РАДИОТЕХНИКА И ЭЛЕКТРОНИКА, 2020, том 65, № 10, с. 1015–1018

НАНОЭЛЕКТРОНИКА

УДК 538.91

РАСПРЕДЕЛЕННАЯ СКРЫТАЯ ТЕПЛОТА ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ В НИЗКОРАЗМЕРНЫХ ПРОВОДНИКАХ

© 2020 г. В. Я. Покровский*

Институт радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН, ул. Моховая, 11, стр. 7, Москва, 125009 Российская Федерация

**E-mail: vadim.pokrovskiy@mail.ru*

Поступила в редакцию 10.12.2019 г.
После доработки 10.12.2019 г.
Принята к публикации 13.12.2019 г.

Показано, что если температура фазового перехода второго рода понижена из-за флуктуаций, то доминирующей особенностью на переходе является максимум, а не скачок удельной теплоемкости. При этом переходу соответствует определенная величина скрытой теплоты, предложена оценка этой величины. Результат сопоставлен с особенностями теплоемкости и коэффициента теплового расширения в области пайерлсовского и сверхпроводящего переходов.

DOI: 10.31857/S0033849420090089

ВВЕДЕНИЕ

Классический фазовый переход 2-го рода характеризуется скачком δc_P удельной теплоемкости [1], а также коэффициента теплового расширения (КТР) α, который ведет себя аналогичным образом вблизи фазовых переходов [2, 3]. Этот скачок отличает переходы 2-го рода от переходов 1-го рода, которые сопровождаются скрытой теплотой, равной изменению энтальпии, $Q = \delta H$, и скачкообразным изменением размеров $L_{x, y, z}$.

Иная картина возникает, когда пониженная размерность системы приводит к сильным флуктуациям. Температура перехода T_c оказывается значительно ниже величины $T_{\text{СП}}$, полученной из минимизации энтальпии H в приближении среднего (самосогласованного) поля (СП). В частности, это хорошо видно из большого значения отношения $2\Delta/T_c$ (Δ – энергетическая щель, либо пайерлсовская, либо сверхпроводящая), по сравнению со значением 3.52, полученным в теории Бардина–Купера–Шриффера. Например, в теории квазиодномерных проводников [4] показано, что T_c (здесь температура перехода Пайерлса), может быть в четыре раза ниже $T_{\text{СП}}$ из-за флуктуаций, но при этом переход остается достаточно резким. Существует много свидетельств о существовании флуктуаций в широкой области температур, $T_c < T < T_{\text{СП}}$ [5–7]. Для сверхпроводящего перехода снижение температуры перехода рассмотрено, например, в работе [8].

Обычно фазовые переходы в присутствии сильных флуктуаций, например, λ-переход в He-4 [2], сверхпроводящий переход в слоистых соединениях [3] и пайерлсовский переход [9, 10], хорошо описываются моделью 3D-XY (скейлинг) [11]. Помимо этого, к флуктуациям в области сверхпроводящего [12] и пайерлсовского [13] переходов был применен гауссовский подход. Оба подхода предсказывают особенности в поведении c_P и α при приближении T к критической температуре T_c как сверху, так и снизу. Однако физический смысл пиков c_P и α в рамках этих подходов не обсуждался. Возникает следующий вопрос: из интуитивных соображений можно подумать, что флуктуации просто сдвигают “классический” переход в область более низких температур. В этом случае можно ожидать ступеньки (возможно размытые) в температурных зависимостях c_P и α, но не максимум. Между тем в ряде случаев наблюдаются именно максимумы. Так, в квазиодномерном проводнике $(TaSe_4)_2I$ наблюдался максимум в зависимости $c_P(T)$ [14]. Он был интерпретирован как проявление перехода 1-го рода, значения T_c для которого распределены в некотором диапазоне температур [15]. Аналогичный максимум $c_P(T)$ для случая TaS_3 [14], а также особенность в КТР, обсуждались в [16]. Было отмечено[1], что экспериментальные результаты хорошо описываются уравнением Клаузиуса–Клапейрона $dT_c/d\sigma = -T_c(\delta L/L)/Q$ (σ – механическое напряжение вдоль проводящих цепочек).

[1] J. W. Brill 2004, частное сообщение.

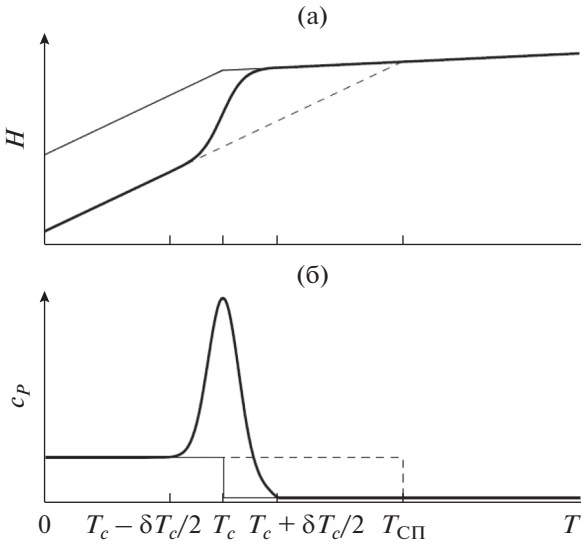

Рис. 1. Зависимости $H(T)$ (а) и $c_P(T)$ (б). Штриховые линии – предполагаемые зависимости в приближении СП, тонкая сплошная линия –та же зависимость, сдвинутая влево по температуре на $T_{СП} - T_c$. Сплошные кривые – зависимости, удовлетворяющие условию инвариантности $H(\infty)-H(0)$.

В данной работе показано, что максимум $c_P(T)$ – общее свойство фазовых переходов 2-го рода, подавленных низкоразмерными флуктуациями[2]. В этом случае ненулевое значение интеграла $c_P(T)$ по области вблизи максимума, позволяет приписать переходу определенное значение скрытой теплоты Q. Этот вывод основан на следующем хорошо известном факте: низкоразмерные флуктуации значительно снижают T_c, но сам переход происходит в относительно узкой области температур. Природа такого явления и особенности в поведении $c_P(T)$ на переходе также обсуждаются.

1. КАЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА 2-ГО РОДА, ТЕМПЕРАТУРА КОТОРОГО ПОНИЖЕНА ИЗ-ЗА НИЗКОРАЗМЕРНЫХ ФЛУКТУАЦИЙ

Начнем с простого рассмотрения, которое позволит понять, почему на температурной зависимости $c_P = \mathrm{d}H/\mathrm{d}T$ в области T_c должна наблюдаться не только ступенька, но еще и максимум, при условии, что $T_c < T_{СП}$. Построим график $H(T)$ в приближении СП (рис. 1а, штриховая линия) и попытаемся учесть флуктуации, простым сдвигом кривой $H(T)$ в область более низких температур (тонкая сплошная линия). Тогда мы приходим к противоречию: получается, что значение $H(0)$ зависит от того, учтены флуктуации или нет. Такого не может быть, так как флуктуации могут влиять на H только в определенном диапазоне температур в области T_c и $T_{СП}$, в то время как вне этого диапазона H должна следовать зависимости, получаемой в приближении СП. Таким образом, простое понижение температуры перехода невозможно, поскольку оно означало бы изменение величины $H(\infty) - H(0)$, а в приближении СП зависимость $H(T)$ отличается от истинного поведения только в некоторой окрестности T_c и $T_{СП}$. Возникает вопрос, как трансформируются аномалии в области перехода.

Инвариантность изменения H означает, что площадь под сплошной кривой на рис. 1б должна быть равна площади прямоугольника, обозначенного штриховой линией, которая соответствует приближению СП. Как правило, ширина области перехода[3] δT_c меньше $T_{СП} - T_c$. Это означает, что на реальной зависимости $c_P(T)$ (сплошная линия) должен быть максимум. При этом именно он, а не сдвинутая ступенчатая зависимость c_P (тонкая сплошная линия), должен быть главной особенностью.

Далее для простоты предположим, что для диапазонов $T < T_c - \delta T_c/2$ и $T > T_c + \delta T_c/2$ температурные зависимости $c_P(T)$ и $H(T)$ приблизительно соответствуют приближению СП (см. рис. 1), т.е. флуктуациями можно пренебречь. Из условия сохранения площади под кривой $c_P(T)$ получаем, что переходу можно приписать определенное значение скрытой теплоты, распределенной в некоторой области T:

$$Q \sim (T_{СП} - T_c)\delta c_P. \quad (1)$$

Здесь δc_P – скачок теплоемкости в приближении СП.

Из этого соотношения получаем оценку c_P в области максимума:

$$c_P \sim (T_{СП} - T_c)\,\delta c_P/\delta T_c\,. \quad (2)$$

Конечно, эти оценки являются грубыми, поскольку они подразумевают зависимость $c_P = \mathrm{const}$ в диапазоне от $T_{СП}$ до T_c. Тем не менее, они дают ясное представление о поведении c_P вблизи T_c.

2. СРАВНЕНИЕ С ЭКСПЕРИМЕНТОМ

Проверить соотношения (1) и (2) экспериментально не так просто, поскольку величину $T_{СП}$ можно оценить только теоретически. Для соединения $K_{0.3}MoO_3$ (“голубая бронза”) оценка $T_{СП} - T_c$ в рамках предложенной в работе [19] модели дала величину около 16 K, а измеренная ширина мак-

[2] Ниже речь пойдет о температурных зависимостях H и c_P. При этом подразумевается, что то же самое справедливо и для величин $L_{x,\,y,\,z}$ и α.

[3] Здесь δT_c – эмпирическая ширина перехода, и ее нельзя отождествить, скажем, с шириной критической области Гинзбурга–Леванюка [17, 18]

симума c_P составила $\delta T_c \approx 5$ K [10]. Для этих же образцов величина аномалии, представляющей собой суперпозицию скачка и максимума c_P (рис. 2), примерно в два-три раза больше, чем величина ступеньки в приближении СП (штриховая кривая *2*). Можно заметить, что отношение $(T_{\text{СП}} - T_c)/\delta T_c$ (входящее в соотношение (2)) также дает значение, близкое к трем.

Величину $T_{\text{СП}} - T_c$ можно оценить также в рамках модели гауссовских флуктуаций. В этой модели сингулярные части $c_P(T)$ выше и ниже T_c ведут себя как $ft^{-1/2}$ и $2^{3/2}ft^{-1/2}$ соответственно (см., например, [20]). Здесь f – амплитуда флуктуационного слагаемого, а $t = |T - T_c|/T_c$. Чтобы найти распределенную скрытую теплоту и при этом избежать расходимости, мы можем обрезать интегралы $\int c_P(T)\,\mathrm{d}T$ при $t = 1$ для случая $(T_{\text{СП}} - T_c)/T_c > 1$, и при $t = (T_{\text{СП}} - T_c)/T_c$ для $(T_{\text{СП}} - T_c)/T_c < 1$. Для первого и второго случаев находим соответственно

$$(T_{\text{СП}} - T_c)/T_c \approx 8f/h_1,$$

$$(T_{\text{СП}} - T_c)/T_c \approx (8f/h_1)^2,$$

где h_1 – высота ступеньки в приближении СП.

Следующая задача – обосновать существование максимума $c_P(T)$ и дать описание его формы. Известно, что для различных низкоразмерных соединений ширина области перехода (пайерлсовского или сверхпроводящего) невелика – порядка нескольких кельвинов. Значит, соотношение $\delta T_c < T_{\text{СП}} - T_c$ выполняется. Вместе с тем общего объяснения этого факта, по-видимому, не существует. Таким образом, для описания вида аномалии $c_P(T)$ необходима дальнейшая конкретизация характера возбуждений низкотемпературной фазы.

Можно предположить следующий сценарий перехода. Допустим, что мы приближаемся к T_c из области более низких температур. Предвестником перехода будет начало роста c_P. Его можно приписать элементарным возбуждениям низкотемпературной фазы. Если энтальпия нормального (высокотемпературного) состояния значительно выше энтальпии конденсированного (низкотемпературного) и эта разница не стремится к нулю при $T \to T_c$, то элементарные возбуждения в некоторых случаях возникают в результате преодоления энергетического барьера $W \propto H_n - H_l$ во всей области перехода (здесь индексы n и l соответствуют нормальному и низкотемпературному значениям энтальпии). Нормальное и конденсированное состояния не становятся неразличимыми при T_c (как это было бы при $T_{\text{СП}}$). Поэтому, используя приближение энергии активации, можно описать температурные зависимости концентрации каждой из фаз во всей переходной области.

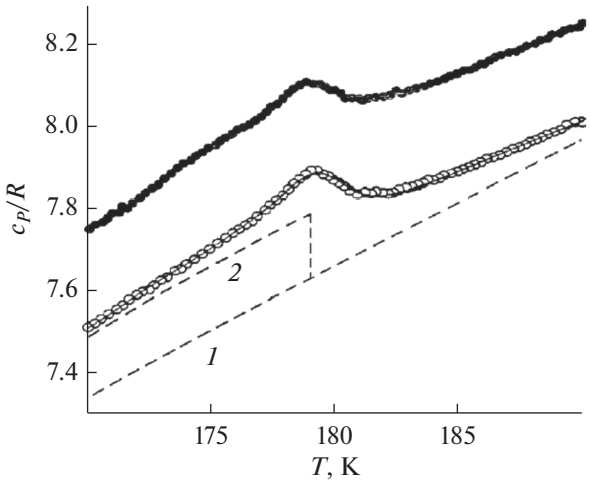

Рис. 2. Температурные зависимости нормированной на универсальную газовую постоянную R теплоемкости $K_{0.3}MoO_3$, измеренные на двух различных образцах [13]. Для наглядности кривые разнесены по вертикали на 0.2 R. Штриховыми линиями показаны фоновая зависимость (*1*) и вклад в рамках приближения СП (*2*).

Следуя работе [16], приходим к соотношению, описывающему температурную зависимость относительного объема нормальной фазы:

$$v = \frac{v_0 \tau f}{1 + v_0 \tau f}, \tag{3}$$

где

$$f = f_a \exp(-W/T). \tag{4}$$

Здесь f_a – частота попыток, а τ и v_0 – время жизни возбуждений и объем нормальной фазы, возникающей при наличии возбуждения. Большое значение W по сравнению с T_c может быть объяснено коллективным характером возбуждений. Для случая волны зарядовой плотности (ВЗП) – это подавление пайерлсовской щели в объеме амплитудной когерентности [16]. Таким образом, на переходе Пайерлса наблюдаются относительно узкие максимумы c_P и α [9, 14, 16].

Данный подход не дает четко определенной температуры перехода. Можно определить T_c, скажем, как точку, в которой $v = 1/2$ (уравнение (3)), но это – вопрос соглашения, поэтому значение T_c достаточно условно. Согласно общему положению, T_c – всегда четко определенная точка, поскольку новая фаза имеет новую симметрию, а симметрия либо существует, либо нет [1]. Однако если высокотемпературная фаза исчезает экспоненциально с понижением T, то нельзя указать конкретную температуру ее исчезновения. Тем не менее, мы не можем быть уверены, что критическое поведение действительно отсутствует, т.е.

что экспоненциальная зависимость может сохраняться на протяжении всего перехода.

Критическое поведение наблюдается в области некоторых переходов 2-го рода, температуры которых понижены из-за флуктуаций. Например, расходимость $\alpha(T)$ на сверхпроводящем переходе видна для $YBa_2Cu_3O_x$ для разных степеней легирования кислородом [8]. Однако очевидна и тенденция: с уменьшением легирования (что эквивалентно росту анизотропии и, следовательно, двумерных флуктуаций) ступенька, описываемая теорией СП, превращается в широкий максимум.[4]

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что для случая перехода 2-го рода в присутствии сильных флуктуаций основная характеристика особенностей $c_P(T)$ и $\alpha(T)$ в области T_c – наличие максимумов. Этот качественный вывод, применимый к сверхпроводникам и квазиодномерным проводникам с ВЗП, находится в согласии с экспериментом. Получена оценка, позволяющая связать распределенную скрытую теплоту перехода (или скачок длины) с величинами ступенек c_P (или α) в приближении СП и разностью $T_{СП} - T_c$. Данное соотношение позволяет количественно описать особенность $c_P(T)$ вблизи перехода Пайерлса в голубой бронзе. Модель не предсказывает универсального вида зависимости $c_P(T)$, но она применима к переходам разного типа, ширина которых (по разным индивидуальным причинам) меньше, чем $T_{СП} - T_c$. Модель также дает возможность решить обратную задачу – оценить $T_{СП}$ из эксперимента.

[4] Идея сохранения площади под кривой $\alpha(T)$ была использована в работе [8] для оценки $T_{СП}$ в случае недодопированного $YBa_2Cu_3O_x$.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 17-12-01519).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Статистическая физика. Ч. 1. М.: Наука, 1976.
2. *Mueller K.H., Pobell F., Guenter Ahlers* // Phys. Rev. Lett. 1975. V. 34. № 9. P. 513.
3. *Pasler V., Schweiss P., Meingast C. et al.* // Phys. Rev. Lett. 1998. V. 81. № 5. P. 1094.
4. *Lee P.A., Rice T.M., Anderson P.W.* // Phys. Rev. Lett. 1973. V. 31. № 7. P. 462.
5. *Иткис М.Е., Надь Ф.Я.* // Письма в ЖЭТФ. 1984. Т. 39. № 8. С. 373.
6. *Gorshunov B.P., Volkov A.A., Kozlov G.V. et al.* // Phys. Rev. Lett. 1994. V. 73. № 2. P. 308.
7. *Pokrovskii V.Ya., Zaitsev-Zotov S.V., Monceau P.* // Phys. Rev. B. 1997. V. 55. № 13. P. R13377.
8. *Meingast C., Pasler V., Nagel P. et al.* // Phys. Rev. Lett. 2001. V. 86. № 8. P. 1606.
9. *Hauser M.R., Plapp B.B., Mozurkevich G.* // Phys. Rev. B. 1991. V. 43. № 10. P. 8105.
10. *Brill J.W., Chung M., Kuo Y.-K. et al.* // Phys. Rev. Lett. 1995. V. 74. № 7. P. 1182.
11. *Onsager L.* // Phys. Rev. 1944. V. 65. № 3–4. P. 117.
12. *Meingast C., Junod A., Walker E.* // Physica C. 1996. V. 272. № 1. P. 106.
13. *Chung M., Kuo Y.-K., Zhan X. et al.* // Synthetic Metals. 1995. V. 71. № 1–3. P. 1891.
14. *Starešinić D., Kiš A., Bilacović K. et al.* // Eur. Phys. J. B. 2002. V. 29. № 1. P. 71.
15. *Lorenzo J.E., Currat R., Monceau P. et al.* // J. Phys. Cond. Mat. 1998. V. 10. № 23. P. 5039.
16. *Pokrovskii V.Ya., Golovnya A.V., Zaitsev-Zotov S.V.* // Phys. Rev. B. 2004. V. 70. № 11. P. 113106.
17. *Леванюк А.П.* // ЖЭТФ. 1959. Т. 36. № 3. С. 810.
18. *Гинзбург В.Л.* // ФТТ. 1960. Т. 2. № 9. С. 2031.
19. *Chen Z.Y., Albright P.C., Sengers J.V.* // Phys. Rev A. 1990. V. 41. № 6. P. 3161.
20. *Mozurkewich G., Salamon M.B., Inderhees S.E.* // Phys. Rev. B. 1992. V. 46. № 18. P. 11914.