с импульсом $\mathbf{q}$, $\omega(\mathbf{q})$ — его энергия, $A(\mathbf{q})$ — функция, зависящая от типа фононов, $a^*(\lambda)$ и $a(\lambda)$ — фермиевские операторы рождения и уничтожения электрона в состоянии λ , $W(\lambda)$ — собственное значение оператора

$$\hat{T} + \hat{U} - \mu, \quad (2)$$

где $\hat{T}$ и $\hat{U}$ — операторы кинетической и потенциальной энергии электрона, μ — химический потенциал.

В дальнейшем нас будет интересовать только непрерывный спектр $W(\lambda)$. Наконец,

$$B(\mathbf{q}, \lambda_1, \lambda_2) = \int \psi_{\lambda_1}^*(x) e^{i\mathbf{q}x} \psi_{\lambda_2}(x) dx \quad (3)$$

есть матричный элемент, вычисленный с помощью собственных функций оператора (2) $\psi_{\lambda}(x)$, принадлежащих собственным значениям $W(\lambda)$.

При взаимодействии с длинноволновыми акустическими фононами

$$|A(\mathbf{q})|^2 = \frac{\omega(\mathbf{q}) E_1^2}{2ds^2V}, \quad (4)$$

где V — объем системы, d , s и E_1 — соответственно плотность вещества, скорость звука и константа потенциала деформации (мы пользуемся системой единиц, в которой $\hbar = 1$).

Введем запаздывающие и опережающие антикоммутирующие функции Грина:

$$G_{r,a}(\lambda', \lambda; t-t') = \ll a(\lambda', t), a^*(\lambda, t') \gg_{r,a}^{(+)}, \\ G'_{r,a}(\lambda', \lambda; t-t') = \ll a^*(\lambda', t), a(\lambda, t') \gg_{r,a}^{(+)} \quad (5)$$

Замкнутые уравнения для функций $G_{r,a}$ и $G'_{r,a}$ находятся стандартным способом. С учетом аномальных спариваний мы получаем следующую систему уравнений для Фурье-образов функций Грина:

$$(E - W_{\lambda'}) G(\lambda', \lambda; E) + \sum_{\lambda_1} K_1(\lambda', \lambda_1; E) G'(\lambda_1, \lambda; E) = -\frac{1}{2\pi} \delta(\lambda' - \lambda), \quad (6)$$

$$(E + W_{\lambda'}) G'(\lambda', \lambda; E) + \sum_{\lambda_1} K_2(\lambda', \lambda_1; E) G(\lambda_1, \lambda, E) = 0. \quad (7)$$

Здесь, как это часто делают, опущены слагаемые, отвечающие «нормальным» массовым операторам: при слабой связи электронов с фононами они не влияют заметным образом на сам факт существования или отсутствия сверхпроводимости в системе.

В уравнениях (6) и (7)

$$K_1(\lambda', \lambda; E) = \sum_{q, \lambda_1, \lambda_2} B(-q, \lambda, \lambda_1) B(q, \lambda', \lambda_2) \langle a(\lambda_2) a(\lambda_1) \rangle S(q, \lambda_2; -E), \quad (8)$$

$$K_2(\lambda', \lambda; E) = \sum_{q, \lambda_1, \lambda_2} B(-q, \lambda_1, \lambda) B(q, \lambda_2, \lambda') \langle a^*(\lambda_2) a^*(\lambda_1) \rangle S(q, \lambda_2; E), \quad (9)$$

где
$$S(q, \lambda; E) = |A(q)|^2 \left(\frac{1}{E + W_\lambda - \omega_q} - \frac{1}{E + W_\lambda + \omega_q} \right). \quad (10)$$

§ 2. Уравнение для определения энергетической щели

В указанных выше условиях формулу (3) можно переписать в виде

$$B(q, \lambda_1, \lambda_2) = \int dx \psi_{W_1, s_1}^*(x) e^{iqx} \psi_{W_2, s_2}(x) \delta(s_1 - s_2), \quad (11)$$

где $\delta(s_1 - s_2)$ — символ Кронекера.

Соответственно вместо (8) и (9) получаем

$$K_1(\lambda', \lambda; E) = \int dx_1 dx_2 \psi_{\lambda'}^*(x_2) \Delta_1^{s'}(x_1, x_2; E) \psi_\lambda(x_1), \quad (8')$$

$$K_2(\lambda', \lambda; E) = \int dx_1 dx_2 \psi_{\lambda'}(x_2) \Delta_2^{s'}(x_1, x_2; E) \psi_\lambda(x_1), \quad (9')$$

где

$$\begin{aligned} \Delta_1^s(x_1, x_2; E) &= \sum_{q, W_1, W_2} e^{i(q, x_2 - x_1)} S(q, W_2; -E) \times \\ &\times \psi_{W_1, s}^*(x_1) \psi_{W_2, -s}^*(x_2) \langle a_{-s}^*(W_1) a_s^*(W_2) \rangle, \end{aligned} \quad (12)$$

$$\begin{aligned} \Delta_2^s(x_1, x_2; E) &= \sum_{q, W_1, W_2} e^{i(q, x_2 - x_1)} S(q, W_2; E) \times \\ &\times \psi_{W_1, -s}^*(x_1) \psi_{W_2, s}^*(x_2) \langle a_s^*(W_2) a_{-s}^*(W_1) \rangle. \end{aligned} \quad (13)$$

При этом учтен закон сохранения спина, в силу которого

$$\langle a^*(\lambda_1) a^*(\lambda_2) \rangle = \langle a^*(W_1, s_1) a^*(W_2, -s_1) \rangle \delta(s_1 + s_2), \quad (14)$$

и приняты во внимание соотношения, вытекающие из инвариантности гамильтониана относительно инверсии знака времени:

$$\psi_\lambda^* = \psi_{-\lambda}, \quad (15)$$

$$\langle a^*(\lambda_1) a^*(\lambda_2) \rangle = \langle a(\lambda_2) a(\lambda_1) \rangle. \quad (16)$$

Здесь символ $-\lambda$ обозначает состояние, сопряженное по времени состоянию λ . В нашем случае $-\lambda = \{W, -s\}$. Так как энергия не зависит от спина, то символ W_λ можно отождествить с символом W .

При определенных условиях функции $\Delta_{1,2}^s(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2; E)$ можно представить в виде

$$\Delta_{1,2}^s(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2; E) = \Delta_{1,2}^s(E) \delta(\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_2). \quad (17)$$

Действительно, допустим, что равенство (17) имеет место и подставим его в формулы (8') и (9'). Получим

$$(K_{1,2}\lambda', \lambda; E) = \Delta_{1,2}^s(E) \delta(\lambda' + \lambda). \quad (18)$$

Используя формулу (18), можем записать решение системы уравнений (6) и (7) в виде

$$G(\lambda', \lambda; E) = -\frac{1}{2\pi} \cdot \frac{E + W}{E^2 - W^2 - \Delta_1^s(E) \Delta_2^{-s}(E)} \delta(\lambda' - \lambda), \quad (19)$$

$$G'(\lambda', \lambda; E) = \frac{1}{2\pi} \cdot \frac{\Delta_2^{-s}(E)}{E^2 - W^2 - \Delta_1^s(E) \Delta_2^{-s}(E)} \delta(\lambda' + \lambda). \quad (20)$$

Структура средних типа $\langle a^*(\lambda_1) a^*(\lambda_2) \rangle$ по индексам λ_1 и λ_2 должна быть такой же, что и у функции $G'(\lambda', \lambda; E)$, т. е.

$$\langle a^*(\lambda_1) a^*(\lambda_2) \rangle = \langle a^*(\lambda_1) a^*(-\lambda_1) \rangle \delta(\lambda_1 + \lambda_2). \quad (21)$$

Согласно (19) и (20) значения энергии элементарных возбуждений даются выражением

$$\Omega_\lambda = [W^2 + \Delta_1^s(\Omega_\lambda) \Delta_2^{-s}(\Omega_\lambda)]^{1/2}. \quad (22)$$

Вернемся к формулам (12) и (13), полагая в них $E = \pm \Omega_\lambda$ и учитывая формулы (15) и (21). Получим

$$\Delta_1^s(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2; \Omega_\lambda) = \Delta_2^{-s}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2; -\Omega_\lambda), \quad (23)$$

$$\begin{aligned} \Delta_2^s(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2; \pm \Omega_\lambda) = & \sum_{\mathbf{q}, W_1} e^{i(\mathbf{q}, \mathbf{x}_2 - \mathbf{x}_1)} S(\mathbf{q}, W_1; \pm \Omega_\lambda) \times \\ & \times \psi_{W_1, s}^*(\mathbf{x}_2) \psi_{W_1, s}(\mathbf{x}_1) \langle a_s^*(W_1) a_{-s}^*(W_1) \rangle. \end{aligned} \quad (24)$$

Сравним теперь выражения (17) и (24).

Согласно формулам (10) и (4)

$$S(\mathbf{q}, W_1; \pm \Omega_\lambda) = \frac{E_1^2}{2ds^2V} \cdot \frac{\omega_q^2}{(\pm \Omega_\lambda + W_1)^2 - \omega_q^2}. \quad (25)$$

Как и в методе БКШ, в интересующих нас условиях (малые энергии возбуждения и слабая связь) функцию $S(\mathbf{q}, W_1, \pm \Omega_\lambda)$ можно аппроксимировать выражением

$$S(\mathbf{q}, W_1; \pm \Omega_\lambda) = \begin{cases} -\frac{E_1^2}{2ds^2V}; & |W_1| < \omega_0, |W| < \omega_0 \\ 0 & \text{в остальных случаях} \end{cases} \quad (26)$$

Здесь ω_0 порядка дебаевской энергии.

Соответственно из (24) получим

$$\Delta_2^s(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \pm \Omega_\lambda) = -\delta(\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_2) \frac{E_1^2}{2ds^2} \times \\ \times \int_{-\omega_0}^{+\omega_0} dW_1 \rho_s(\mathbf{x}_1, W_1) \langle a_s^*(W_1) a_{-s}^*(W_1) \rangle \theta(W + \omega_0) \theta(\omega_0 - W). \quad (27)$$

Здесь $\theta(x)$ — обычная ступенчатая функция, а $\rho_s(x, W)$ — локальная плотность состояний с фиксированным спином:

$$\rho_s(\mathbf{x}, W) = \sum_{\lambda} |\psi_{W\lambda, s}(\mathbf{x})|^2 \delta(W - W_\lambda). \quad (28)$$

Видно, что при $E = \pm \Omega_\lambda$ предположение (17) оправдано, если локальная плотность состояний $\rho_s(\mathbf{x}, W)$ слабо зависит от $\mathbf{x}$. Введем параметр η , определяющий «медленность» изменения $\rho_s(\mathbf{x}, W)$ в пространстве. Очевидно, это есть отношение характерной длины изменения функции $\rho_s(\mathbf{x}, W)$, r_ρ к характерной электронной длине r_e (величины, играющие роль r_ρ и r_e , будут указаны ниже).

Таким образом, предположение (17) оправдано, коль скоро параметр η достаточно велик:

$$\eta \gg 1. \quad (29)$$

Заметим, что при этом правая часть (9') оказывается усредненной и по случайному полю, так как при интегрировании по макроскопическому объему автоматически происходит перебор всех возможных конфигураций поля. Следовательно, вводя усредненную плотность состояний $\bar{\rho}_s(W)$, мы получим для функции $\Delta_2^s(\Omega_\lambda)$ уравнение

$$\Delta_2^s(\pm \Omega_\lambda) = -\frac{E_1^2}{2ds^2} \int_{-\omega_0}^{+\omega_0} \bar{\rho}_s(W_1) \langle a_s^*(W_1) a_{-s}^*(W_1) \rangle \theta(W + \omega_0) \theta(\omega_0 - W) dW_1. \quad (30)$$

Значение проекции спина s входит в уравнение (30) в качестве параметра. Поэтому, зафиксировав s определенным образом, мы можем в дальнейшем не писать этот значок. Положим

$$\Delta_2(\pm \Omega_\lambda) = \Delta \theta(W + \omega_0) \theta(\omega_0 - W), \quad (31)$$

тогда для щели Δ стандартным путем получается известное уравнение

$$\Delta = \frac{E_1^2}{2ds^2} \int_{-\omega_0}^{+\omega_0} dW \bar{\rho}(W) \frac{\Delta \operatorname{th} \left(\frac{\beta}{2} \sqrt{W^2 + \Delta^2} \right)}{2 \sqrt{W^2 + \Delta^2}}. \quad (32)$$

Здесь $\beta^{-1} = T$ — температура в энергетических единицах.

Видим, таким образом, что обычные результаты теории сверхпроводимости получаются без предположения о существовании поверхности Ферми.

В частности, остаются в силе и вытекающие из уравнения (32) известные выражения для Δ при $T=0$ и для критической температуры T_c :

$$\Delta = 2\omega_0 \exp \left(-\frac{1}{2g} \right), \quad T_c = 0,57\Delta. \quad (33)$$

Здесь $g = \frac{E_1^2}{2ds^2} \bar{\rho}(0)$, $\bar{\rho}(0)$ — плотность одноэлектронных состояний на уровне Ферми.

§ 3. Сверхпроводимость в аморфном полупроводнике

Обсудим прежде всего, когда выполнено условие (29). Для проверки его следует либо задаться определенной моделью случайного поля, либо рассматривать его феноменологически. В последнем случае оказывается удобным представление о гладком поле [8], характеризующем (конечными) эмпирическими параметрами:

$$\psi_1 = \langle \mathcal{U}^2 \rangle, \quad \psi_2 = \frac{1}{2} \langle (\nabla \mathcal{U})^2 \rangle. \quad (34)$$

Здесь скобки обозначают среднее по случайному полю, $\mathcal{U}(\mathbf{x})$ — потенциальная энергия электрона в нем, нормированная условием $\langle \mathcal{U}(\mathbf{x}) \rangle = 0$.

Локальная плотность состояний непрерывного спектра существенно меняется на характерной длине изменения случайного поля $r_p = \psi_1^{1/2} / (2\psi_2)^{-1/2}$. Условие (29) принимает теперь вид

$$r_e \ll \psi_1^{1/2} / (2\psi_2)^{-1/2}. \quad (35)$$

Если свободные носители заряда в аморфном полупроводнике создают свет, то в стационарных условиях

$$\delta n = \frac{I \alpha \gamma \tau}{\hbar \omega}. \quad (36)$$

Здесь δn — концентрация созданных светом носителей, $\hbar \omega$ — энергия кванта света, γ — квантовый выход, α — коэффициент поглощения, I — интенсивность света, τ — время жизни фотоносителей.

Как уже отмечалось в § 2, наличие флуктуаций потенциальной энергии приводит к увеличению величины τ , что приводит в конечном счете к меньшим значениям I , необходимым для создания заданной концентрации δn . Существенно, однако, чтобы кулоновское отталкивание между вновь созданными носителями заряда не понизило рекомбинационных барьеров заметным образом. Иначе говоря, должно выполняться неравенство¹

$$\frac{e^2}{\epsilon r_e} \ll \psi_1^{1/2}, \quad (37)$$

где e — заряд электрона, ϵ — диэлектрическая проницаемость вещества.

Объединяя формулы (35) и (37), можем записать условие, накладываемое на величину r_e , в виде

$$\frac{e^2}{\epsilon \psi_1^{1/2}} \ll r_e \ll \left(\frac{\psi_1}{2\psi_2} \right)^{1/2}. \quad (38)$$

¹ Строго говоря, энергию кулоновского отталкивания надо было бы вычислять с учетом экранирования. Таким образом, последующая оценка максимально допустимого значения концентрации электронов несколько занижена.

В качестве r_e естественно взять величину $n^{-1/3}$.

Тогда условия (38) дают

$$\left(\frac{2\psi_2}{\psi_1}\right)^{3/2} \ll n \ll \frac{\epsilon^2 \psi_1^{3/2}}{e^8}. \quad (39)$$

Полагая для оценки $\epsilon=20$, $\psi_1^{1/2}=0,25$ эВ, $(2\psi_2)^{1/2}=10^5$ эВ/см, получим из (39) $10^{17} \ll n(\text{см}^{-3}) \ll 4 \cdot 10^{22}$.

Оценим теперь, при каких значениях I можно получить величину n порядка 10^{20} см^{-3} .

Положим для оценки $\delta n=10^{20} \text{ см}^{-3}$, $\alpha=10^3 \text{ см}^{-1}$; $\tau=10^{-4} \text{ с}$, $\gamma=1$, $\hbar\omega=2$ эВ. Тогда $I=300 \text{ Вт/см}^2$.

Из формулы (32) можно оценить величину T_c .

Пусть $m=0,15 m_0$, где m_0 — масса свободного электрона, $n=10^{20} \text{ см}^{-3}$, $\epsilon=20$, $s=10^5 \text{ см/с}$;

$$d=4 \text{ г/см}^3, E_1=8 \text{ эВ}, \psi_1^{1/2}=0,25 \text{ эВ}, \omega_0=200 \text{ К}. \quad (40)$$

При наличии гладкого случайного поля плотность состояний на уровне Ферми $\rho(0)$ дается формулой [8]:

$$\rho(0) = \frac{m^{3/2} \psi_1^{1/4}}{(2\pi)^2 \hbar^3} \exp\left(-\frac{\mu^2}{4\psi_1}\right) D_{-3/2}\left(-\frac{\mu}{\psi_1^{1/2}}\right), \quad (41)$$

а уровень Ферми μ определяется из выражения для концентрации

$$n = \frac{2m^{3/2} \psi_1^{3/4}}{(2\pi)^2 \hbar^3} \exp\left(-\frac{\mu^2}{4\psi_1}\right) D_{-5/2}\left(-\frac{\mu}{\psi_1^{1/2}}\right), \quad (42)$$

где $D_\nu(z)$ — функция параболического цилиндра.

В условиях (40) формулы (42) и (41) дают $\mu \simeq \frac{1}{2} \psi_1^{1/2}$ и $\rho(0)=1,5 \cdot 10^{20} \text{ 1/эВ} \cdot \text{см}^3$.

Соответственно из формулы (33) находим

$$\Delta = 1 \text{ К}; T_c = 0,57 \text{ К}.$$

Заметим, что в рассматриваемой задаче из-за кулоновского взаимодействия, сильно экранированного при $na^3 \gg 1$ (где a — боровский радиус), присутствует, вообще говоря, и спаривание электронов и дырок [9]. Однако оценки показывают, что в условиях (41) влиянием такого спаривания на величину T_c можно пренебречь. (Для величины диэлектрической щели получается значение $\simeq 0,03 \text{ К}$, что значительно меньше величины сверхпроводящей щели $\Delta=1 \text{ К}$.)

Итак, при значениях $I=300 \text{ Вт/см}^2$ в системе может возникнуть сверхпроводимость. Для нас важно то, что показатель экспоненты в формуле (33) зависит от положения уровня Ферми, а последний, в свою очередь, оказывается зависящим от интенсивности света. Тем самым мы получаем возможность управлять извне величиной T_c в такой системе, меняя интенсивность света.

ЛИТЕРАТУРА

1. Kolomiets B. T., Lyubin V. M. «Phys. Stat. Sol. (a)», 1973, 17, 11.
2. Bishop S. G., Mitchell D. L. «Phys. Rev.», 1973, B8, 5696.
3. Бонч-Бруевич В. Л., Тябликов С. В. Метод функций Грина в статистической механике. М., 1961.

4. Frohlich H. «Proc. Roy. Soc.», 1952, A215, 291.
5. Pohl R. O., Love W. F., Stephens R. B. Proc. V Intern. Conf. amorph. and liquid semicond., v. 2, London, 1974, p. 1121.
6. Bonch-Bruевич V. L., Mironov A. G., Zviagin I. P. «La Rivista del Nuovo Cimento», 1973, 3, N 4, 321.
7. Fritzsche H. «J. Non-Cryst. Sol.», 1971, 6, 49; Шик А. Я. ЖЭТФ, 1975, 68, 1859; Ткач Ю. Я. «Физика и техника полупроводников», 1975, 9, 1071.
8. Бонч-Бруевич В. Л. В сб.: Статистическая физика и квантовая теория поля, под ред. Н. Н. Боголюбова. М., 1973.
9. Келдыш Л. В., Копаев Ю. В. «Физика твердого тела», 1964, 6, 2791; Копаев Ю. В., Мнацаканов Т. Т. ЖЭТФ, 1972, 62, 346.

Поступила в редакцию

29.9 1976 г.

Кафедра физики
полупроводников