

01;05.4

О СВЕРХПРОВОДИМОСТИ НЕУПОРЯДОЧЕННЫХ СИСТЕМ С ПОНИЖЕННОЙ КОНФИГУРАЦИОННОЙ ЭНТРОПИЕЙ

© Л.Н.Блинов, М.Д.Бальмаков, Н.С.Почепцова

Поиск новых сверхпроводников с более высокой критической температурой T_c сверхпроводящего перехода привлёк внимание исследователей к самым разнообразным материалам, начиная от металлооксидных керамик [1] и кончая халькогенидными стеклами [2]. В настоящее время нет единой точки зрения по поводу микроскопического механизма высокотемпературной сверхпроводимости. Не до конца изучено влияние на данный механизм различных факторов, в частности структуры и степени ее разупорядоченности [3].

Поскольку взаимное расположение атомных ядер в конечном счете определяет большинство свойств любой конденсированной системы, то первостепенным является вопрос о соотношении структуры \mathbf{R} и параметров перехода в сверхпроводящее состояние. Спрашивается, можно ли при неизменном химическом составе системы за счет варьирования ее структуры \mathbf{R} повысить критическую температуру $T_c(\mathbf{R})$ сверхпроводящего фазового перехода? Какова та структура \mathbf{R}^{\max} , которой отвечает абсолютный максимум

$$T_c^{(\max)} \equiv T_c(\mathbf{R}^{(\max)}) = \max_{\{\mathbf{R}\}} T_c(\mathbf{R}) \quad (1)$$

функции $T_c(\mathbf{R})$? Здесь вектор $\mathbf{R} = (\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_m)$ задает координаты $\mathbf{r}_k = (x_k, y_k, z_k)$ всех атомных ядер системы из m атомов.

Различных структур $\{\mathbf{R}\}$ (1) много — целый континуум [4]. Далее нас будут интересовать лишь структуры $\{\mathbf{R}_i\}$, отвечающие конденсированному состоянию. Каждый вектор \mathbf{R}_i ансамбля $\{\mathbf{R}_i\}$ конденсированных структур задает один из минимумов; иногда это может быть также седловая точка адиабатического электронного терма $u_m(\mathbf{R})$ (рис. 1) [5,6].

Число J различных структур в ансамбле $\{\mathbf{R}_i\}$, хотя и конечно, но все же чрезвычайно велико, поскольку величина J экспоненциально быстро возрастает при увеличении числа

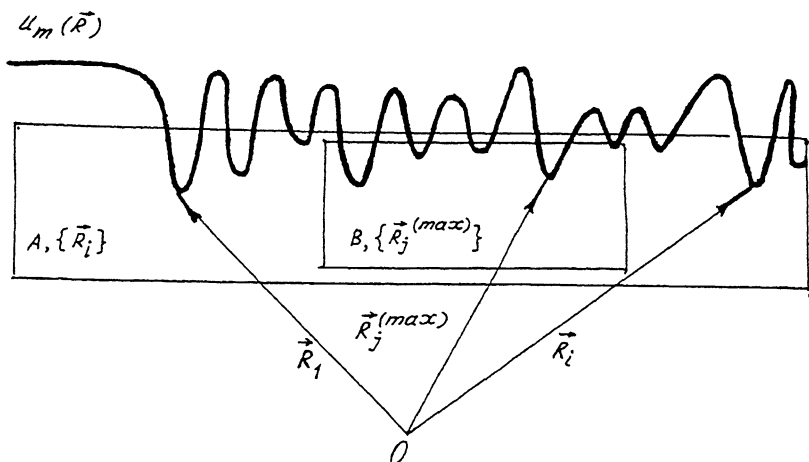


Рис. 1. Адиабатический электронный терм $U_m(\mathbf{R})$ системы из m атомов ($m \gg 1$). Рисунок условен, поскольку функции $U_m(\mathbf{R})$ зависит от большого числа аргументов $\mathbf{R} = (r_1, r_2, \dots, r_m)$. Так, минимумы потенциала $U_m(\mathbf{R})$, вообще говоря, не лежат в одной плоскости или на одной прямой [5], поэтому не изображены конфигурационные координаты.

m атомов в системе [6,7]. Среди $\{\mathbf{R}_i\}$ не так просто найти искомую $\mathbf{R}^{(\max)}$ (1). Поиск может быть значительно облегчен за счет расширения круга искомых структур. Действительно, экспериментально критическая температура T_c определяется с некоторой погрешностью ΔT . Тем самым фактически искомой является не одна структура $\mathbf{R}^{(\max)}$, а целый ансамбль $\{\mathbf{R}_j^{(\max)}\}$ (рис. 1, прямоугольник B), структуры которого удовлетворяют неравенству

$$T_c^{(\max)} - T_c(\mathbf{R}_j^{(\max)}) \leq \Delta T$$

$$\mathbf{R}_j^{(\max)} \in \{\mathbf{R}_j^{(\max)}\}. \quad (2)$$

Выраженная в абсолютных единицах конфигурационная энтропия $S^{(c)}$ ансамбля структур $\{\mathbf{R}_j^{(\max)}\}$, отвечающих критическим температурам, близким к максимальной $T_c^{(\max)}$ (1), (2), определяется следующим образом:

$$S^{(c)} = \sum_{\{\mathbf{R}_j^{(\max)}\}} P_j \ln P_j, \quad (3)$$

здесь P_j — вероятность реализации структуры $\mathbf{R}_j^{(\max)}$. Когда все P_j (3) равны друг другу, величина $S^{(c)}$ зависит лишь

$$S^{(c)} = \ln J_{T_c^{(\max)}} \quad (4)$$

от числа $J_{T_c^{(\max)}}$ структур в статистическом ансамбле $\{\mathbf{R}_j^{(\max)}\}$. Аналогичным образом определяется конфигурационная энтропия $S^{(c)}$ для любого другого ансамбля структур.

Отнесенная к одному атому величина конфигурационной энтропии любого ансамбля заключена в сравнительно узком интервале [7]

$$0 \leq \frac{S^{(c)}}{m} \leq \frac{1}{m} \ln J \leq 3. \quad (5)$$

Это позволяет выделить класс ансамблей с относительно малым числом структур по сравнению с ансамблем $\{\mathbf{R}_i\}$ (рис. 1, прямоугольник A) всех структур системы фиксированного химического состава. Очевидно, для ансамблей данного класса величина $S^{(c)}/m$ будет, согласно (5), заметно меньше $\frac{1}{m} \ln J$; такие ансамбли будем называть ансамблями с пониженной конфигурационной энтропией, а системы со структурами из этих ансамблей — системами с пониженной конфигурационной энтропией. Здесь имеется в виду априорная (до получения какой-либо одной из рассматриваемых систем) конфигурационная энтропия, определяемая вероятностями P_j , характеризующими некоторый статистический ансамбль структур.

К системам с пониженной конфигурационной энтропией относятся, в частности, неупорядоченные микронеоднородные материалы с относительно большими значениями длины неоднородности λ [7]. Так, для стеклообразного селена, содержащего шунгиты с добавками фуллеренов и фуллеренидов, величина λ превышает 100 А [7,8]. Как было установлено нами [8,9], в данных структурно-неоднородных материалах имеются сверхпроводящие фрагменты, для которых T_c находится в диапазоне 70–100 К в зависимости от состава.

В рамках развиваемого подхода становится понятным, почему высокотемпературная сверхпроводимость была открыта именно в структурно-неоднородных материалах — металлооксидных керамиках. Видимо, справедлива следующая гипотеза. Большинство высокотемпературных сверхпроводников являются структурно-неоднородными матери-

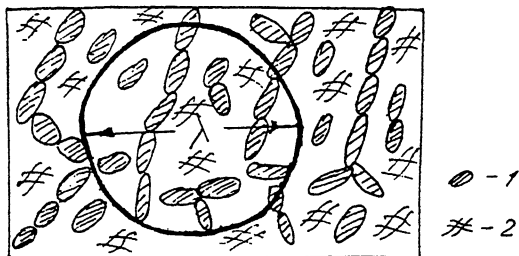


Рис. 2. Один из вариантов строения структурно-неоднородного сверхпроводника: 1 — сверхпроводящие фрагменты, 2 — фрагменты атомной сетки.

алами с пониженной конфигурационной энтропией и относительно большими значениями длины неоднородности $\lambda(\mathbf{R})$ (рис. 2).

Действительно, структура $\mathbf{R}^{(\max)}$, как правило, отличается от наиболее однородной структуры $\mathbf{R}^{(\min)}$, которой отвечает минимальное значение $\lambda^{(\min)}$

$$\lambda^{(\min)} \equiv \lambda(\mathbf{R}^{(\min)}) = \min_{\{\mathbf{R}\}} \lambda(\mathbf{R}) \quad (6)$$

длины неоднородности $\lambda(\mathbf{R})$, поскольку маловероятно, чтобы столь различные функции, как $T_c(\mathbf{R})$ (1) и $\lambda(\mathbf{R})$ (6) имели экстремумы при одном и том же значении аргумента \mathbf{R} . Именно за счет неоднородностей (отличий структуры $\mathbf{R}^{(\max)}$ (1) от наиболее однородной структуры $\mathbf{R}^{(\min)}$ (6)) можно повысить величину критической температуры T_c . Микроскопические механизмы такого повышения различны. Так, за счет создания неоднородностей (рис. 2) можно повысить частоты локализованных в них атомных колебаний. Это способствует [1] увеличению значений T_c , отвечающих данным неоднородностям. Кроме того, как показали наши исследования, за счет увеличения концентрации определенного рода неоднородностей можно в ряде случаев также рассчитывать на увеличение значений T_c [8,9].

Работа выполнена в рамках приоритетной научной макротемы 01.01 "Научные основы синтеза новых неорганических неметаллических материалов" Государственной научно-технической программы "Новые принципы и методы получения химических веществ и материалов".

Список литературы

- [1] Гинзбург В.Л., Киржниц Д.А. // УФН. 1987. Т. 152. В. 4. С. 575–582.
- [2] Mott N.F. // J. Non-Crystalline solids. 1993. V. 164–166. P. 1177–1178.
- [3] Байдаков Л.А., Блинов Л.Н., Кузнецова Л.А., Почепцова Н.С. // Письма в ЖТФ. 1995. Т. 21. В. 6. С. 74–78.
- [4] Бальмаков М.Д. // Физ. и хим. стекла. 1989. Т. 15. № 2. С. 293–295.
- [5] Val'takov M.D. // Sov. J. Glass Phys. Chem. 1992. V. 18. N 3. P. 193–202.
- [6] Бальмаков М.Д. Стеклообразное состояние вещества. СПб.: Изд-во СПб. гос. ун-та, 1996. 184 с.
- [7] Val'takov M.D., Blinov L.N., Pochepctsova N.S. // Tech. Phys. Lett. 1994. V. 20. N 6. P. 444–445.
- [8] Блинов Л.Н., Лизолит И.А., Ананичев В.А., Оркина Т.Н., Байдаков Л.А., Лизоркин В.И., Почепцова Н.С. // Письма в ЖТФ. 1993. Т. 19. В. 12. С. 47–50.
- [9] Val'takov M.D., Blinov L.N., Baidakov L.A. // Class Phys. chem. 1995. V. 21. N 4. P. 235–241.

Поступило в редакцию
13 сентября 1996 г.