

15.5. Сверхпроводимость

Камерлинг-Оннес обнаружил в 1911 г., что при температуре около 4 К электрическое сопротивление ртути скачком уменьшалось до нуля. Дальнейшие исследования показали, что аналогично ведут себя и многие другие металлы и сплавы. Это явление назвали сверхпроводимостью, а вещества, где оно наблюдается, - сверхпроводниками.

Температура T_c , при которой происходит скачкообразное уменьшение сопротивления, называется температурой перехода в сверхпроводящее состояние или критической температурой. Состояние сверхпроводника выше критической температуры называется нормальным, а ниже — сверхпроводящим.

15.5.1. Бозе-конденсация и сверхтекучесть в электронной подсистеме металла

Теория сверхпроводимости была создана в 1957 г. Бардином, Купером, и Шриффером. Ее называют кратко теорией БКШ. Независимо от них в 1958 г. Н.Н. Боголюбов разработал более совершенный вариант теории сверхпроводимости. Теория сверхпроводимости сложна. Поэтому ниже ограничимся лишь упрощенным изложением теории БКШ.

Помимо внешнего сходства между сверхтекучестью (сверхтекучая жидкость протекает без трения, т.е. без сопротивления течению, по узким капиллярам) и сверхпроводимостью (ток в сверхпроводнике течет без сопротивления по проводу) существует глубокая физическая аналогия: и сверхтекучесть, и сверхпроводимость — это макроскопический квантовый эффект.

Электроны в металле, кроме кулоновского отталкивания, испытывают особый вид взаимного притяжения, которое в сверхпроводящем состоянии преобладает над отталкиванием. В результате электроны проводимости объединяются в так называемые куперовские пары. Электроны, входящие в такую пару, имеют противоположно направленные спины. Поэтому спин пары равен нулю, и она представляет собой бозон. Бозоны склонны накапливаться в основном энергетическом состоянии, из которого их сравнительно трудно перевести в возбужденное состояние. Иначе говоря, при температуре ниже критической (T_c) происходит бозе-конденсация куперовских пар электронов. Куперовские пары бозе-конденсата, придя в сверхтекучее движение, остаются в этом состоянии неограниченно долго. Такое согласованное движение пар и есть ток сверхпроводимости.

Поясним сказанное более подробно. Электрон, движущийся в металле, деформирует (поляризует) состоящую из положительных ионов кристаллическую решетку. В результате этой деформации электрон оказывается окруженным «облаком» положительного заряда, перемещающимся по решетке вместе с электроном. Электрон и окружающее его облако представляют собой положительно заряженную систему, к которой будет притягиваться другой электрон. Таким образом, кристаллическая решетка играет роль промежуточной среды, наличие которой приводит к притяжению между электронами.

На квантовомеханическом языке притяжение между электронами объясняется как результат обмена между электронами квантами возбуждения решетки — фононами. Электрон, движущийся в металле, нарушает режим колебаний решетки — возбуждает фононы. Энергия возбуждения передается другому электрону, который поглощает фонон. В результате такого обмена фононами возникает дополнительное взаимодействие между электронами, которое имеет характер притяжения. При низких температурах это

притяжение у веществ, являющихся сверхпроводниками, превышает кулоновское отталкивание.

Взаимодействие, обусловленное обменом фононами, наиболее сильно проявляется у электронов, обладающих противоположными импульсами и спинами. В результате два таких электрона объединяются в куперовскую пару. Эту пару не следует представлять себе как два слипшихся электрона. Напротив, расстояние между электронами пары весьма велико, оно составляет примерно 10^{-4} см, т. е. на четыре порядка превышает межатомные расстояния в кристалле (например, свинец в сверхпроводящем состоянии $T_k \approx 7,2$ К). Примерно 106 куперовских пар заметно перекрываются, т. е. занимают общий объем.

В куперовские пары объединяются не все электроны проводимости. При температуре T , отличной от абсолютного нуля, имеется некоторая вероятность того, что пара будет разрушена. Поэтому всегда наряду с парами имеются «нормальные» электроны, движущиеся по кристаллу обычным образом. Чем ближе T к T_k , тем доля нормальных электронов становится больше, обращаясь в единицу при $T = T_k$. Следовательно, при температуре выше T_k сверхпроводящее состояние невозможно.

Образование куперовских пар приводит к перестройке энергетического спектра металла. Для возбуждения электронной системы, находящейся в сверхпроводящем состоянии, надо разрушить хотя бы одну пару, на что требуется энергия, равная энергии связи $E_{св}$ электронов в паре. Эта энергия представляет собой минимальное количество энергии, которое может воспринять система электронов сверхпроводника. Следовательно, в энергетическом спектре электронов, находящихся в сверхпроводящем состоянии, имеется щель ширины $E_{св}$, расположенная в области уровня Ферми.

Итак, возбужденное состояние электронной системы, находящейся в сверхпроводящем состоянии, отделено от основного состояния энергетической щелью ширины $E_{св}$. Поэтому квантовые переходы этой системы не всегда будут возможными. При малых скоростях своего движения (отвечающих силе тока, меньшей критической I_k) электронная система не будет возбуждаться, а это и означает движение без трения (сверхтекучесть), т. е. без электрического сопротивления.

Ширина энергетической щели $E_{св}$ с ростом температуры уменьшается и обращается в нуль при критической температуре T_k . Соответственно все куперовские пары разрушаются, и вещество переходит в нормальное (несверхпроводящее) состояние.

15.5.2. Квантование магнитного потока

Существование спаривания электронов в сверхпроводнике (при $T < T_k$) было доказано прямыми опытами по квантованию магнитного потока. Рассмотрим сверхпроводящее кольцо, по которому циркулирует сверхпроводящий ток. Пусть электроны движутся по окружности радиуса r со скоростью v . Энергия тока представляется выражением $E = (1/2c)I\Phi$, где I — сила тока, а Φ — магнитный поток через рассматриваемую окружность, создаваемый этим током. Если N — полное число электронов в кольце, а T — период обращения, то $I = Ne/T = Nev/2\pi r$. Таким образом, $E = Nev\Phi/4\pi rc$. С другой стороны, та же энергия равна $E = Nmv^2/2$. Приравняв оба выражения, получим $\Phi = 2\pi rcmv/e$. Если электроны движутся куперовскими парами, то импульс каждой такой пары равен $p = 2mv$, так что $\Phi = \pi rcp/e$. Но импульс куперовской пары может принимать только квантованные значения согласно соотношению $p = p\hbar = nh/2\pi$, где n — целое число. Следовательно,

$$\Phi = (hc/2e) \cdot n. \quad (15.15)$$

Эта формула выражает квантование магнитного потока в сверхпроводниках, причем квант магнитного потока определяется выражением

$$\Phi_0 = (hc/2e) = 2,07 \cdot 10^{-7} \text{ Гс} \cdot \text{см}^2. \quad (15.16)$$

Формула такого вида была получена Ф. Лондоном (1950 г.) еще до создания теории сверхпроводимости. Однако Лондон получил для Φ_0 вдвое большее значение по сравнению с тем, что дает формула (15.16). Это объясняется тем, что в 1950 г. явление спаривания электронов еще не было известно. Поэтому для импульса Лондон пользовался выражением $p = mv$, а не выражением $p = 2mv$, как сделано выше. Опыт показал правильность формул (15.15) и (15.16) и тем самым подтвердил существование явления спаривания электронов.

Важно отметим следующее обстоятельство. Известно, что в сверхпроводящем кольце можно возбудить незатухающий электрический ток. Например, один из опытов такого рода длился 2,5 года, и все же никакого затухания тока обнаружено не было. На первый взгляд в этом нет ничего удивительного, поскольку в сверхпроводнике не выделяется джоулево тепло, а потому и нет затухания. На самом деле вопрос сложнее. Электроны в сверхпроводящем кольце движутся ускоренно и должны излучать, а это должно привести к затуханию тока. Опыт же показывает, что затухания нет. Противоречие устраняется совершенно так же, как и соответствующее противоречие с излучением в классической теории атома. Чтобы не было излучения, Бор ввел квантовый постулат о стационарных состояниях атома, а де Бройль объяснил это образованием круговой стоячей волны де Бройля. Так, и в сверхпроводящем кольце с током, излучение не появляется из-за квантования электрического тока. Но это квантование наблюдается уже в макроскопическом масштабе (круговая стоячая волна де Бройля по кольцу с током).

15.5.3. Эффект Мейсснера. Сверхпроводники первого и второго рода

Для сверхпроводящего состояния характерно то, что магнитное поле не проникает в толщу сверхпроводника. Это явление называется эффектом Мейсснера. Если сверхпроводящий образец охлаждается, будучи помещенным в магнитное поле, в момент перехода в сверхпроводящее состояние поле выталкивается из образца, и магнитная индукция в образце обращается в нуль. Формально можно сказать, что сверхпроводник обладает нулевой магнитной проницаемостью ($\mu = 0$). Вещества с $\mu < 1$ называются диамагнетиками и, таким образом, сверхпроводник является идеальным диамагнетиком.

Так как в сверхпроводнике нет магнитного поля, то в его объеме не могут течь и электрические токи, т. е. внутри сверхпроводника $j = 0$. Это непосредственно следует из теоремы о циркуляции $\text{rot } H = (4\pi/c)J$. Все токи должны течь по поверхности сверхпроводника.

Эти поверхностные токи возбуждают магнитное поле, компенсирующее внутри проводника внешнее приложенное поле. Таков механизм вытеснения магнитного поля из сверхпроводника, о котором говорится в эффекте Мейсснера.

Эффект Мейсснера очень наглядно проявляется в парении магнита над поверхностью сверхпроводника. На тарелку из сверхпроводника (например, свинцовую), охлажденную до температуры ниже критической, опускается небольшой магнит. При этом в тарелке возбуждаются незатухающие индукционные токи. Отталкивая магнит, эти токи и заставляют его «парить» над тарелкой на определенной высоте. Явление наблюдается и в том случае, когда магнит кладется на тарелку, температура которой выше критической, а затем охлаждением тарелка приводится в сверхпроводящее состояние. Дело в том, что

вытеснение магнитного поля из сверхпроводника также сопровождается изменениями магнитных потоков, а следовательно, и возбуждением индукционных токов. Эти токи определяются только взаимным расположением магнита и тарелки и совсем не зависят от того, каким способом было достигнуто это расположение. Поэтому явление будет выглядеть так же, как и при первой постановке опыта.

Достаточно сильное внешнее магнитное поле разрушает сверхпроводящее состояние. Значение магнитной индукции, при котором это происходит, называется критическим полем и обозначается B_k . Значение B_k зависит от температуры образца. При критической температуре $B_k = 0$, с понижением температуры значение B_k возрастает, стремясь к B_{k0} — значению критического поля при нулевой температуре. Примерный вид этой зависимости показан на рис. 15.19. Если усиливать ток, текущий через сверхпроводник, включенный в общую цепь, то при значении силы тока I_k сверхпроводящее состояние разрушается. Это значение называют критическим током. Значение I_k зависит от температуры. Вид этой зависимости аналогичен зависимости B_k от T (см. рис. 15.19).

Одним из существенных факторов, определяющих поведение сверхпроводника, является поверхностная

энергия, связанная с наличием границ раздела между нормальной и сверхпроводящей фазами. Эта энергия аналогична энергии поверхностного натяжения на границе раздела двух жидкостей. Она определяется конечной глубиной проникновения магнитного поля из нормальной в сверхпроводящую фазу, притяжением



Рис. 15.19.

между электронами куперовских пар, наличием энергетической щели между сверхпроводящей и нормальной фазами и пр. Эта энергия может быть как положительной, так и отрицательной. На это обстоятельство обратил внимание А. А. Абрикосов (1957 г.), который ввел деление сверхпроводников на сверхпроводники первого и второго рода. Для первых поверхностная энергия положительна, для вторых отрицательна. К сверхпроводникам первого рода относится большинство чистых металлов, а второго рода — подавляющее число сплавов, а также многие чистые металлы с примесями и все высокотемпературные сверхпроводники. В сверхпроводниках первого рода наблюдается эффект Мейсснера, в сверхпроводниках второго рода — не всегда. Сверхпроводник второго рода может находиться в сверхпроводящем и смешанном состояниях. В сверхпроводящем состоянии имеет место эффект Мейсснера, в смешанном — нет. На рис. 15.20 кривая $B = B_k(T)$ определяет магнитное критическое поле, при котором находятся



в равновесии сверхпроводящая и смешанная фазы. Аналогично, кривая $B = B_{к1}(T)$ соответствует равновесию между сверхпроводящей и нормальной фазами. Область температур и магнитных

Рис. 15.20.

полей, при которых металл находится в сверхпроводящем состоянии, обозначена двойной штриховкой, область смешанного состояния — простой штриховкой, а область нормального состояния не заштрихована. Для сверхпроводников первого рода смешанного состояния не существует. Понятно, что в сверхпроводнике должно реализоваться состояние минимума полной энергии, включающей поверхностную. По



этой причине и возникает смешанное состояние. В сверхпроводник в смешанном состоянии внешнее магнитное поле проникает через нити конечного поперечного сечения. Конечное сечение получается потому, что из области, занятой магнитным полем, происходит его проникновение в окружающее пространство, находящееся в сверхпроводящем состоянии, причем этот процесс характеризуется конечной глубиной проникновения. Тело пронизано нитями, через которые проходят магнитные потоки, а сами нити отделены одна от другой промежутками, сохраняющими сверхпроводимость, если только расстояние между соседними нитями превышает примерно удвоенную глубину проникновения магнитного поля в сверхпроводник. Существенно, что магнитный поток через поперечное сечение нити квантуется. Энергетически выгодно, чтобы через каждую нить проходил один квант магнитного потока. Действительно, рассмотрим две

нити радиуса r , через каждую из которых проходит один квант магнитного потока. Суммарный магнитный поток через обе нити равен $2\pi r^2 H$. Пусть обе нити сливаются в одну радиуса R . Тогда тот же магнитный поток будет $\pi R^2 H$. Сравнивая оба выражения, находим $R = r\sqrt{2}$. Поэтому длина окружности поперечного сечения нити, образовавшейся в результате слияния, будет $2\pi R = 2\pi r\sqrt{2}$, тогда как сумма длин окружностей поперечных сечений первоначальных двух нитей больше, так как она равна $2\pi r \cdot 2$. Таким образом, слияние двух нитей уменьшает боковую поверхность, по которой нити граничат с окружающим пространством. Это ведет к энергетически невыгодному увеличению поверхностной энергии, поскольку она отрицательна. Итак, через тело проходит магнитное поле, но оно сохраняет сверхпроводимость благодаря наличию сверхпроводящих промежутков между нитями. При усилении магнитного поля число нитей в теле увеличивается, а сверхпроводящие промежутки между ними сокращаются. В конце концов магнитное поле начинает пронизывать все тело, и сверхпроводимость исчезает.

Сверхпроводящие сплавы благодаря высоким значениям критических магнитных полей H_{k2} нашли широкое применение при изготовлении обмоток соленоидов, предназначенных для получения сверхсильных магнитных полей (100 000 Гс и больше). Сверхпроводники I рода для этой цели не годятся из-за низких значений критических магнитных полей, разрушающих сверхпроводимость.

15.5.4. Эффект Джозефсона

На основе теории сверхпроводимости Б. Джозефсон (1962 г.) предсказал эффект протекания сверхпроводящего тока сквозь тонкий слой диэлектрика (пленка оксида металла толщиной ≈ 1 нм), разделяющий два сверхпроводника (так называемый контакт Джозефсона).

Электроны проводимости проходят сквозь диэлектрик благодаря туннельному эффекту. Если ток через контакт Джозефсона не превышает некоторого критического значения, то падения напряжения на нем нет (стационарный эффект Джозефсона), если превышает — возникает падение напряжения U и контакт излучает электромагнитные волны (нестационарный эффект Джозефсона). Частота ν излучения связана с U на контакте соотношением $\nu = 2eU/h$ (e — заряд электрона). Возникновение излучения объясняется тем, что куперовские пары (они создают сверхпроводящий ток), проходя сквозь контакт, приобретают относительно основного состояния сверхпроводника избыточную энергию. Возвращаясь в основное состояние, они излучают квант электромагнитной энергии $h\nu = 2eU$.

Эффект Джозефсона используется для точного измерения очень слабых магнитных полей (до 10^{-18} Тл), токов (до 10^{-10} А) и напряжений (до 10^{-15} В), а также для создания быстродействующих элементов логических устройств ЭВМ и усилителей.

Долгое время сверхпроводящее состояние различных металлов и соединений удавалось получить лишь при весьма низких температурах, достижимых с помощью жидкого гелия. К началу 1986 г. максимальное наблюдавшееся значение критической температуры составляло 23 К. В 1986-1987 гг. был обнаружен ряд высокотемпературных сверхпроводников с критической температурой порядка 100 К. Такая температура достигается с помощью жидкого азота. В отличие от гелия жидкий азот получают в промышленном масштабе.

Огромный интерес к высокотемпературным сверхпроводникам обусловлен, в частности, тем, что материалы с критической температурой порядка 300К произведут подлинную техническую революцию. Например, использование сверхпроводящих линий электропередач полностью устранил потери мощности в проводах.