

Экспериментальные факты	420
Сверхпроводящие материалы (421). Разрушение сверхпроводимости магнитным полем (424). Эффект Мейснера (424). Теплоемкость (429). Энергетическая щель (431). Свойства сверхпроводников в инфракрасном и СВЧ-диапазонах частот (432). Изопический эффект (434).	
Теоретическое рассмотрение	435
Термодинамика перехода в сверхпроводящее состояние (435). Уравнение Лондонов (440). Длина когерентности (443). Теория сверхпроводимости Бардина—Купера—Шриффера (446). Основное состояние в теории БКШ (448). Незатухающие токи (449). Одночастичное тунелирование (451). Сверхпроводники второго рода (453).	
Резюме	461
Задачи	462
Литература	780

Приложения, относящиеся к данной главе:

I. Векторный потенциал с импульсом поля, калибровочное преобразование и квантование орбит	743
J. Квантование потока в сверхпроводящем кольце	749
K. Эффекты Джозефсона в сверхпроводниках	752
L. Теория сверхпроводника с энергетической щелью (теория БКШ)	757

Замечание: В этой главе V_a означает внешнее магнитное поле. Критическая величина внешнего магнитного поля V_{ac} при использовании системы СГС обозначается, как обычно, через H_c . Единицы напряженности поля V_{ac} : в системе СГС — гауссы, в системе СИ — тесла. В системе СИ $V_{ac} = \mu_0 H_c$.

При охлаждении некоторых металлов и сплавов до достаточно низкой температуры (обычно лежащей в области температур жидкого гелия) их сопротивление скачком падает до нуля. Это явление впервые наблюдал Камерлинг-Оннес¹⁾ в Лейдене в 1911 г., спустя три года после того, как им впервые был

¹⁾ Камерлинг-Оннес [1] писал: «Значение сопротивления ртути в жидком состоянии при 0°С составляет 172,7 Ом. Экстраполяция от точки плавления до 0°С с учетом температурного коэффициента сопротивления для твердой ртути дает значение сопротивления ртути в твердом состоянии, равное 39,7 Ом. При 4,3°К сопротивление уменьшается до 0,084 Ом, что составляет 0,0021 от значения сопротивления, которое имела бы твердая ртуть при 0°С. Обнаружено, что при 3°К сопротивление падает ниже $3 \cdot 10^{-6}$ Ом, что составляет одну десятимиллионную от значения, которое было бы при 0°С. При уменьшении температуры до 1,5°К эта величина оставалась верхним пределом сопротивления». Библиография работ, относящихся к тому периоду, приведена в обзоре Гортера [2].

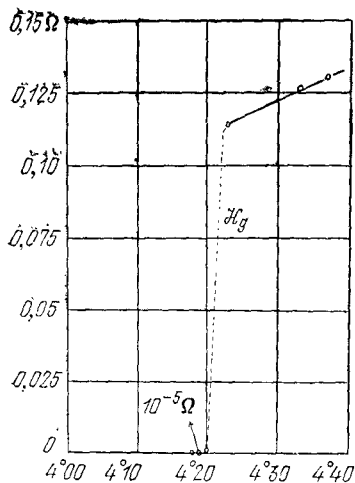


Рис. 12.1. Сопротивление образца ртути (в омах) в зависимости от абсолютной температуры. Эта кривая — результат экспериментов Камерлинг-Оннеса, которые и были открытием сверхпроводимости.

получен жидкий гелий. На рис. 12.1 приведены результаты его экспериментов со ртутью. Следует обратить внимание на то, что температурный интервал, в котором сопротивление уменьшалось до нуля, чрезвычайно узок. Температура, при которой происходит фазовый переход из состояния с нормальным электрическим сопротивлением в сверхпроводящее состояние, называется критической температурой T_c .

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ФАКТЫ

Электрическое сопротивление в сверхпроводящем состоянии точно равно нулю или по крайней мере так близко к нулю, что не наблюдалось ослабления тока в сверхпроводящем кольце в течение более чем года вплоть до прекращения эксперимента. Уменьшение сверхпроводящего тока в соленоиде из $Nb_{0,75}Zr_{0,25}$

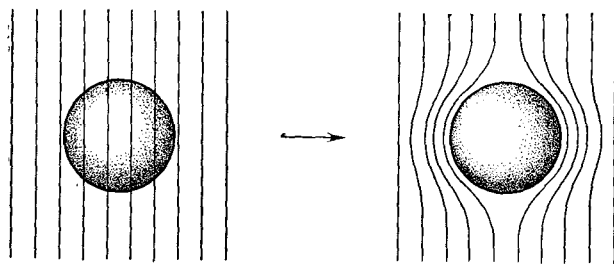


Рис. 12.2. Эффект Мейснера в сверхпроводящем шаре, охлаждаемом в постоянном внешнем магнитном поле; при охлаждении ниже температуры перехода линии индукции B выталкиваются из шара.

изучалось Файлом и Милсом [3], которые измеряли магнитное поле, создаваемое сверхпроводящим током, точным методом ЯМР (см. гл. 17). Они установили, что время спада сверхпроводящего тока составляет не менее 100 000 лет. В некоторых сверхпроводящих материалах, особенно в тех, которые используются для сверхпроводящих магнитов, наблюдались конечные времена спада вследствие необратимых перераспределений магнитного потока в сверхпроводнике.

Магнитные свойства сверхпроводников столь же нетривиальны, как и электрические свойства. Нулевое электрическое сопротивление достаточно хорошо характеризует сверхпроводящее состояние, но не может объяснить его магнитных свойств. Экспериментально обнаружено, что сверхпроводник в слабом магнитном поле будет вести себя как идеальный диамагнетик, в объеме которого магнитная индукция равна нулю. Если поместить образец в магнитное поле и охладить его ниже температуры перехода в сверхпроводящее состояние, то магнитный поток, первоначально пронизывающий образец, окажется вытолкнутым из него. Этот эффект называется *эффектом Мейснера*. Схематически это показано на рис. 12.2. Эти уникальные магнитные свойства играют важнейшую роль в описании сверхпроводящего состояния.

Известно, что сверхпроводящее состояние представляет собой упорядоченное состояние электронов проводимости металла. Упорядочение заключается в том, что электроны, свободные выше температуры перехода в сверхпроводящее состояние, при охлаждении ниже этой температуры связываются в пары. Природа процесса образования электронных пар была впервые объяснена в 1957 г. Бардином, Купером и Шриффером [4]¹⁾. Настоящая глава посвящена элементарному рассмотрению сверхпроводящего состояния. Мы обсудим также основные физические процессы в тех материалах, которые используются для сверхпроводящих магнитов, не вдаваясь в подробности технологии их изготовления.

Сверхпроводящие материалы. Многие металлические элементы периодической системы, а также сплавы, интерметаллические соединения и полупроводники²⁾ могут переходить в сверхпроводящее состояние³⁾. Температуры перехода, известные на сегодняшний день, лежат в интервале примерно от 21 °К

¹⁾ В том же 1957 г., но позднее, теория сверхпроводимости (в несколько иной форме, чем в работе [4]) была разработана Н. Н. Боголюбовым и его сотрудниками. — *Прим. перев.*

²⁾ Сверхпроводимость некоторых полупроводников была теоретически предсказана Козном [5]. По поводу экспериментов с SrTiO_3 с дефицитом кислорода см. работу Скули и др. [6]; минимальная концентрация носителей составляла $2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, критическая температура такого образца $T_c \approx 0,01 \text{ }^\circ\text{К}$.

³⁾ Обзор данных по сверхпроводимости приводится в работе Маттиаса и др. [7].

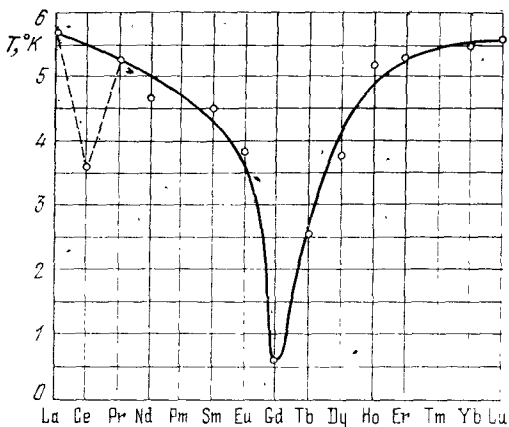


Рис. 12.3. Температуры сверхпроводящего перехода твердых растворов лантана с редкоземельными элементами (в количестве 1 ат.%) (по Маттиасу, Сулу и Коренцивиту). Большинство редкоземельных элементов, образующих твердые растворы с лантаном, имеют атомные магнитные моменты, обусловленные нескомпенсированными электронными спинами в 5f-оболочке.

для сплава $Nb_3(Al_{0.8}Ge_{0.2})$ до $0,01^\circ K$ для некоторых полупроводников.

Для многих металлов сверхпроводимость не была обнаружена вплоть до самых низких температур (обычно значительно ниже $1^\circ K$). Так, например, Li, Na и K оставались обычными проводниками при охлаждении до $0,08^\circ K$, $0,09^\circ K$ и $0,08^\circ K$ соответственно. Аналогично вели себя Cu, Ag и Au, которые исследовались вплоть до температур $0,05^\circ K$, $0,35^\circ K$ и $0,05^\circ K$ соответственно.

Теоретически было показано (Карботт и Дайнс [8]), что если Na и K и являются сверхпроводниками, то соответствующие им температуры перехода будут меньше, чем $10^{-5}^\circ K$. Это предсказание относится к случаю, когда давление равно атмосферному. Цезий¹⁾ переходит в сверхпроводящее состояние ($T_c = 1,5^\circ K$) при давлении 110 кбар, пройдя несколько фазовых превращений.

Любой ли немагнитный металлический элемент переходит в сверхпроводящее состояние при достаточно низкой температуре? Этого мы не знаем. При экспериментальном исследовании сверхпроводников со сверхнизкими температурами перехода важно исключить из них даже ничтожные количества чужеродных парамагнитных элементов, так как они могут сильно понизить температуру перехода.

Примесь железа в концентрации несколько миллионных долей разрушает сверхпроводимость Mo, который в чистом виде имеет $T_c = 0,92^\circ K$, а 1 ат.% Gd понижает критическую температуру T_c для La (см. [10]) с $5,6^\circ K$ до $0,6^\circ K$ (рис. 12.3). Неметаллические примеси не оказывают такого сильного влияния на температуру перехода, хотя они могут изменить поведение сверхпроводников в сильных магнитных полях.

¹⁾ Об экспериментах с цезием см. работу Уиттига [9].

Сверхпроводимость элементов

Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si*	P	S	Cl	Ar
												1 180					
												105					
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge*	As	Se*	Br	Kr
			0 39 100	5 38 1420							0 875 53	1 091 51					
Rb	Sr	Y*	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn ^(*)	Sb ^c	Te ^c	I	Xe
			0 546 1980	9 20 1980	0 92 95	7 77 1410	0 51 70				0 56 30	3 4035 293	3 722 309				
Cs*	Ba*	La ^(*)	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg ^(*)	Tl	Pb	Bi*	Po	At	Rn
		6 00 1100		4 483 830	0 012 1 07	1 698 198	0 655 65	0 14 19			4 153 412	2 39 171	7 193 803				
Fr	Ra	Ac	Ce*	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	
			Th	Pa	U ^(*)	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lw	
			1 368 1 62	1 4	0 68												

Звездочкой отмечены элементы, обладающие сверхпроводимостью только в виде тонкой пленки или под давлением в такой кристаллической модификации, которая неустойчива при нормальных условиях. Значения θ приведены в табл. 6.1, γ —в табл. 7.2.

Сверхпроводимость некоторых соединений

Соединение	T_c , °К	Соединение	T_c , °К
Nb ₃ Sn	18,05	V ₃ Ga	16,5
Nb ₃ (Al _{0,8} Ge _{0,2})	20,9	V ₃ Si	17,1
Nb ₃ Al	17,5	UCo	1,70
Nb ₃ Au	11,5	Ti ₂ Co	3,44
NbN	16,0	La ₃ In	10,4
MoN	12,0	InSb *)	1,9

*) Металлическая фаза под давлением.

Известные сверхпроводящие элементы и их температуры перехода представлены в табл. 12.1. Установлено, что ни одновалентные металлы (за исключением Cs под давлением), ни ферромагнитные металлы, ни редкоземельные элементы (за исключением лантана La, который имеет незаполненную электронную оболочку 4f) не являются сверхпроводниками. В табл. 12.2 представлены температуры перехода ряда представляющих интерес сверхпроводящих соединений.

Разрушение сверхпроводимости магнитным полем. Сверхпроводимость может быть разрушена достаточно сильным магнитным полем. Пороговое или критическое магнитное поле, необходимое для разрушения сверхпроводимости, обычно обозначают через $H_c(T)$; величина критического поля зависит от температуры. При критической температуре критическое поле равно нулю: $H_c(T_c) = 0$. На рис. 12.4 показана зависимость критического поля от температуры для некоторых сверхпроводящих элементов. Эти кривые одновременно являются границами, отделяющими сверхпроводящее состояние (область, лежащая на лево и вниз от данной кривой) от нормального (область, лежащая направо и вверх относительно данной кривой). Зависимость $H_c(0)$ от T_c для ряда сверхпроводников показана на рис. 12.5.

Замечание: Мы будем обозначать критическое магнитное поле через B_{ac} , что не является общепринятым обозначением среди ученых, работающих в области сверхпроводимости. В системе СГС $H_c \equiv B_{ac}$, а в системе СИ $H_c \equiv B_{ac}/\mu_0$. Через B_a обозначено внешнее магнитное поле.

Эффект Мейснера. В 1933 г. Мейснер и Оксенфельд [11] обнаружили, что если сверхпроводник охладить в магнитном поле до температуры ниже температуры перехода, то в точке перехода линии магнитной индукции B будут вытолкнуты из

Рис. 12.4. Кривые критического поля $H_c(T)$ для некоторых сверхпроводников. Область под кривой (слева) соответствует сверхпроводящему состоянию образца, область над кривой (справа) — нормальному.

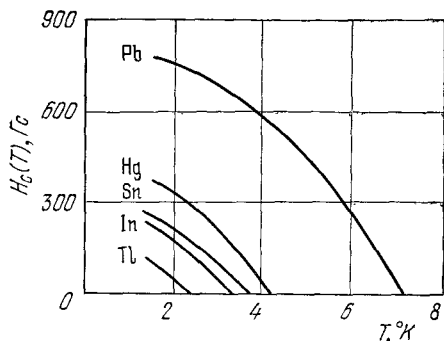
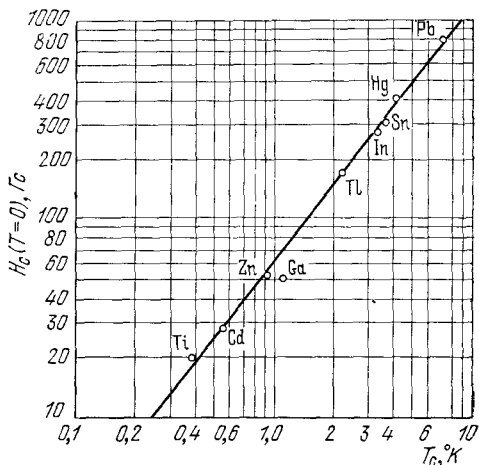


Рис. 12.5. Зависимость критического поля H_c при $T=0$ от температуры перехода T_c для сверхпроводников в виде массивных образцов (по обем осям — логарифмический масштаб).



сверхпроводника (рис. 12.2). Эффект Мейснера показывает, что сверхпроводник ведет себя во внешнем поле B_a так, как если бы внутри образца было $B = 0$. Для тонких длинных образцов, расположенных вдоль поля B_a , размагничивающий фактор [см. (13.15) и (17.43)] пренебрежимо мал и можно записать¹⁾:

$$\text{(СГС)} \quad B = B_a + 4\pi M = 0, \text{ или } \frac{M}{B_a} = -\frac{1}{4\pi}; \quad (12.1)$$

$$\text{(СИ)} \quad B = B_a + \mu_0 M = 0, \text{ или } \frac{M}{B_a} = -\frac{1}{\mu_0}.$$

Этот очень важный результат не может быть получен просто из того факта, что сверхпроводник является веществом с равным нулю сопротивлением; из закона Ома $E = \rho j$ видно, что при конечном j и $\rho \rightarrow 0$ поле E должно быть равно нулю. Из

¹⁾ О диамагнетизме, намагниченности M и магнитной восприимчивости см. гл. 15. Диамагнитная восприимчивость массивных сверхпроводников много больше, чем для типичных диамагнетиков. В соотношении (12.1) величина M есть намагниченность, эквивалентная сверхпроводящим токам в образце.

уравнения Максвелла следует, что $d\mathbf{B}/dt \sim \text{rot } \mathbf{E}$, так что при нулевом сопротивлении $d\mathbf{B}/dt = 0$, т. е. магнитный поток в металле не может измениться, когда металл переходит в сверхпроводящее состояние. Эффект Мейснера противоречит этому результату и дает основания считать, что идеальный диамагнетизм и отсутствие сопротивления являются двумя существенно независимыми свойствами сверхпроводящего состояния¹⁾.

На рис. 12.6а показана кривая намагничивания, которую можно ожидать для сверхпроводника, находящегося в условиях эксперимента Мейснера — Оксенфельда. Эта количественная кривая относится к образцу в форме длинного твердого цилиндра²⁾, помещенного в продольное магнитное поле. Многие образцы, изготовленные из чистых материалов, ведут себя таким образом; они называются *сверхпроводниками I рода*, или мягкими сверхпроводниками. Для сверхпроводников I рода величина H_c слишком низка, чтобы применять их для создания катушек сверхпроводящих магнитов.

Другие материалы описываются кривой, показанной на рис. 12.6б, и называются *сверхпроводниками II рода*. Обычно это сплавы (см. рис. 12.6в) или металлы переходной группы с большими величинами электрического сопротивления, т. е. имеющие малую длину свободного пробега электронов в нормальном состоянии. Мы увидим ниже, почему длина свободного пробега существенна для процессов «намагничивания» сверхпроводника.

Сверхпроводники II рода обладают сверхпроводящими электрическими свойствами вплоть до поля H_{c2} . Между *нижним критическим полем* H_{c1} и *верхним критическим полем* H_{c2} плотность потока $B \neq 0$ и эффект Мейснера является неполным. Значение H_{c2} может более чем в 100 раз превышать значение критического поля H_c , к которому мы приходим при термодинамическом подходе к рассмотрению перехода в сверхпроводящее состояние в нулевом магнитном поле. В области напряженностей полей между H_{c1} и H_{c2} линии потока пронизывают сверхпроводник и он находится в *вихревой состоянии* (см. ниже рис. 12.36). Для сплава Nb, Al и Ge при температуре кипения жидкого гелия (см. рис. 12.7) было достигнуто³⁾ поле $H_{c2} =$

¹⁾ Мы предполагаем наличие еще одного различия между сверхпроводником и идеальным проводником (идеальный проводник представляет собой проводник, в котором нет никакого рассеяния электронов). Различие состоит в том, что, в отличие от сверхпроводника, в идеальном проводнике, помещенном в магнитное поле, не возникает постоянного экрана вихревых токов: магнитное поле проникает в идеальный проводник со скоростью около 1 см в час (см. книгу Пиппарда [12]).

²⁾ При другой геометрии поле вблизи образца может быть неоднородным и сверхпроводимость может начинать разрушаться при полях, меньших H_c , например для шара — при $2/3 H_c$, что является следствием того, что размагничивающий фактор для шара не равен нулю.

³⁾ Подробно о материалах с высоким значением H_{c2} см. работы [13—15].

Рис. 12.6а. Зависимость намагниченности от внешнего магнитного поля в случае массивного сверхпроводника, для которого осуществляется полное выталкивание магнитного поля (эффект Мейснера), т.е. имеет место идеальный диамагнетизм. Сверхпроводник с таким поведением называется сверхпроводником I рода. При поле выше критического образец находится в нормальном состоянии и намагниченность мала (в данном масштабе — нулевая). Заметим, что по вертикали отложена величина *минус* $4\pi M$: отрицательная намагниченность M соответствует диамагнетизму. Величина $4\pi M$ равна магнитному полю, создаваемому сверхпроводящими токами, индуцированными внешним магнитным полем.

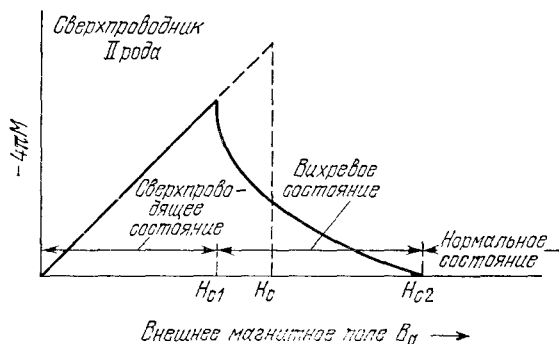
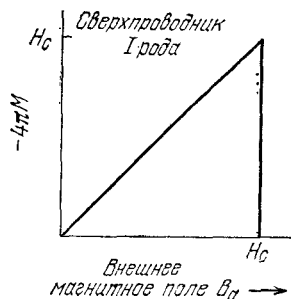


Рис. 12.6б. Кривая намагничивания для сверхпроводника II рода. Магнитный поток начинает проникать в образец при поле H_{c1} , которое ниже термодинамического критического поля H_c . Между H_{c1} и H_{c2} образец находится в *вихревом состоянии*. Выше H_{c2} образец является во всех отношениях нормальным проводником, за исключением возможных поверхностных эффектов. Для данного H_c площадь под кривой намагничивания одинакова для сверхпроводников I и II рода.

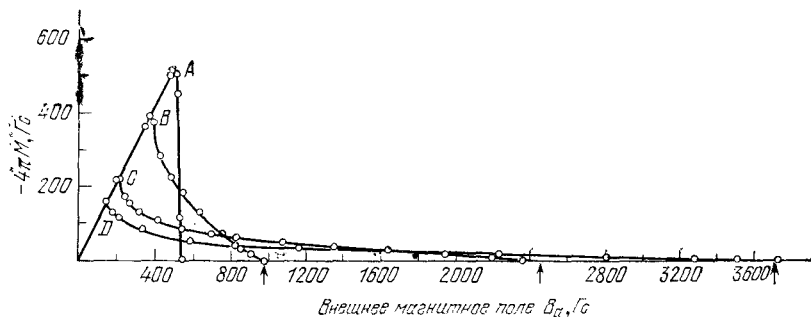


Рис. 12.6в. Кривые намагничивания отожженного поликристаллического свинца Pb и сплавов PbIn при 4,2°K. A — чистый Pb; B — сплав с 2,08 вес. % In; C — сплав с 8,23 вес. % In; D — сплав с 20,4 вес. % In. (По Ливингстону.)

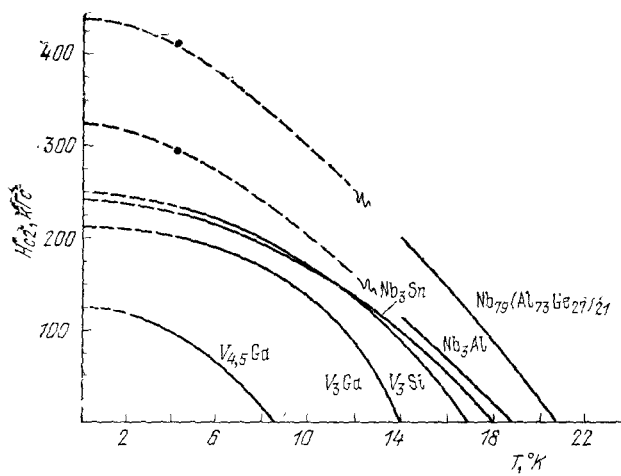


Рис. 12.7. Зависимость верхнего критического поля от температуры для различных сверхпроводников [15].

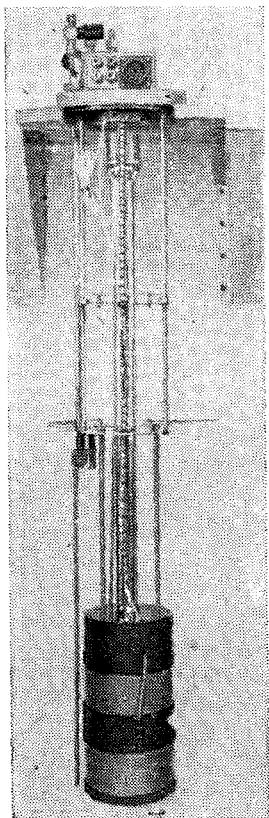


Рис. 12.8. Сверхпроводящий магнит, смонтированный для погружения в криостат с жидким гелием.

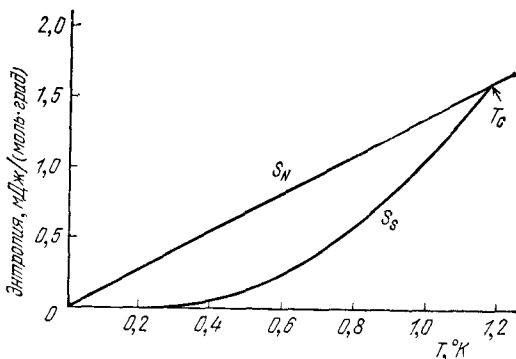


Рис. 12.9. Энтропия S алюминия в нормальном и сверхпроводящем состояниях в зависимости от температуры. В сверхпроводящем состоянии энтропия меньше, так как электроны более упорядочены, чем в нормальном состоянии. При любой температуре ниже T_c образец может быть переведен в нормальное состояние магнитным полем с напряженностью больше критической. (N. E. Phillips.)

≈ 410 кГс (41 тесла). Используя соленоиды с обмотками из так называемых жестких сверхпроводников, некоторые фирмы изготавливают сверхпроводящие магниты (см. рис. 12.8), дающие весьма стабильные поля более 100 кГс. Жесткими сверхпроводниками называют сверхпроводники II рода с сильным магнитным гистерезисом, искусственно созданным механической обмоткой.

Теплоемкость. Во всех сверхпроводниках энтропия при охлаждении ниже T_c уменьшается. Результаты экспериментов с Al представлены на рис. 12.9. Уменьшение энтропии при переходе из нормального состояния в сверхпроводящее показывает, что сверхпроводящее состояние является более упорядоченным, чем нормальное, так как энтропия является мерой «разупорядочения» системы. Большинство электронов, термически возбужденных в нормальном состоянии, упорядочивается при переходе в сверхпроводящее состояние. Изменение энтропии при этом невелико. Для алюминия эта величина составляет $10^{-4} k_B$ на атом.

На рис. 12.10 приведены кривые температурной зависимости теплоемкости галлия: на рис. 12.10, а сопоставлены теплоемкости в нормальном и сверхпроводящем состояниях; на рис. 12.10, б видно, что ход изменения с температурой электронного вклада в теплоемкость галлия в сверхпроводящем состоянии — экспоненциальный с показателем экспоненты, пропорциональным $-1/T$. Такая форма кривой дает основания предположить, что характер возбуждения электронов связан с их переходом через энергетическую щель. Наличие энергетической щели (рис. 12.11)

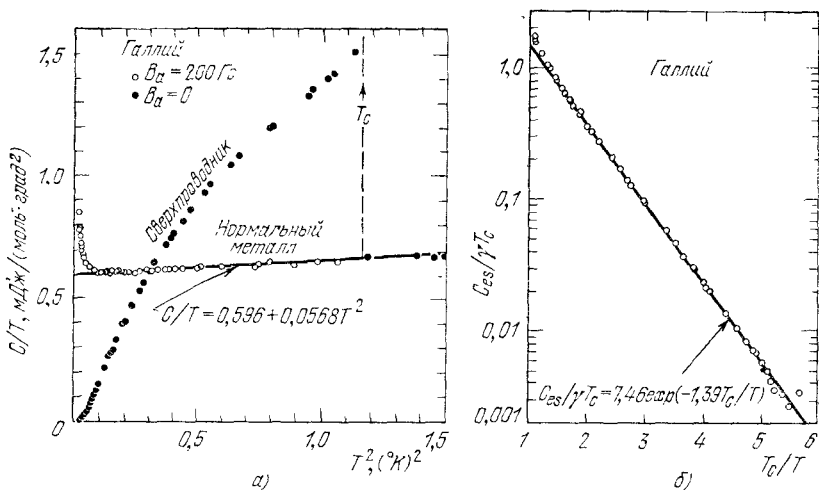


Рис. 12.10. а) Теплоемкость галлия в нормальном и сверхпроводящем состояниях. Нормальное состояние (восстанавливаемое при поле 200 Гс) имеет электронный, решеточный и (при низких температурах) ядерный квадрупольный вклады. б) Электронная часть теплоемкости C_{es} в сверхпроводящем состоянии (в логарифмическом масштабе) в зависимости от T_c/T . Видно, что зависимость от $1/T$ — экспоненциальная; $\gamma = 0,60$ мДж/(моль·град²). (Из работы Филлипса [16].)

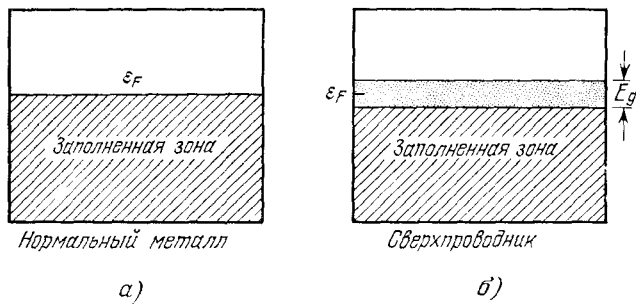


Рис. 12.11. а) Зона проводимости в нормальном состоянии. б) Энергетическая щель вблизи уровня Ферми в сверхпроводящем состоянии. Электроны, возбуждаемые в состоянии над щелью, ведут себя как нормальные электроны: в высокочастотных полях они обуславливают сопротивление; при постоянном токе все определяется сверхпроводящими электронами. При абсолютном нуле над щелью нет электронов. Ширина щели E_g показана для наглядности больше, чем в действительности: обычно $E_g \sim 10^{-4} \epsilon_F$.

является характерной (но не универсальной) особенностью сверхпроводящего состояния. Теория Бардина — Купера — Шриффера (теория БКШ) позволяет объяснить наличие этой особенности.

Энергетическая щель. Энергетическая щель в сверхпроводниках имеет совершенно другую природу, чем запрещенная зона в диэлектриках¹⁾. Аргумент в экспоненциальной функции, описывающей температурную зависимость теплоемкости, позволяет определить величину полуширины энергетической щели²⁾. На рис. 12.10, б видно, что теплоемкость галлия изменяется по закону $\exp(-\Delta/k_B T)$, где $\Delta \approx 1,4 k_B T_c$. Таким образом, ширина щели

$$E_g \equiv 2\Delta = 2(1,4 k_B T_c), \text{ или } E_g/k_B T_c = 2,8.$$

Отношение $E_g/k_B T_c$ является характерной величиной. В табл. 12.3 приведены значения ширины щелей для некоторых

ТАБЛИЦА 12.3
Энергетическая щель в сверхпроводниках при $T = 0$

												Al	Si
												$E_g(0), 10^{-4} \text{ эВ}$	
												$E_g(0)/k_B T_c$	
Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge		
		16. 3.4							2.4 3.2	3.3 3.5			
Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn ^(*)		
		30.5 3.80	2.7 3.4						1.5 3.2	10.5 3.6	11.5 3.5		
La ^(**)	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg ^(**)	Tl	Pb		
19. 3.7		14 3.60							16.5 4.6	7.35 3.57	27.3 4.38		

сверхпроводников³⁾; эти данные получены из экспериментов по электронному туннелированию (см. ниже). Величину Δ часто называют *параметром энергетической щели*.

Переход из сверхпроводящего состояния в нормальное при нулевом магнитном поле является фазовым переходом второго рода. При фазовом переходе второго рода не выделяется скрытого тепла, однако теплоемкость испытывает скачок, ясно видный из рис. 12.10, а. Кроме этого с увеличением температуры до

¹⁾ В диэлектриках наличие запрещенной зоны связано с кристаллической решеткой, в сверхпроводниках наличие энергетической щели связано с особенностью ферми-газа.

²⁾ Ширину щели можно определить, сопоставляя теорию с результатами оптических и других методов измерения.

³⁾ Данные взяты в основном из обзора Дугласа и Фаликова [17].

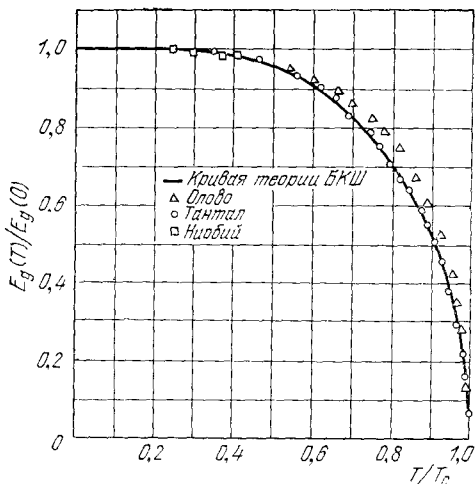


Рис. 12.12. Зависимость относительной ширины энергетической щели $E_g(T)/E_g(0)$ от относительной температуры T/T_c (по Таунсенду и Саттону). Сплошную кривую дает теория БКШ.

температуры перехода T_c энергетическая щель непрерывно уменьшается до нуля (см. рис. 12.12). Фазовый переход первого рода характеризовался бы наличием скрытой теплоты и скачком величины энергетической щели.

Свойства сверхпроводников в инфракрасном и СВЧ-диапазонах частот. Наличие в сверхпроводниках энергетической щели позволяет предположить, что, как и в полупроводниках с запрещенной зоной, фотоны, имеющие энергию, меньшую ширины энергетической щели, могут проходить через сверхпроводящий металл. Экспериментально это было установлено Гловром и Тинкхэмом, а также рядом других авторов. От любого металла фотоны отражаются из-за несогласования импедансов на границе вакуум — металл, но очень тонкая ($\sim 20 \text{ \AA}$) пленка пропускает больше фотонов в сверхпроводящем состоянии, чем в нормальном.

Для фотонов, имеющих энергию, меньшую ширины щели, электросопротивление сверхпроводника обращается в нуль при абсолютном нуле. На рис. 12.13 показаны экспериментальные результаты для далекой инфракрасной области. Для СВЧ-области результаты представлены на рис. 12.14. Видно, что при $T \ll T_c$ сопротивление в сверхпроводящем состоянии испытывает резкий скачок в области энергий, равных ширине щели. Для фотонов меньшей энергии поверхностное сопротивление отсутствует. Для фотонов большей энергии сопротивление приближается к сопротивлению в нормальном состоянии, поскольку такие фотоны вызывают переходы на незанятые «нормальные» энергетические уровни над щелью. Увеличение температуры не только уменьшает ширину щели (как на рис. 12.12), но и затягивает спад сопротивления для фотонов с энергией, меньшей

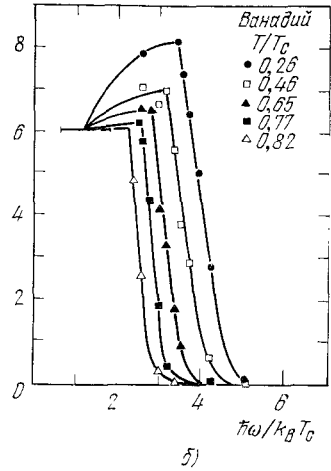
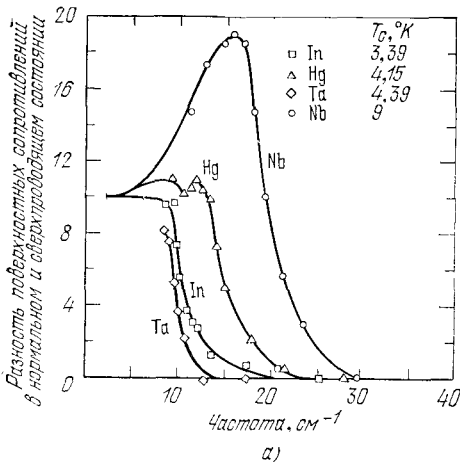


Рис. 12.13. При высоких частотах поверхностное сопротивление сверхпроводника приближается к поверхностному сопротивлению нормального металла. а) Зависимость разности поверхностных сопротивлений в нормальном и сверхпроводящем состояниях от частоты. Кривые нормированы так, что самая низкая частота одинакова для каждого элемента. б) Та же величина для ванадия в зависимости от температуры. (По Ричардсу и Тинкхэму [18].)

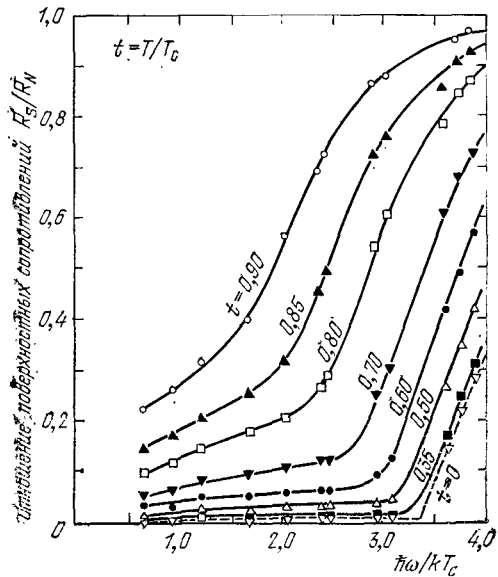


Рис. 12.14. Изотермы отношения поверхностных сопротивлений алюминия как функции частоты фотонов. (По Бионди и Гарфункелю [19].)

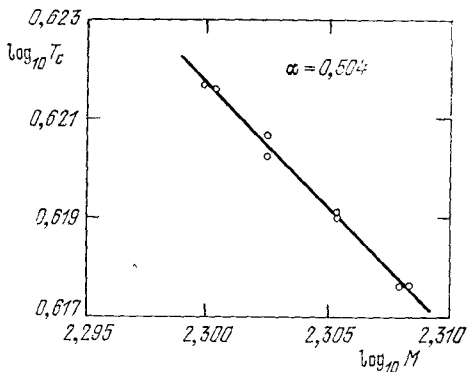


Рис. 12.15. Представленная в двойном логарифмическом масштабе зависимость критической температуры от среднего значения массового числа разделенных изотопов ртути [22].

ширины щели, за исключением случая нулевой частоты. При нулевой частоте сопротивление определяют в основном сверхпроводящие электроны, а не нормальные электроны, возбуждаемые за счет тепловых перебросов в область выше щели. При конечных частотах инерциальность сверхпроводящих электронов не позволяет им полностью экранировать электрическое поле, что приводит к возможности поглощения энергии нормальными тепловыми электронами.

Изотопический эффект. Установлено, что критическая температура сверхпроводника зависит от его изотопического состава. Впервые это было установлено в опытах Максвелла [20] и Рейнольдса с сотрудниками [21]. Чтобы дать представление о величине этого эффекта, укажем, что для ртути при изменении среднего значения массового числа M от 199,5 до 203,4 (в ат. ед. массы) критическая температура изменяется от 4,185°К до 4,146°К. При смешивании различных изотопов одного и того же элемента температура перехода меняется незначительно.

Экспериментальные данные по изотопическому эффекту можно в общем случае описать соотношением

$$M^{\alpha} T_c = \text{const}, \quad (12.2)$$

выполняющимся для изотопов каждого данного элемента; для ртути это соотношение иллюстрируется кривой, приведенной на рис. 12.15. Экспериментальные значения α представлены в табл. 12.4.

Зависимость T_c от массового числа показывает, что колебания решетки, а, следовательно, и взаимодействие электронов с решеткой имеют важное значение для явления сверхпроводимости¹⁾. Других же причин зависимости температуры перехода в

¹⁾ Отсутствие изотопического эффекта в Ru и Os можно объяснить, если принять во внимание зонную структуру этих металлов; см. работы Гарленда [23] и Макмиллана [24].

Изотопический эффект в сверхпроводниках

Экспериментальные значения α в соотношении $M^\alpha T_c = \text{const}$, где M — массовое число изотопа (По работе Гарленда [23] с исправлениями, предложенными В. Комптон.)

Вещество	α	Вещество	α
Zn	$0,45 \pm 0,05$	Ru	$0,00 \pm 0,05$
Cd	$0,32 \pm 0,07$	Os	$0,15 \pm 0,05$
Sn	$0,47 \pm 0,02$	Mo	0,33
Hg	$0,50 \pm 0,03$	Nb ₃ Sn	$0,08 \pm 0,02$
Pb	$0,49 \pm 0,02$	Mo ₃ Ir	$0,33 \pm 0,03$
Tl	$0,61 \pm 0,10$	Zr	$0,00 \pm 0,05$

сверхпроводящее состояние от числа нейтронов в ядре — нет. Исходная простая модель БКШ давала следующий результат:

$$T_c \sim \theta_{\text{Дебая}} \sim M^{-1/2},$$

так что в формуле (12.2) $\alpha = 1/2$, однако учет кулоновского взаимодействия между электронами изменяет это соотношение и равенство $\alpha = 1/2$ не является неизменным.

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ РАССМОТРЕНИЕ

В теоретической интерпретации явлений, связанных с сверхпроводимостью, можно отметить несколько этапов. Некоторые результаты следовали непосредственно из термодинамики. Многие важные результаты можно было описать с помощью феноменологических уравнений: уравнений Лондонов и уравнений Ландау — Гинзбурга. Общепринятая теория сверхпроводимости была разработана Бардином, Купером и Шриффером и стала основой последующих исследований. Наше рассмотрение будет отчасти схематическим из-за сложности, присущей теории на ее современном уровне.

Термодинамика перехода в сверхпроводящее состояние. Ван Лер и Кеззом [25] экспериментально показали, что переход из нормального состояния в сверхпроводящее является термодинамически обратимым в том же смысле, в каком можно считать обратимым переход между жидкой и газообразной фазами вещества при медленном испарении.

Из наличия эффекта Мейснера также следует, что переход является обратимым. Следовательно, для рассмотрения перехода можно применить термодинамику¹⁾ и определить разность

¹⁾ Гортер и Казимир [26]. Результат, полученный в этой работе, аналогичен формуле для dp/dT , где p — давление паров.

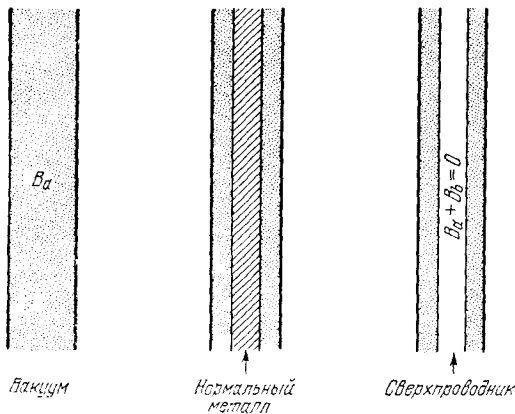


Рис. 12.16. Статическое магнитное поле внутри неограниченного соленоида, когда он пустой, когда он содержит нормальный металл и когда он содержит сверхпроводник. Магнитное поле в вакууме и в нормальном металле равно B_a ; в области между соленоидом и сверхпроводником магнитное поле тоже равно B_a , в сверхпроводнике $B_a + B_b = 0$, где B_b — поле наведенных сверхпроводящих токов в поверхностном слое образца.

значений энтропии в нормальном и сверхпроводящем состояниях, пользуясь кривой зависимости критического поля H_c от температуры. Рассмотрим сверхпроводник I рода, для которого полностью выполняется эффект Мейснера, т. е. $\mathbf{B} = 0$ внутри сверхпроводника (рис. 12.16). Мы увидим, что критическое поле¹⁾ H_c является хорошей количественной мерой для оценки разности энергий сверхпроводящего и нормального состояний при абсолютном нуле.

Равновесная энергия сверхпроводящего состояния металла по отношению к энергии нормального состояния может быть определена с помощью калориметрических или магнитных измерений. Сначала выполняются прямые измерения теплоемкости нормального металла в магнитном поле и сверхпроводящего в отсутствие поля. Далее, используя величину разности теплоемкостей, мы найдем разность энергий при абсолютном нуле, т. е. *равновесную энергию* сверхпроводящего состояния. При этом, пользуясь измерениями теплоемкости, мы предполагаем, что термодинамические свойства нормального состояния не зависят от поля. Равновесную энергию и свободную энергию можно получить также, определив напряженность магнитного поля, при которой происходит разрушение сверхпроводящего состояния и переход в нормальное состояние.

Почти идеальный диамагнетизм является важным свойством, характеризующим сверхпроводники I рода. Согласно эффекту Мейснера, внутри массивного сверхпроводника магнитная индукция \mathbf{B} обращается в нуль, так что сверхпроводник ведет себя как идеальный диамагнетик. Соотношения (12.1) относятся и к предельным случаям тонких пленок или тонких длинных

¹⁾ Обозначение H_c применяется всегда по отношению к массивным образцам, но не к тонким пленкам. Для сверхпроводника II рода под H_c обычно понимается *термодинамическое критическое поле*, которое можно определить из равновесной энергии.

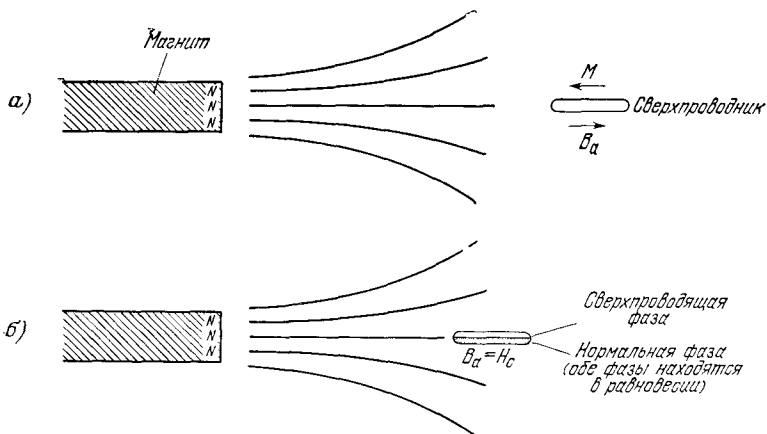


Рис. 12.17. а) Сверхпроводник, в котором полностью осуществляется эффект Мейснера, имеет $B = 0$, т. е. намагниченность $M = -B_a/4\pi$ (в единицах СГС). Работа (на единицу объема), производимая над сверхпроводником при перемещении его из бесконечности в поле B_a постоянного магнита, выражается в виде

$$(СГС) \quad w = - \int M \cdot dB_a = -\frac{1}{8\pi} B_a^2.$$

б) При достижении внешним полем величины B_{ac} нормальное и сверхпроводящее состояния находятся в равновесии. При этом плотности свободных энергий равны: $F_N(T, B_{ac}) = F_S(T, B_{ac})$.

образцов, ориентированных вдоль направления внешнего поля, т. е. имеем:

$$\begin{aligned} (СГС) \quad B \equiv B_a + 4\pi M &= 0; \quad M = -B_a/4\pi, & (12.3) \\ (СИ) \quad B \equiv B_a + \mu_0 M &= 0; \quad M = -B_a/\mu_0. \end{aligned}$$

Для понимания явления перехода сверхпроводника в нормальное состояние при наличии внешнего поля B_a рассмотрим работу, совершаемую над сверхпроводником при переносе его из бесконечности (приложенное поле равно нулю) в положение r в поле постоянного магнита. Для работы, совершаемой в этом процессе (рис. 12.17), имеем:

$$W = - \int_0^{B_a} M \cdot dB_a \quad (12.4)$$

на единицу объема образца¹⁾. Эта работа переходит в энергию магнитного поля. Уравнение термодинамики для этого процесса имеет вид:

$$dU = T dS - M \cdot dB_a, \quad (12.5)$$

¹⁾ См. главы 22, 23 книги Киттеля [27].

или, для сверхпроводника, в котором связь M с B_a описывается соотношениями (12.3), имеем:

$$(СГС) \quad dU_S = T dS + \frac{1}{4\pi} B_a dB_a; \quad (12.6)$$

$$(СИ) \quad dU_S = T dS + \frac{1}{\mu_0} B_a dB_a.$$

Таким образом, при абсолютном нуле, когда $T dS = 0$, увеличение плотности энергии сверхпроводника при переносе его из области с нулевым полем в область с полем B_a составляет:

$$(СГС) \quad U_S(B_a) - U_S(0) = \frac{1}{8\pi} B_a^2; \quad (12.7)$$

$$(СИ) \quad U_S(B_a) - U_S(0) = \frac{1}{2\mu_0} B_a^2.$$

Теперь рассмотрим немагнитный металл в нормальном состоянии. Если не учитывать пренебрежимо малую магнитную восприимчивость¹⁾, то $M = 0$ и энергия металла в нормальном состоянии не зависит от поля. В частности, при поле, равном критическому, имеем:

$$U_N(B_{ac}) = U_N(0). \quad (12.8)$$

Результаты (12.7) и (12.8) нам понадобятся для определения равновесной энергии сверхпроводящего состояния при абсолютном нуле. При критическом значении приложенного поля B_{ac} энергии сверхпроводящего и нормального состояний равны:

$$(СГС) \quad U_N(B_{ac}) = U_S(B_{ac}) = U_S(0) + \frac{1}{8\pi} B_{ac}^2, \quad (12.9)$$

$$(СИ) \quad U_N(B_{ac}) = U_S(B_{ac}) = U_S(0) + \frac{1}{2\mu_0} B_{ac}^2.$$

В системе СИ $H_c \equiv B_{ac}/\mu_0$, тогда как в СГС $H_c \equiv B_{ac}$. Если приложенное поле равно критическому, то равновесными являются оба состояния: сверхпроводящее и нормальное. Наконец, из (12.8) следует, что

$$(СГС) \quad U_N(0) = U_S(0) + \frac{1}{8\pi} B_{ac}^2; \quad (12.10)$$

$$\Delta U \equiv U_N(0) - U_S(0) = \frac{1}{8\pi} B_{ac}^2,$$

где ΔU — равновесная энергия сверхпроводящего состояния при абсолютном нуле на единицу объема образца. Например, из табл. 12.1 возьмем B_{ac} для алюминия, равное 105 Гс при

¹⁾ Это предположение удовлетворяется для сверхпроводников I рода. В сверхпроводниках II рода $H_c \ll H_{c2}$ и в сильных полях изменение в спиновом парамагнетизме электронов проводимости (гл. 15) приводит к значительному понижению энергии нормальной фазы по сравнению со сверхпроводящей фазой. В некоторых сверхпроводниках II рода верхнее критическое поле ограничивает этот эффект. Клогстон [28] предполагал, что $H_{c2}(\text{max}) = 18400 T_c$, где H_{c2} — в гауссах, а T_c — в °К (см. также работу Чандрасекара [29]).

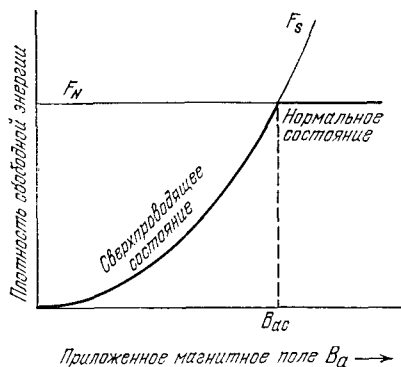


Рис. 12.18. Плотность свободной энергии F_N не зависит от напряженности приложенного поля B_a . При том значении температуры, для которого построен график, материал является сверхпроводящим в нулевом магнитном поле, т. е. $F_S(T, 0)$ меньше, чем $F_N(T, 0)$. Если материал находится в сверхпроводящем состоянии во внешнем магнитном поле, то эффект Мейснера увеличивает F_S на величину $B_a^2/8\pi$ (в единицах СГС), т. е.

$$F_S(T, B_a) = F_S(T, 0) + \frac{1}{8\pi} B_a^2.$$

При $B_a > B_{ac}$ плотность термодинамического потенциала меньше в нормальном состоянии, чем в сверхпроводящем, и устойчивым является нормальное состояние. Начало вертикальной оси соответствует $F_S(T, 0)$. Предполагается, что при $T = 0$ энергии U_S и U_N равны.

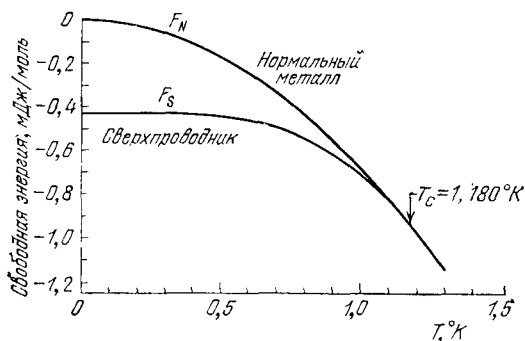


Рис. 12.19. Экспериментальные зависимости свободной энергии от температуры для алюминия в сверхпроводящем и нормальном состояниях. При температуре ниже температуры перехода $T_c = 1,180^\circ\text{K}$ свободная энергия меньше в сверхпроводящем состоянии. Кривые сливаются при температуре, равной T_c , так что переход является фазовым переходом II рода (скрытая теплота при переходе отсутствует). Кривая для F_S получена в нулевом магнитном поле, кривая для F_N — в поле, достаточном для перехода образца в нормальное состояние. Существенно, что F_N не зависит от напряженности магнитного поля. (N. E. Phillips.)

абсолютном нуле, и, подставляя в (12.10), получим:

$$(СГС) \Delta U = (105)^2/8\pi \approx 440 \text{ эрг/см}^3, \quad (12.11)$$

что находится в прекрасном согласии с результатами тепловых измерений, которые дают 430 эрг/см³.

При конечной температуре нормальной и сверхпроводящая фазы находятся в равновесии при равенстве свободных энергий $F = U - TS$. Свободные энергии двух фаз в зависимости от магнитного поля представлены на рис. 12.18. Экспериментальные зависимости свободной энергии двух фаз от температуры представлены на рис. 12.19. При приближении к критической температуре наклон кривых dF/dT становится одинаковым, так что скрытая теплота отсутствует.

Уравнение Лондонов. Мы объяснили эффект Мейснера, приняв магнитную восприимчивость сверхпроводника равной $\chi = -1/4\pi$ в системе СГС, или $\chi = -1$ в СИ. Это предположение является довольно грубым, так как не объясняет эффекты проникновения потока в тонких пленках. Нельзя ли модифицировать уравнения электродинамики (такие, как закон Ома) так, чтобы объяснить эффект Мейснера? При этом мы не хотим модифицировать сами уравнения Максвелла.

Электропроводность металла в нормальном состоянии описывается законом Ома:

$$\mathbf{j} = \sigma \mathbf{E}. \quad (12.12)$$

Нам нужно существенно модифицировать (12.12), чтобы описать и электропроводность, и эффект Мейснера в сверхпроводящем состоянии. Давайте *постулируем* некоторые положения и посмотрим, что получится. Предположим, что в сверхпроводящем состоянии плотность тока прямо пропорциональна векторному потенциалу \mathbf{A} локального магнитного поля. По причинам, которые станут ясными позже, выберем коэффициент пропорциональности равным $-c/4\pi\lambda_L^2$ (в системе СГС). Здесь c — скорость света, λ_L — константа, имеющая размерность длины. В СИ этот коэффициент равен $-1/\mu_0\lambda_L^2$. Вместо (12.12) имеем:

$$(СГС) \mathbf{j} = -\frac{c}{4\pi\lambda_L^2} \mathbf{A}, \quad (\text{СИ}) \mathbf{j} = -\frac{1}{\mu_0\lambda_L^2} \mathbf{A}. \quad (12.13)$$

Это — уравнение Лондонов [30]⁴⁾. Свойства векторного потен-

⁴⁾ Уравнение Лондонов (12.13) написано с векторным потенциалом, выбранным в калибровке Лондонов, т. е. принимается, что $\text{div } \mathbf{A} = 0$ и $\mathbf{A}_n = 0$ на любой внешней поверхности, через которую не подводится внешнего тока. Индекс n обозначает компоненту, нормальную к поверхности. Следовательно, при этой калибровке имеем $\text{div } \mathbf{j} = 0$, $\mathbf{j}_n = 0$; это есть истинные физические граничные условия. Уравнение в форме (12.13) применимо лишь для односвязных сверхпроводников; дополнительные члены могут появиться при рассмотрении диска или цилиндра, однако (12.14) остается справедливым независимо от геометрии образца.

циала приведены в Приложении I. Преобразуем (12.13), взяв rot от обеих частей:

$$\text{(СГС)} \quad \text{rot } \mathbf{j} = -\frac{c}{4\pi\lambda_L^2} \mathbf{B}, \quad (12.14)$$

$$\text{(СИ)} \quad \text{rot } \mathbf{j} = -\frac{1}{\mu_0\lambda_L^2} \mathbf{B}.$$

Сначала покажем, что из уравнения Лондонов следует эффект Мейснера. В статических условиях из уравнений Максвелла получим:

$$\text{(СГС)} \quad \text{rot } \mathbf{B} = \frac{4\pi}{c} \mathbf{j}, \quad \text{(СИ)} \quad \text{rot } \mathbf{B} = \mu_0 \mathbf{j}. \quad (12.15)$$

Беря rot от обеих частей, получим:

$$\text{(СГС)} \quad \text{rot rot } \mathbf{B} = -\nabla^2 \mathbf{B} = \frac{4\pi}{c} \text{rot } \mathbf{j}, \quad (12.16)$$

$$\text{(СИ)} \quad \text{rot rot } \mathbf{B} = -\nabla^2 \mathbf{B} = \mu_0 \text{rot } \mathbf{j},$$

что вместе с (12.14) для сверхпроводника дает:

$$\boxed{\nabla^2 \mathbf{B} = -\frac{1}{\lambda_L^2} \mathbf{B}}. \quad (12.17)$$

Это уравнение объясняет эффект Мейснера, так как оно не допускает постоянного в пространстве решения, т. е. *однородное магнитное поле не может существовать в сверхпроводнике*. Иными словами, $\mathbf{B}(\mathbf{r}) = \mathbf{B}_0 = \text{const}$ не является решением (12.17), если только \mathbf{B}_0 не равно тождественно нулю. Этот результат следует из того, что $\nabla^2 \mathbf{B}_0$ всегда равно нулю, а \mathbf{B}_0/λ_L^2 обращается в нуль, только когда \mathbf{B}_0 равно нулю.

В сверхпроводнике при движении внутрь от наружной поверхности поле убывает экспоненциально. Пусть полубесконечный сверхпроводник занимает полупространство $x > 0$, как это показано на рис. 12.20. Если $\mathbf{B}(0)$ — поле на поверхности раздела, то для поля внутри сверхпроводника решение (12.17)

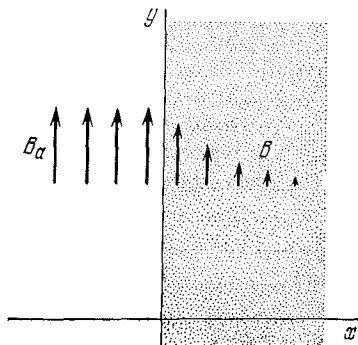


Рис. 12.20. Проникновение магнитного поля в полубесконечный сверхпроводник. Глубина проникновения λ определяется как расстояние, на котором величина поля падает в e раз. Обычно в чистом сверхпроводнике $\lambda \approx 500$ А.

имеет вид¹⁾

$$B(x) = B(0) \exp(-x/\lambda_L). \quad (12.18)$$

В этом примере предполагается, что магнитное поле параллельно границе раздела. Видно, что λ_L определяет глубину проникновения магнитного поля; λ_L известна как *лондоновская глубина проникновения*. Истинная глубина проникновения не определяется одной только λ_L , так как известно, что уравнение Лондонов является некоторым упрощением.

Для понимания физического смысла уравнения Лондонов и для оценки порядка величины λ_L проведем следующие простые рассуждения. Плотность тока запишем, как обычно, в виде

$$\mathbf{j} = nq\mathbf{v}, \quad (12.19)$$

где n — концентрация носителей с зарядом q . Магнитное поле описывается векторным потенциалом \mathbf{A} . Скорость \mathbf{v} в соответствии с (I.16) (стр. 745) связана с полным импульсом \mathbf{p} соотношением:

$$\text{(СГС)} \quad \mathbf{p} = m\mathbf{v} + \frac{q}{c} \mathbf{A}, \quad \mathbf{v} = \frac{1}{m} \left(\mathbf{p} - \frac{q}{c} \mathbf{A} \right). \quad (12.20)$$

Следовательно, (12.19) можно записать в виде

$$\text{(СГС)} \quad \mathbf{j} = \frac{nq}{m} \mathbf{p} - \frac{nq^2}{mc} \mathbf{A}. \quad (12.21)$$

(В системе СИ величина c заменяется на единицу.)

Если в сверхпроводящем состоянии $\mathbf{p} = 0$, то уравнение Лондонов получается из (12.21) в лондоновской калибровке для \mathbf{A} . Достижение квантовой теории сверхпроводимости заключается в том, что она объясняет, почему полный импульс равен нулю в сверхпроводящем состоянии, но не равен нулю в нормальном состоянии. При $\mathbf{p} = 0$ уравнение (12.21) примет вид:

$$\text{(СГС)} \quad \mathbf{j} = -\frac{nq^2}{mc} \mathbf{A}, \quad \text{(СИ)} \quad \mathbf{j} = -\frac{nq^2}{m} \mathbf{A}, \quad (12.22)$$

которое является уравнением Лондонов (12.13), в котором

$$\text{(СГС)} \quad \lambda_L^2 = \frac{mc^2}{4\pi nq^2}, \quad \text{(СИ)} \quad \lambda_L^2 = \frac{m}{\mu_0 nq^2}. \quad (12.23)$$

Если эффективными носителями являются пары электронов с зарядом $q = -2e$, то концентрация n в (12.23) есть половина

¹⁾ Это выражение и уравнение Лондонов не вполне корректны, так как не учитывается длина свободного пробега электронов и ограничения на пространственную локализацию, налагаемые принципом неопределенности. По этим соображениям в теорию вводится длина когерентности. Уравнение Лондонов, связывающее $\mathbf{j}(\mathbf{r})$ и $\mathbf{A}(\mathbf{r})$, не вполне точно для полей, быстро меняющихся в пространстве; величину $\mathbf{j}(\mathbf{r})$ должна определять некая форма локального среднего \mathbf{A} , взятого на длине когерентности.

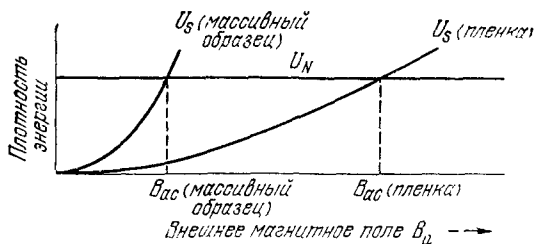


Рис. 12.21. Увеличение критического поля для тонкой пленки по сравнению с массивным сверхпроводником. В тонкой пленке происходит не полная экранировка магнитного поля, что, в свою очередь, приводит к более слабой зависимости свободной энергии от магнитного поля, чем в случае массивного образца. В данном магнитном поле состояние с наименьшей плотностью энергии является устойчивым.

концентрации электронов проводимости. В качестве m при этом выступает удвоенная масса электрона. Типичное экспериментальное значение глубины проникновения для металлов (см. работу Локка [31]) составляет 500 Å, что по порядку величины совпадает со значением, получаемым из (12.23).

Если поместить в магнитное поле тонкую пленку, то оно будет проникать в нее, оставаясь при этом достаточно однородным, если только ее толщина значительно меньше λ_L , т. е. эффект Мейснера в тонких пленках не полный. В этом случае наводимое поле значительно меньше B_a и эффект от B_a в плотности энергии сверхпроводящего состояния мал, так что формула (12.7) неприменима. Из нашего термодинамического рассмотрения (рис. 12.21) следует, что значения критического поля H_c для тонких пленок в параллельном магнитном поле должны быть чрезвычайно высокими, как это видно из рис. 12.33 (см. ниже).

Длина когерентности. Лондоновская глубина проникновения λ_L является фундаментальным параметром, характеризующим сверхпроводник. Другим и не менее важным независимым параметром является *длина когерентности* ξ . Длина когерентности представляет собой расстояние, на протяжении которого в магнитном поле, меняющемся в пространстве, ширина энергетической щели существенно не изменяется. Уравнение Лондонов является *локальным* уравнением, так как оно связывает плотность тока в точке \mathbf{r} с векторным потенциалом в той же точке. Поскольку $\mathbf{j}(\mathbf{r})$ есть произведение $\mathbf{A}(\mathbf{r})$ на постоянное число, то ток с необходимостью повторяет вариации векторного потенциала. Длина когерентности ξ определяет расстояние, на протяжении которого мы должны усреднять \mathbf{A} для получения \mathbf{j} . В действительности в теории вводятся две длины когерентности, но мы не будем в это вдаваться.

Любые пространственные изменения в состоянии электронной системы требуют избыточной кинетической энергии¹⁾. Разумно ограничить пространственные изменения $j(\mathbf{r})$ так, чтобы избыточная энергия была меньше равновесной энергии сверхпроводящего состояния. В предлагаемом ниже выводе выражения для длины когерентности при абсолютном нуле (основанном на соотношении неопределенности) мы будем исходить из сравнения волновой функции $\psi(x) = \exp(ikx)$ плоской волны с сильно модулированной волновой функцией:

$$\varphi(x) = 2^{-1/2} (e^{i(k+q)x} + e^{ikx}). \quad (12.24)$$

Плотность вероятности, связанная с плоской волной, одинакова во всем пространстве:

$$\psi^*\psi = e^{-ikx}e^{ikx} = 1, \quad (12.25)$$

тогда как для $\varphi^*\varphi$ имеем:

$$\begin{aligned} \varphi^*\varphi &= \frac{1}{2} (e^{-i(k+q)x} + e^{-ikx}) (e^{i(k+q)x} + e^{ikx}) = \\ &= \frac{1}{2} (2 + e^{iqx} + e^{-iqx}) = 1 + \cos qx, \end{aligned} \quad (12.26)$$

причем модуляция определяется волновым вектором q . Кинетическая энергия волны $\psi(x)$ есть

$$\epsilon = \frac{\hbar^2}{2m} k^2. \quad (12.27)$$

Кинетическая энергия модулированной плотности вероятности имеет большую величину; действительно,

$$\begin{aligned} \int dx \varphi^* \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \right) \varphi &= \frac{1}{2} \left(\frac{\hbar^2}{2m} \right) [(k+q)^2 + k^2] \approx \\ &\approx \frac{\hbar^2}{2m} k^2 + \frac{\hbar^2}{2m} kq, \end{aligned} \quad (12.28)$$

где мы пренебрегли q^2 , предполагая, что $q \ll k$.

Наличие модуляции приводит к увеличению энергии на $\hbar^2 kq/2m$. Если это увеличение превышает по величине ширину энергетической щели E_g , то сверхпроводимость разрушается. Критическая величина q_0 модулирующего волнового вектора определяется соотношением:

$$\frac{\hbar^2}{2m} k_F q_0 = E_g. \quad (12.29)$$

Определим собственную длину когерентности ξ_0 через критическое значение q_0 , а именно $\xi_0 = 2\pi/q_0$. Из (12.29) имеем:

$$\xi_0 = \frac{2\pi\hbar^2 k_F}{2mE_g} = \frac{\pi\hbar v_F}{E_g}, \quad (12.30)$$

¹⁾ Модуляция собственной функции увеличивает кинетическую энергию, так как модуляция увеличивает интеграл от $d^2\varphi/dx^2$.

Рассчитанные значения собственной длины когерентности ξ_0 и лондоновской глубины проникновения λ_L при абсолютном нуле

Металл	Собственная лондоновская длина когерентности ξ_0 , 10^{-6} см	Лондоновская глубина проникновения λ_L , 10^{-6} см	$\frac{\xi_0}{\lambda_L}$
Sn	23	3,4	6,2
Al	160	1,6	100
Pb	8,3	3,7	2,2
Cd	76	11,0	6,9
Nb	3,8	3,9	0,98

где v_F — скорость электронов на поверхности Ферми. Теория БКШ (см. книгу Киттеля [32]) дает похожий результат:

$$\xi_0 = \frac{2\hbar v_F}{\pi E_g}. \quad (12.31)$$

В табл. 12.5 приведены вычисленные по формуле (12.31) значения ξ_0 (R. Meservey, V. B. Schwartz).

Собственная длина когерентности ξ_0 характеризует чистый сверхпроводник. В материалах с примесями и сплавах длина когерентности меньше ξ_0 . Это можно понять качественно: в материалах с примесями собственные функции электронов испытывают возмущения. Для возмущенных волновых функций можно построить заданную локализованную вариацию плотности тока с меньшей энергией, чем для гладких волновых функций.

Длина когерентности впервые появилась в решениях двух фермонологических уравнений, известных как уравнения Гинзбурга — Ландау; эти уравнения также следуют из теории БКШ.

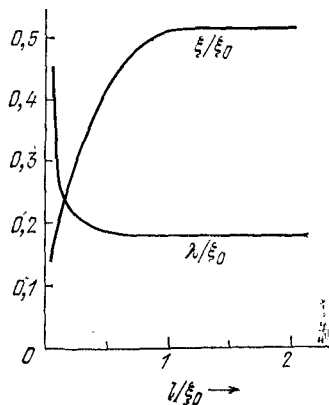


Рис. 12.22. Схематическая зависимость глубины проникновения λ и длины когерентности ξ от длины свободного пробега l электронов проводимости в нормальном состоянии в единицах ξ_0 . Кривые приведены для $\xi_0 = 10\lambda_L$. При малых значениях длины свободного пробега длина когерентности становится меньше, а глубина проникновения больше. Увеличение отношения λ/ξ характерно для сверхпроводников II рода.

Они описывают переходный слой между нормальной и сверхпроводящей фазами при их контакте. Было показано теоретически, что длина когерентности и истинная глубина проникновения зависят от длины свободного пробега электронов, измеренной в нормальном состоянии. Эта зависимость приведена на рис. 12.22.

Теория сверхпроводимости Бардина — Купера — Шриффера. Выше в простой форме было изложено то основное, что мы знаем о сверхпроводниках: интересные экспериментальные данные и феноменологические соотношения. Уже из этого описания можно усмотреть, что нет никакой нужды в каких-то отдельных теориях сверхпроводящих свойств для разных столбцов и строк периодической системы элементов, равно как для чистых металлов, с одной стороны, для сплавов — с другой, или, наконец, для сверхпроводников с различными кристаллическими структурами. Конечно, разные сверхпроводники обнаруживают количественное различие в деталях своих сверхпроводящих свойств, но очевидно также, что эти детали малосущественны при подходе с точки зрения уже существующей общей квантовой теории сверхпроводимости, которую мы будем сейчас обсуждать. Эта общая теория, как уже отмечалось выше, была создана в 1957 г. Бардином, Купером и Шриффером [4].

Результаты теории БКШ заключаются в следующем:

1) Притяжение¹⁾ электронов может привести к тому, что основное состояние всей электронной системы отделяется от возбужденных состояний энергетической щелью. Критическое поле, тепловые свойства²⁾ и большинство электромагнитных свойств зависят от наличия энергетической щели. Расчеты, которые приводят к понятию энергетической щели и к частному случаю основного состояния, даваемому теорией БКШ, приведены в Приложении Л. В специальных условиях сверхпроводимость может иметь место и без энергетической щели.

2. Взаимодействие электрон — решетка — электрон представляет собой притяжение и ведет к появлению энергетической щели такой ширины, что ее можно обнаружить экспериментально. Такое не прямое взаимодействие грубо можно описать следующим образом: электрон взаимодействует с решеткой и деформирует ее, для второго электрона решетка уже деформирована, и он движется так, чтобы использовать эту деформацию для понижения своей энергии. Таким образом, второй электрон взаимодействует с первым через посредство решеточной деформации или через фононное поле. Это взаимодействие динамиче-

¹⁾ Строго говоря, полное взаимодействие не сводится только к притяжению. Однако в сверхпроводящем состоянии отталкивание электронов меньше, чем в нормальном.

²⁾ Наблюдаемые отношения $E_g(0)/k_B T_c$, приведенные в табл. 12.3, близки к предсказанным теорией БКШ. Характер фазового перехода из нормального состояния в сверхпроводящее описывается точно.

ское, и массы атомов входят в теорию взаимодействия естественным путем, обуславливая изотопический эффект.

3. Глубина проникновения и длина когерентности появляются как естественные следствия теории основного состояния теории БКШ. Уравнение Лондонов (12.13) получено для магнитных полей, медленно меняющихся в пространстве. Таким образом, основной эффект сверхпроводимости — эффект Мейснера — получается естественным путем¹⁾.

4. Обнаружено, что критерий для наличия сверхпроводимости и для существования конечной температуры перехода элемента или сплава включает в себя плотность электронных состояний на уровне Ферми $\mathcal{D}(\epsilon_F)$ и потенциал электрон-решеточного взаимодействия U , который может быть оценен из электрического сопротивления. Для $U\mathcal{D}(\epsilon_F) \ll 1$ теория БКШ дает:

$$T_c = 1,14 \theta \exp \left[- \frac{1}{U\mathcal{D}(\epsilon_F)} \right], \quad (12.32)$$

где θ — температура Дебая. В этом соотношении предполагается, что U соответствует притяжению (здесь $U > 0$); в противном случае основное состояние не является сверхпроводящим. Экспериментальные данные удовлетворяют результату для T_c по крайней мере качественно.

Здесь заложен интересный парадокс: чем выше сопротивление при комнатной температуре, тем более вероятно, что металл будет сверхпроводником, когда его охладят²⁾. Однако это имеет место, только если мы рассматриваем металлы со сравнимыми концентрациями электронов проводимости.

Другое простое заключение состоит в том, что элементы с четным числом валентных электронов на один атом имеют меньшую вероятность оказаться сверхпроводниками, чем элементы с нечетным числом валентных электронов; это по сути другая формулировка утверждения о том, что для заполнения зоны Бриллюэна четное число валентных электронов предпочтительнее, так что значение функции плотности состояний при $\epsilon = \epsilon_F$, т. е. $\mathcal{D}(\epsilon_F)$, будет малым.

5. Магнитный поток в сверхпроводящем кольце квантуется и эффективный заряд носителя тока равен $2e$ (а не e). Основное состояние составлено из пар одноэлектронных состояний, а естественная трактовка факта квантования магнитного потока³⁾,

¹⁾ Значение глубины проникновения не превышает даваемого формулой (12.23); качественное рассмотрение приводит к тому же результату.

²⁾ Причина проста: электросопротивление при комнатной температуре является мерой электрон-фононного взаимодействия. В формуле для T_c по теории БКШ мы должны в качестве $\mathcal{D}(\epsilon_F)$ брать значение функции плотности состояний для электронов с одинаковым направлением спина.

³⁾ Первые эксперименты, в которых было обнаружено квантование магнитного потока, описаны в работах [33, 34]. Простое изложение теории квантования потока дано в Приложении J; см. также Приложение K.

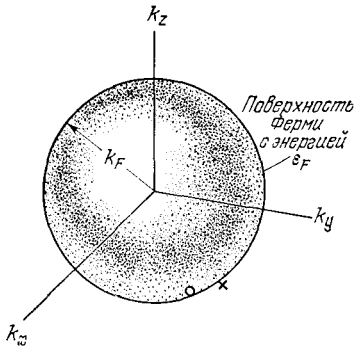


Рис. 12.23. Основное состояние не взаимодействующего ферми-газа; все одночастичные состояния с $k \leq k_F$ заняты; при $k > k_F$ все состояния свободны. Возбужденное состояние с произвольно малой энергией можно образовать путем перемещения электрона из точки O внутри сферы Ферми около поверхности в точку X сразу над поверхностью Ферми.

исходя из того, что заряды носителей тока равны $2e$, является прямым следствием теории.

Основное состояние в теории БКШ. В гл. 7 мы видели, что основное состояние ферми-газа не взаимодействующих электронов отвечает заполненной сфере Ферми (рис. 12.23). Это состояние, которые мы называем ферми-состоянием, допускает произвольные малые возбуждения; мы можем образовать возбужденное состояние, беря электрон с поверхности Ферми и перенося его на какой-либо уровень, расположенный непосредственно над поверхностью Ферми. Теория БКШ показывает, что при соответствующем притягивающем взаимодействии между электронами основное состояние отделяется от наинизшего возбужденного состояния конечным энергетическим интервалом (щелью) E_g .

Возможная графическая интерпретация образования основного состояния БКШ представлена на рис. 12.24. В основном состоянии сверхпроводника (отличном от ферми-состояния, см. рис. 12.24, б) занятые энергетические уровни одноэлектронных состояний имеют как выше, так и ниже энергии Ферми ϵ_F . На

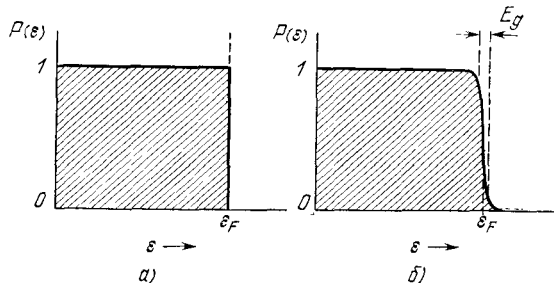


Рис. 12.24. а) Вероятность P того, что в основном состоянии не взаимодействующего ферми-газа одноэлектронное состояние с энергией ϵ занято. б) Основное состояние в теории БКШ отличается от ферми-состояния в области шириной порядка E_g около поверхности Ферми. (Обе кривые соответствуют абсолютному нулю.)

первый взгляд кажется, что основное состояние системы по теории БКШ имеет большую энергию, чем ферми-состояние. Из сравнения зависимостей a и b на рис. 12.24 видно, что кинетическая энергия состояния БКШ действительно выше, чем ферми-состояния. Однако вклад потенциальной энергии притяжения в состоянии БКШ (не показанный на рис. 12.24, б) таков, что полная энергия этого состояния меньше энергии ферми-состояния ϵ_F . Одночастичные состояния или пары состояний, энергии которых расположены выше энергии ϵ_F , включаются в основное состояние БКШ, так как ширина энергетической щели пропорциональна числу состояний, участвующих в образовании состояний БКШ. (Это подробнее поясняется в Приложении L.)

Если основное состояние БКШ для многоэлектронной системы описывается с точки зрения заполнения одночастичных состояний, то эти состояния вблизи поверхности Ферми заполняются аналогично распределению Ферми — Дирака для некоторой конечной температуры. Главной особенностью основного состояния БКШ является то, что одночастичные состояния заполняются попарно: если состояние с волновым вектором \mathbf{k} и спином, направленным вверх, занято, то состояние с волновым вектором $-\mathbf{k}$ и спином, направленным вниз, также занято. Если состояние $\mathbf{k}_{1\uparrow}$ свободно, то состояние $-\mathbf{k}_{1\downarrow}$ тоже свободно.

Незатухающие токи. Факт устойчивости незатухающих токов в сверхпроводнике можно объяснить многими способами¹⁾. Одна из трактовок, наиболее простых для понимания, принадлежит Ландау, который исходил из спектра элементарных

¹⁾ Положение в этом вопросе очень хорошо сформулировал Г. Рикейзен [35]: «Бесконечная проводимость сверхпроводников является их самым трудным для понимания свойством. Как получается, что механизмы рассеяния, примеси, фононы и т. д., столь эффективно уменьшающие ток в нормальном металле, становятся бессильными, когда металл становится сверхпроводником? Мы можем быть уверены, что никогда не покажем теоретически, что сверхпроводники обладают бесконечной проводимостью. Мы не можем сказать, что нет никакого механизма, уменьшающего ток, так как всегда имеется возможность, что мы не учли какой-либо слабый механизм рассеяния. По-видимому, верным является то, что мы не можем показать, что сопротивление меньше экспериментального максимума 10^{-20} Ом·см, ибо это означает, что мы перебрали и изучили все механизмы рассеяния, относительный вклад которых порядка 10^{-11} вклада от рассеяния на фононах в нормальных металлах. Самое большее, на что мы можем надеяться, это установить, что большая часть механизмов рассеяния, которые ограничивают проводимость в нормальном состоянии, не оказывают на нее влияния (по крайней мере в некотором приближении) в сверхпроводящем состоянии...»

«Кроме того, мы никогда не сможем экспериментально показать, что проводимость бесконечна. Фактически максимум сопротивления, который мы приводили, получен из наблюдений за током в кольце. Верхний предел для его значения в односвязных сверхпроводниках значительно меньше...»

«Теоретически проводимость колец отличается от проводимости проволок. В проволоках для объяснения отсутствия сопротивления мы пользуемся только неэффективностью рассеяния. В кольцах мы имеем дело еще и с квантованием потока...».

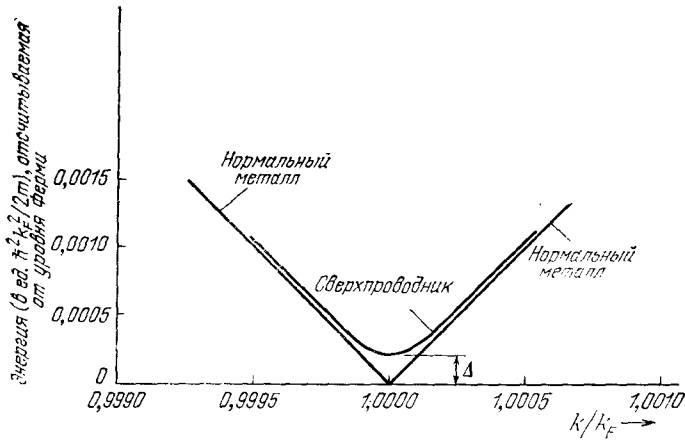


Рис. 12.25. Энергия возбуждения квазичастиц в нормальном и сверхпроводящем состояниях как функция волнового вектора. Нулевая энергия соответствует основному состоянию ферми-газа. Добавление электрона в систему, находящуюся в нормальном состоянии, приводит к возникновению возбуждения с $k > k_F$, для которого энергия

$$\epsilon_k = \frac{\hbar^2}{2m} (k^2 - k_F^2) \approx \frac{\hbar^2}{m} k_F (k - k_F)$$

для $k - k_F \ll k_F$. Электрон, удаленный из системы, находящейся в нормальном состоянии, образует возбуждение типа дырки с $k < k_F$ и энергией

$$\epsilon_k = \frac{\hbar^2}{2m} (k_F^2 - k^2) = \frac{\hbar^2}{m} k_F (k_F - k).$$

Энергия возбуждения квазичастиц в сверхпроводящем состоянии имеет вид $\epsilon_k = (\epsilon_k^2 + \Delta^2)^{1/2}$, где Δ — параметр энергетической щели. Кривые построены для значения $\Delta = 0,0002\epsilon_F$.

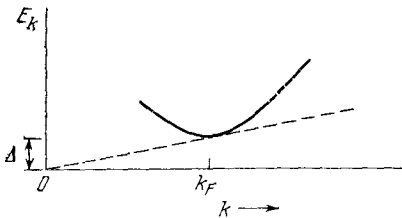


Рис. 12.26. Спектр элементарных возбуждений в сверхпроводнике. По вертикальной оси отложена энергия над основным состоянием одной из пары возбужденных частиц. По горизонтальной оси отложена величина волнового вектора. Пунктирная прямая имеет наклон, равный $\hbar v_c$, где v_c — критическая скорость.

возбуждений, приведенного на рис. 12.25 и 12.26, однако она не применима для бесщелевых сверхпроводников¹⁾. Рассмотрим кристаллическую решетку с общей массой M , имеющую какой-либо дефект — фотон или примесный атом. Ток в сверхпроводящем состоянии можно рассматривать как коллективное движение электронного газа относительно решетки. Пусть решетка движется со скоростью v относительно электронного газа.

¹⁾ Бесщелевая сверхпроводимость может возникать из-за наличия магнитных примесей; см. статью Хансена [36] и обзор Маки [37].

«Трение» возникнет и будет уменьшать эту скорость только в том случае, если такое относительное движение приведет к появлению возбуждений в электронном газе. При столкновении, в результате которого возникает возбужденное состояние с энергией E_k и импульсом $\hbar k$, из законов сохранения энергии и импульса будем иметь:

$$\frac{1}{2} Mv^2 = \frac{1}{2} Mv'^2 + E_k, \quad Mv = Mv' + \hbar k. \quad (12.33)$$

Из этих двух соотношений получим:

$$0 = -\hbar k \cdot v + \frac{\hbar^2 k^2}{2M} + E_k. \quad (12.34)$$

При $M \rightarrow \infty$ мы можем пренебречь членом $1/M$. Наименьшее значение скорости v , для которого удовлетворяется условие $E_k = \hbar k \cdot v$, есть *критическая скорость*

$$v_c = \text{минимальное значение } (E_k/\hbar k). \quad (12.35)$$

Если есть энергетическая щель, то $E_k > 0$, следовательно $v_c > 0$. Таким образом, сверхпроводящие токи могут течь со скоростями, меньшими v_c , без потерь энергии на возбуждение перехода электронов из сверхпроводящего состояния в нормальное. Значения плотности критического тока достаточно высоки (см. задачу 12.2). В основном аналогичное доказательство справедливо и для возбуждения пары электронов.

Одночастичное туннелирование. Рассмотрим два металла A и B , разделенные слоем C изолятора, как показано на рис. 12.27. Обычно изолятор является барьером для потока электронов проводимости, переходящих из одного металла в другой. Если слой C достаточно тонкий (менее 10—20 Å), то имеется значительная вероятность того, что электрон, достигший слоя изолятора (встретив барьер), все же перейдет из одного металла в другой: это называется *туннелированием*. Представление о том, что частицы могут туннелировать через потенциальный барьер, появилось вместе с квантовой механикой. Во многих экспериментах изолирующий слой представляет собой слой окисла, образованный на одной из двух напыленных металлических пленок (см. рис. 12.28).

Если оба металла находятся в нормальном состоянии, то соотношение между током и напряжением (при малых

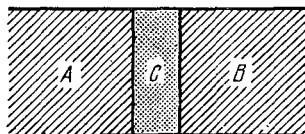


Рис. 12.27. Два металла A и B , разделенные тонким слоем изолятора C .

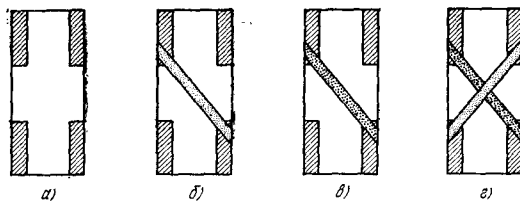


Рис. 12.28. Приготовление «сэндвича». а) Стеклоянная подложка с индиевыми контактами. б) Алюминиевая полоска шириной 1 мм и толщиной от 1000 до 3000 Å наносится поперек контактов. в) Окисление алюминиевой полоски с образованием слоя Al_2O_3 толщиной 10—20 Å. г) Тонкая пленка Sn наносится поперек алюминиевой пленки, образуя «сэндвич» $Al/Al_2O_3/Sn$. Подводящие провода соединяются с индиевыми контактами; два контакта используются для измерения тока и два — для измерения напряжения. Критические температуры для Sn и Al составляют 3,7 и 1,2°K соответственно; между этими двумя температурами полоска Sn является сверхпроводящей, а полоска Al находится в нормальном состоянии. Слой Al_2O_3 — изолятор. (По Живеру и Мегерле.)

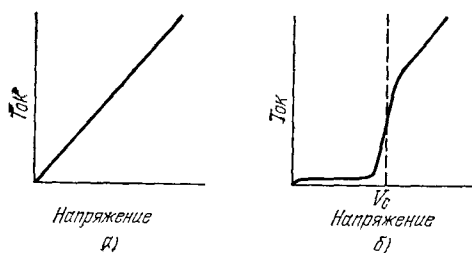


Рис. 12.29. а) Линейная вольт-амперная характеристика для контакта нормальных металлов, разделенных слоем окиси. б) Зависимость тока от напряжения в том случае, когда один из металлов находится в нормальном состоянии, а другой — в сверхпроводящем.

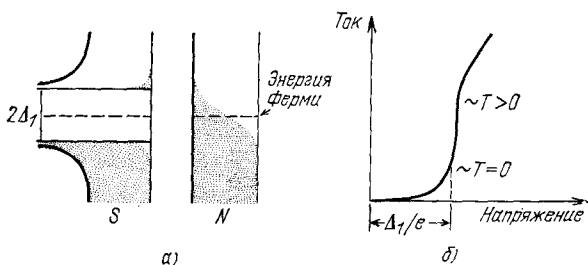


Рис. 12.30. Плотность состояний и вольт-амперная характеристика туннельного перехода. а) Энергия отложена по вертикали, а плотность состояний — по горизонтали. Один металл находится в нормальном состоянии, другой — в сверхпроводящем. б) Зависимость тока I от напряжения V . Пунктир указывает на ожидаемый скачок при $T = 0$. (По Живеру и Мегерле.)

напряжениях) представляет собой закон Ома¹⁾, т. е. плотность тока прямо пропорциональна приложенному напряжению (рис. 12.29, а).

Живер [40] обнаружил, что если один из металлов становится сверхпроводящим, то вольт-амперная характеристика превращается из прямой линии (рис. 12.29, а) в кривую, представленную на рис. 12.29, б. Рис. 12.30, а подчеркивает разницу между плотностями электронных состояний в сверхпроводнике и нормальном металле. В сверхпроводнике имеется энергетическая щель, середина которой совпадает с уровнем Ферми. При абсолютном нуле тока нет до тех пор, пока напряжение не станет равным $V = E_g/2e = \Delta/e$. Энергия, равная ширине щели E_g , соответствует распаду электронной пары в сверхпроводящем состоянии и образованию двух электронов или электрона и дырки в нормальном состоянии. Ток появляется тогда, когда $eV = \Delta$. При отличных от нуля температурах появляется слабый ток даже при низких напряжениях благодаря электронам в сверхпроводнике, которые перебрасываются через щель за счет теплового возбуждения.

На рис. 12.25 приведена другая интерпретация напряжения, необходимого для туннелирования. Одна кривая представляет собой энергию возбуждения, сообщаемую электрону или дырке, отсчитываемую от уровня Ферми, принятому за нулевой уровень; другая — энергии возбуждения квазичастиц в сверхпроводнике относительно того же уровня Ферми. Пороговое напряжение, при котором электрон переходит из нормального металла в сверхпроводник, определяется из соотношения $eV = \Delta$.

Изучение сверхпроводников путем одноэлектронного туннелирования оказалось очень плодотворным. Результаты находятся в хорошем согласии с теорией БКШ. В Приложении К обсуждаются замечательные эффекты, возникающие при туннелировании пары сверхпроводящих электронов, известные как джозефсоновское туннелирование (эффекты Джозефсона).

Сверхпроводники второго рода. У сверхпроводников I и II рода основной механизм сверхпроводимости одинаков и представляет собой взаимодействие типа электрон — фонон — электрон. Сверхпроводники I и II рода имеют подобные тепловые свойства при переходе из сверхпроводящего состояния в нормальное и обратно в нулевом магнитном поле. Однако эффект Мейснера в сверхпроводниках I и II рода (см. рис. 12.6) совершенно различен. Чистый сверхпроводник I рода выталкивает магнитное поле вплоть до момента скачкообразного и полного разрушения сверхпроводящего состояния, и лишь после этого поле полностью проникает в образец. Чистый сверхпроводник II рода полностью выталкивает магнитное поле только при

¹⁾ См., например, работы Живера и Мегерле [38] и Бардина [39].

относительно слабых полях, до значения поля H_{c1} . Выше H_{c1} поле частично проникает (рис. 12.6б), но образец остается электрически сверхпроводящим. При увеличении напряженности поля, иногда до 100 кГс и выше, поле проникает в весь объем образца и сверхпроводимость исчезает, именно это поле обозначают через H_{c2} . (Внешний поверхностный слой образца может остаться сверхпроводящим вплоть до еще более сильного поля H_{c3} .)

Существенное различие между физическими особенностями сверхпроводников I и II рода связано с длиной свободного пробега электронов проводимости в нормальном состоянии при низких температурах. Если длина когерентности больше, чем глубина проникновения, то сверхпроводник будет принадлежать к I роду. Большинство чистых металлов является сверхпроводниками I рода. Но если длина свободного пробега мала, длина когерентности мала, а глубина проникновения велика (рис. 12.22), то мы будем иметь дело со сверхпроводником II рода.

Иногда путем добавки небольшого количества легирующего элемента можно превратить металл из сверхпроводника I рода в сверхпроводник II рода. Например (см. рис. 12.6в), добавление двух весовых процентов индия в свинец превращает свинец из сверхпроводника I рода в сверхпроводник II рода, хотя температура перехода меняется при этом совсем незначительно. При этом превращении нет оснований ожидать ни изменения ширины энергетической щели, ни скачка теплоемкости при температуре перехода. Такое количество легирующего элемента не изменяет коренным образом электронную структуру свинца как сверхпроводника, но его поведение в магнитном поле радикально меняется. Теория сверхпроводников II рода была разработана Гинзбургом, Ландау, Абрикосовым и Горьковым. Позднее Кунцлер с сотрудниками обнаружил, что проволока из Nb_3Sn может пропускать значительный сверхпроводящий ток в полях, достигающих 100 кГс.

Рассмотрим границу раздела между областями сверхпроводящего и нормального состояний в металлическом образце. С границей раздела связана дополнительная энергия. Имеется множество примеров того, что эта *поверхностная энергия* может быть как положительной, так и отрицательной. С увеличением магнитного поля поверхностная энергия уменьшается. Сверхпроводник является сверхпроводником I рода, если поверхностная энергия всегда положительна, и сверхпроводником II рода, если поверхностная энергия при увеличении магнитного поля становится отрицательной.

Для случая, представленного на рис. 12.6б, поверхностная энергия отрицательна для полей выше H_{c1} .

Знак поверхностной энергии определяет критические поля, хотя и мало связан с критической температурой. Ниже показано, что знак поверхностной энергии зависит от отношения

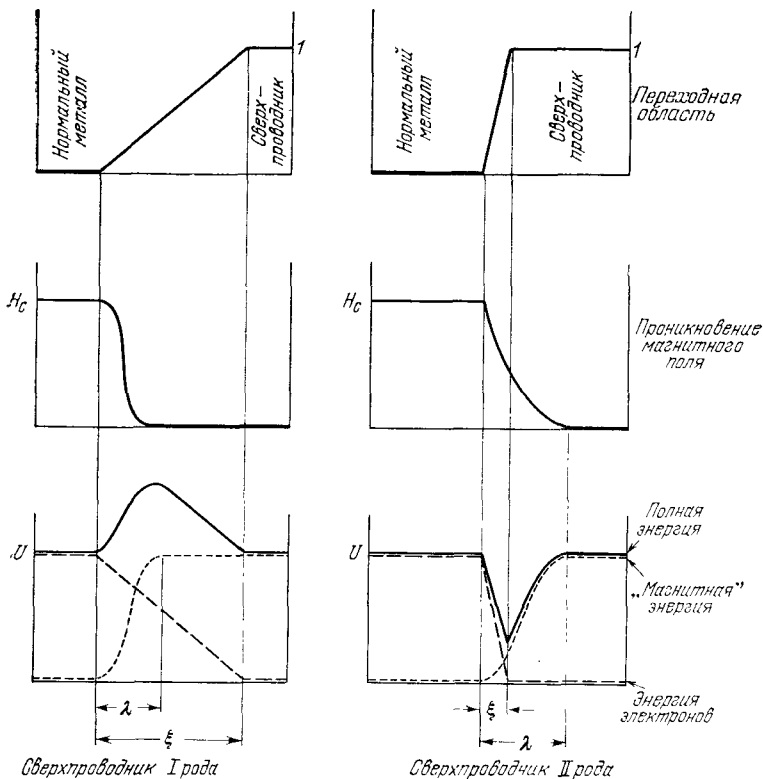


Рис. 12.31. Соотношения между энергиями на границе нормальной и сверхпроводящей фаз в сверхпроводниках I и II рода. Обратите внимание на увеличение полной энергии на границе в сверхпроводниках I рода и уменьшение энергии на границе в сверхпроводниках II рода; таким образом, поверхностная энергия положительна в сверхпроводниках I рода и отрицательна в сверхпроводниках II рода. (J. L. Olsen, E. Fischer.)

глубины проникновения λ к длине когерентности ξ (см. рис. 12.31). Результаты обычно представляют, используя параметр Гинзбурга — Ландау:

$$\kappa = \frac{\lambda}{\xi \sqrt{2}}.$$

В сверхпроводниках I рода $\kappa < 1/\sqrt{2}$, в сверхпроводниках II рода $\kappa > 1/\sqrt{2}$. Иначе говоря, сверхпроводник II рода ведет себя так, что глубина проникновения поля больше длины когерентности. Фактор $\sqrt{2}$ имеет чисто историческое происхождение.

Вывод об отрицательной поверхностной энергии потребовал для понимания значительное время. Полная энергия тем меньше, чем большее число поверхностей раздела имеется в образце

(разумеется, до тех пор, пока эти поверхности не начинают соприкасаться). Нормальные области представляют собой нити, окруженные сверхпроводящей фазой, в которой текут вихревые токи; эти нити образуют достаточно регулярную решетку. Это состояние сверхпроводника называется *вихревым состоянием*¹⁾. Оно не имеет ничего общего с промежуточным состоянием, существующим в образцах конечных размеров.

Нетрудно представить себе структуру сверхпроводника I рода при сосуществовании сверхпроводящего и нормального состояний. Слои одного состояния чередуются со слоями другого. Так как поверхностная энергия положительна, то энергия электронов уменьшалась бы при удалении поверхностей раздела. Однако в ограниченных объемах, например в сфере, магнитная энергия системы больше, когда весь образец становится сверхпроводящим, т. е. когда поверхности раздела исчезают. Существует область напряженностей полей, где энергия меньше при наличии поверхностей раздела, чем без них. Это могло бы ввести нас в заблуждение при анализе явления, но экспериментально и теоретически показано, что чисто сверхпроводящее состояние в материалах I рода существует при полях, меньших $\frac{2}{3}H_c$, нормальное состояние — при полях, больших H_c , и слои двух состояний сосуществуют в *промежуточном состоянии*, когда напряженность приложенного поля лежит в интервале между $\frac{2}{3}H_c$ и H_c . Понятие промежуточного состояния применимо только для сверхпроводников с положительной поверхностной энергией; более подробно это обсуждалось во втором издании настоящей книги. (См. Киттель, Введение в физику твердого тела, М., 1962, стр. 523—526. — Прим. перев.) Ситуация здесь аналогична ситуации с ферромагнитными доменами (см. гл. 16).

Энергия массивного сверхпроводника в магнитном поле увеличивается при условии, что поле не проникает в образец. Проникновение поля в пленки рассматривается в конце главы в задачах 12.1 и 12.4. Поле, направленное параллельно поверхности очень тонкой пленки, проникает в нее, оставаясь практически однородным (рис. 12.32, а); при этом энергия сверхпроводящей пленки будет слабо возрастать с увеличением магнитного поля, что приводит к увеличению напряженности поля, необходимого для разрушения сверхпроводимости (рис. 12.21 и 12.33). В сверхпроводящей тонкой пленке величина кажущейся магнитной восприимчивости может быть намного меньше, чем $1/4\pi$ (или 1 в СИ), так как выталкивается только часть потока, но при этом пленка имеет обычную величину энергетической щели и не обладает сопротивлением. В пленках устойчивая сверхпроводимость наблюдается в полях, напряженность которых более чем в 100 раз превышает критическое поле H_c для массивного сверхпроводника того же материала. Тонкие пленки не относят к сверхпроводникам II рода, но их поведение показывает, что сверхпроводимость при наличии соответствующих условий может существовать и в высоких магнитных полях.

Вихревое состояние. При изучении тонких пленок возникает важный вопрос: существует ли в однородном массивном сверхпроводнике, находящемся в магнитном поле, устойчивая

¹⁾ Оно называется также фазой Шубникова. — Прим. перев.

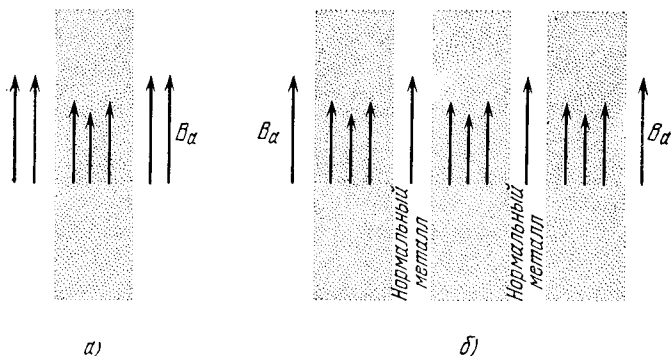


Рис. 12.32. а) Проникновение магнитного поля в тонкую пленку толщиной λ . Длина стрелок характеризует напряженность магнитного поля. б) Магнитное поле проникает в однородный массивный образец, находящийся в смешанном или вихревом состоянии, которое представляет собой чередующиеся слои металла в нормальном и сверхпроводящем состояниях. Толщина сверхпроводящих слоев сравнима с λ . Для удобства показана слоистая структура; реальная структура смешанного состояния представляет собой нити в нормальном состоянии, окруженные материалом в сверхпроводящем состоянии. Области N (Normal) в вихревом состоянии не являются чисто нормальными, им можно приписать небольшую величину Δ (см. рис. 12.38).

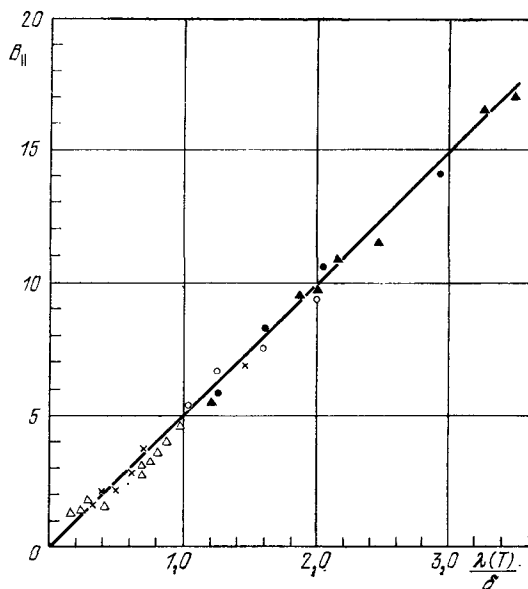


Рис. 12.33. Значения критического поля, параллельного поверхности тонкой пленки олова, в единицах критического поля для массивного образца. Представлены результаты для различных пленок толщиной от 850 Å до 4500 Å. Для каждой пленки глубина проникновения изменяется с изменением температуры. По горизонтали отложено отношение глубины проникновения λ к толщине пленки δ . (По Б. К. Севастьянову [41].)

конфигурация нормальных областей в форме тонких нитей (или слоев), окруженных сверхпроводящей фазой? В таком смешанном состоянии внешнее магнитное поле будет пронизывать тонкие нормальные области, оставаясь однородным, проникая при этом и в окружающий сверхпроводящий материал, как это показано на рис. 12.32, б. Понятие «вихревое состояние» используют для описания ситуации, когда в массивном образце текут вихревые сверхпроводящие токи (см. ниже рис. 12.37). Нормальные и сверхпроводящие области в вихревом состоянии не отличаются ни химически, ни кристаллографически. Вихревое состояние устойчиво потому, что проникновение приложенного поля делает поверхностную энергию отрицательной. *Сверхпроводник II рода характеризуется тем, что в определенном интервале полей (между H_{c1} и H_{c2}) в нем существует вихревое состояние.*

Оценка H_{c1} . В сверхпроводниках II рода вихревое состояние начинает формироваться в поле H_{c1} . Величина H_{c1} меньше, чем термодинамическое критическое поле, определяемое из равенства $H_c^2/8\pi$ разности свободной энергии в нормальном и сверхпроводящем состояниях в нулевом магнитном поле. Эта разность определяется калориметрическими измерениями, так как теперь скачка магнитных свойств при H_c нет (см. рис. 12.66).

Для оценки H_{c1} рассмотрим устойчивое вихревое состояние при абсолютном нуле, когда длина когерентности меньше глубины проникновения, $\xi < \lambda$. Оценим энергию флюксоида (нити нормального металла в вихревом состоянии) при среднем поле в нити B_a . Остов флюксоида находится в нормальном состоянии и имеет радиус порядка длины когерентности; толщина границы между нормальной и сверхпроводящей фазами также порядка длины когерентности. Для энергии нормального остова f_{core} , которую определим как произведение равновесной энергии на площадь сечения остова, имеем (на единицу длины):

$$(СГС) \quad f_{\text{core}} \approx \frac{1}{8\pi} H_c^2 \cdot \pi \xi^2. \quad (12.36)$$

Однако эта энергия уменьшается из-за проникновения внешнего поля в сверхпроводящий материал, окружающий остов (рис. 12.34), на величину

$$f_{\text{mag}} \approx -\frac{1}{8\pi} B_a^2 \cdot \pi \lambda^2. \quad (12.37)$$

Таким образом, для одного флюксоида, объединяя вклады (12.36) и (12.37), получим:

$$(СГС) \quad f = f_{\text{core}} + f_{\text{mag}} \approx \frac{1}{8} (H_c^2 \xi^2 - B_a^2 \lambda^2). \quad (12.38)$$

Остов устойчив при $f < 0$, причем утверждение относительно знака f эквивалентно утверждению о знаке поверхностной энергии. Критическое поле H_{c1} , при котором флюксонид становится

устойчивым, определяется из равенства $f = 0$ при замене B_a на H_{c1} :

$$\frac{H_{1c}}{H_c} \approx \frac{\xi}{\lambda}. \quad (12.39)$$

Это поле отделяет область полей, при которых поверхностная энергия положительна ($B_a < H_{c1}$), от области, где поверхностная энергия отрицательна ($B_a > H_{c1}$). Эти энергетические соотношения показаны на рис. 12.35. Более точное определение H_{c1} было проведено Абрикосовым [42].

Вблизи верхнего критического поля флюксоиды плотно упакованы и внешнее поле заполняет почти весь образец, оставляя лишь небольшие участки между флюксоидами. Разрушение сверхпроводимости массивных образцов начинается с поля, равного верхнему критическому. Вычисление величины верхнего критического поля H_{c2} дает:

$$(H_{c1}H_{c2})^{1/2} \approx H_c, \quad (12.40)$$

т. е. среднее геометрическое верхнего и нижнего критических полей равно термодинамическому критическому полю.

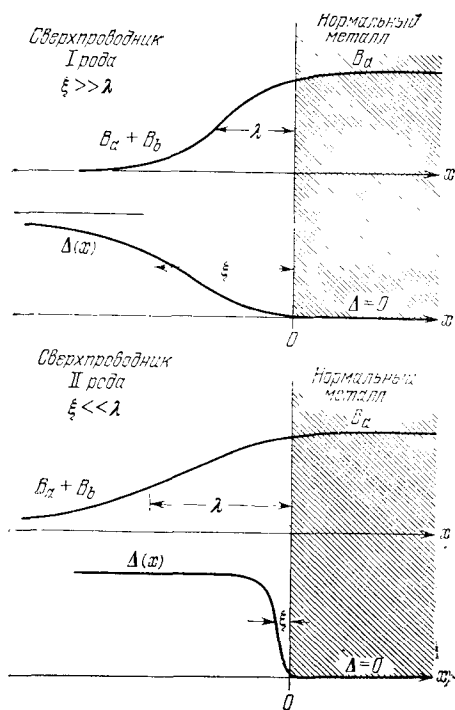


Рис. 12.34. Зависимость магнитного поля и параметра энергетической щели $\Delta(x)$ вблизи поверхности раздела нормальной и сверхпроводящей областей для сверхпроводников I и II рода.

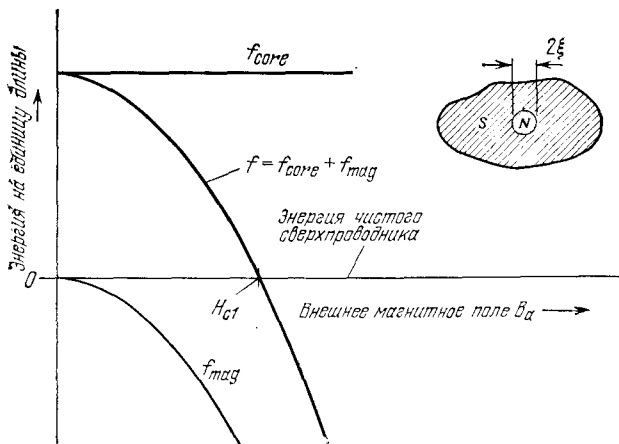


Рис. 12.35. Определение нижнего критического поля H_{c1} для образования вихревого состояния. f — энергия на единицу длины радиуса ξ , находящейся в нормальном состоянии (N) и окруженной сверхпроводящей фазой (S), как функция приложенного магнитного поля B_a ; f — сумма f_{core} и f_{mag} . Кривые построены для $\lambda = 3\xi$. Начало отсчета соответствует энергии образца в чисто сверхпроводящем состоянии. Вихревое состояние устойчиво, когда $B_a > H_{c1}$ и f отрицательна.

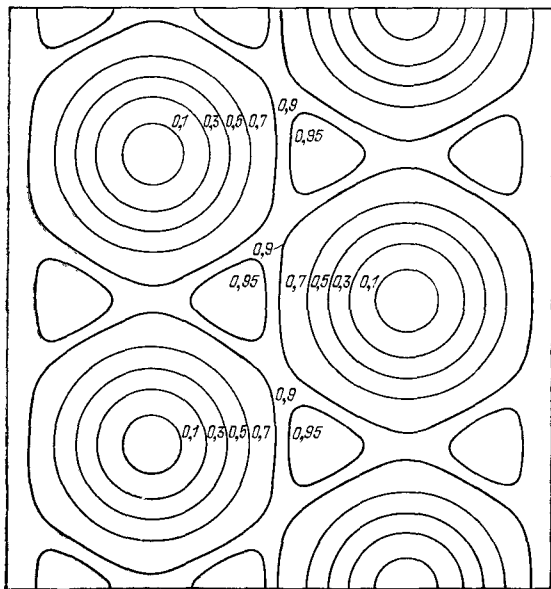


Рис. 12.36. Контурная диаграмма локальных пространственных вариаций ширины энергетической щели в сверхпроводнике II рода при поле, несколько меньшем верхнего критического поля H_{c2} . (Из работы Клейнера и др. [43].) В центре каждого флюксоида ширина энергетической щели равна нулю. Подобный вид треугольной решетки был обнаружен экспериментально.

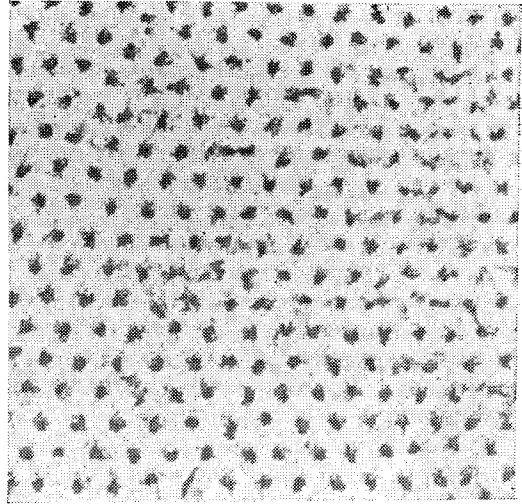


Рис. 12.37. Треугольная решетка вихревых нитей на торце сверхпроводящего цилиндра. Выход нитей (темные пятна) отмечен магнитным порошком. Фотография сделана с помощью электронного микроскопа с увеличением 8300. (Фотография Эсмана и Трейбле.)

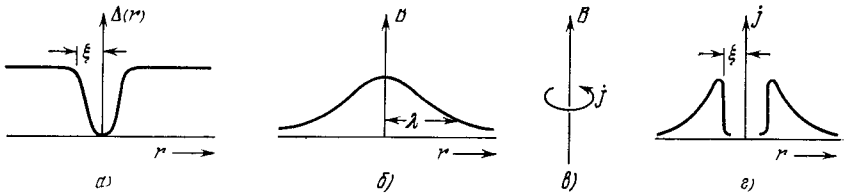


Рис. 12.38. В смешанном состоянии флюксонид существует благодаря вихревому сверхпроводящему току. Остов нити магнитного потока, имеющий размеры $\approx \xi$, находится в нормальном состоянии и заключает в себе почти весь поток, однако поле проникает в сверхпроводящую область на расстояние $\approx \lambda$; j — плотность тока, $\Delta(r)$ — параметр энергетической щели. Каждая нить магнитного потока содержит один квант потока $hc/2e = 2 \cdot 10^{-7}$ Гс·см². (Из [47].)

Теоретическое пространственное распределение величины энергетической щели в сверхпроводнике II рода приводится на рис. 12.36. Постоянная решетки флюксонидов определяется длиной когерентности и может быть порядка 10^{-5} см. Решетка флюксонидов наблюдалась экспериментально с помощью дифракции нейтронов [44], а также с помощью метода магнитных порошков [45], как это показано на рис. 12.37 (сам метод описан в [46]). Структура самого флюксонида показана на рис. 12.38.

РЕЗЮМЕ ¹⁾

1. Сверхпроводник имеет бесконечную проводимость.
2. Массивный металлический образец в сверхпроводящем состоянии ведет себя как идеальный диамагнетик с магнитной индукцией $\mathbf{B} = 0$. Это называется эффектом Мейснера. Внешнее

¹⁾ Все выражения приводятся в единицах системы СГС.

магнитное поле проникает в образец на расстояние, определяемое глубиной проникновения λ .

3. Существуют сверхпроводники I и II рода. В массивном образце сверхпроводника I рода сверхпроводимость разрушается при полях, больших критического поля H_c . В сверхпроводнике II рода имеются два критических поля, $H_{c1} < H_c < H_{c2}$; в области между H_{c1} и H_{c2} существует вихревое состояние. Для сверхпроводников I и II рода плотность равновесной энергии чистого сверхпроводящего состояния одинакова и равна $H_c^2/8\pi$.

4. В сверхпроводящем состоянии сверхпроводящие электроны отделены от нормальных энергетической щелью $E_g \approx 4k_B T_c$, причем нормальные электроны находятся над щелью. Ширину щели можно определить из экспериментов по определению теплоемкости, инфракрасному поглощению, туннелированию.

5. Из уравнения Лондонов

$$\mathbf{j} = -\frac{c}{4\pi\lambda_L^2} \mathbf{A}, \text{ или } \text{rot } \mathbf{j} = -\frac{c}{4\pi\lambda_L^2} \mathbf{B},$$

следует уравнение проникновения поля: $\nabla^2 B = B/\lambda_L^2$, где $\lambda_L \approx (mc^2/4\pi ne^2)^{1/2}$ — лондоновская глубина проникновения; это уравнение описывает и эффект Мейснера.

6. В уравнении Лондонов в качестве \mathbf{A} и \mathbf{B} должны быть взяты взвешенные средние на протяжении длины когерентности ξ . Собственная длина когерентности $\xi_0 = 2\hbar v_F/\pi E_g$.

7. Теория БКШ объясняет сверхпроводящее состояние образованием пар электронов с волновыми векторами $\mathbf{k}\uparrow$ и $-\mathbf{k}\downarrow$.

8. В теории сверхпроводимости вводятся три характерные длины: лондоновская глубина проникновения λ_L , собственная длина когерентности ξ_0 , средняя длина свободного пробега электронов в нормальном состоянии l .

9. В сверхпроводниках II рода $\xi < \lambda$. Соотношения между критическими полями следующие: $H_{c1} \approx (\xi/\lambda) H_c$ и $H_{c2} \approx (\lambda/\xi) H_c$. Величина H_{c2} достигает 400 кГс.

ЗАДАЧИ

12.1. Проникновение магнитного поля в пластину. Уравнение Лондонов может быть записано в виде $\lambda^2 \nabla^2 B = B$, где λ — лондоновская глубина проникновения.

а) Показать, что внутри сверхпроводящей пластины толщиной δ поле $B(x)$ определяется выражением

$$B(x) = B_a \frac{\text{ch}(x/\lambda)}{\text{ch}(\delta/2\lambda)},$$

где B_a — поле вне пластины, начало отсчета координаты $x=0$ взято в центре пластины, ось x перпендикулярна к ее плоскости. Предполагается, что поле B_a параллельно поверхности пластины.

б) Эффективная намагниченность $M(x)$ пластины определяется соотношением $B(x) - B_a = 4\pi M(x)$. Показать, что при $\delta \ll \lambda$

$$(СГС) \quad 4\pi M(x) = -B_a \frac{1}{8\lambda^2} (\delta^2 - 4x^2).$$

В системе единиц СИ вместо 4π надо написать μ_0 .

12.2. Критическая скорость. а) Определить критическую скорость v_c , пользуясь (12.35), если спектр элементарных возбуждений задан в виде

$$E_k = [\Delta^2 + \varepsilon_k]^{\frac{1}{2}},$$

для ширины $\Delta = 1 \cdot 10^{-16}$ эрг и массы m , равной массе свободного электрона. Здесь ε_k — энергия свободного электрона, отсчитываемая от уровня Ферми. Взять $k_F = 0,56 \cdot 10^8$ см $^{-1}$.

б) Оценить критическую плотность тока, используя величину v_c , найденную выше, и считая, что концентрация электронов $n = 1 \cdot 10^{22}$ см $^{-3}$. Выразить результат в единицах А/см 2 .

12.3. Параметры сверхпроводника. Рассмотрим металл с концентрацией электронов проводимости $n = 1 \cdot 10^{23}$ см $^{-3}$, температурой Дебая $\theta = 300$ °К и температурой перехода $T_c = 0,3$ К.

а) Из соотношения теории БКШ (12.32) определить потенциал U электрон-электронного взаимодействия в образце.

б) Теория БКШ дает для ширины энергетической щели значение $E_g \approx 3,5 k_B T_c$ и для равновесной плотности энергии сверхпроводящего состояния величину $\mathcal{D}(\varepsilon_F) E_g^2$. Найти значение критического поля H_c при $T = 0$ °К.

в) Определить собственную длину когерентности ξ_0 .

12.4. Критическое поле тонких пленок. а) Используя результат задачи 12.1б, показать, что плотность энергии сверхпроводящей пленки толщиной δ во внешнем магнитном поле B_a для $T = 0$ °К определяется выражением ($\delta \ll \lambda$):

$$(СГС) \quad U_S(x, B_a) = U_S(0) + \frac{1}{64\pi\lambda^2} (\delta^2 - 4x^2) B_a^2.$$

В системе единиц СИ π заменяется на $\mu_0/4$. Мы не учитываем в этой задаче кинетическую энергию.

б) Показать, что магнитный вклад в U_S , усредненный по толщине пленки, равен

$$\frac{1}{96\pi} B_a^2 \left(\frac{\delta}{\lambda} \right)^2.$$

в) Показать, что критическое поле тонкой пленки пропорционально $(\lambda/\delta)H_c$, где H_c — критическое поле для массивного сверхпроводника, если мы рассматриваем только магнитный вклад в U_S . Экспериментальные результаты представлены на рис. 12.33.

12.5. Двухжидкостная модель сверхпроводимости. В этой модели предполагается, что при $0 < T < T_c$ плотность тока может быть записана в виде суммы токов нормальных и сверхпроводящих электронов: $j = j_n + j_s$, где $j_n = \sigma_0 E$, а j_s определяется из уравнения Лондонов. Здесь σ_0 — обычная

проводимость, уменьшенная по сравнению с проводимостью нормального состояния из-за сокращения числа нормальных электронов при температуре T . Пренебрегая инерциальными эффектами для j_N и j_S ,

а) показать, пользуясь уравнениями Максвелла, что закон дисперсии (связь между волновым вектором \mathbf{k} и частотой ω) для электромагнитной волны в сверхпроводнике выражается в виде

$$\text{(СГС)} \quad k^2 c^2 = 4\pi\sigma_0 \omega i - c^2 \lambda_L^{-2} + \omega^2;$$

$$\text{(СИ)} \quad k^2 = \mu_0 \sigma_0 \omega i - \lambda_L^{-2} + \omega^2 \mu_0 \epsilon_0,$$

где λ_L^2 определяется из (12.23) при замене n на n_S . Учсть, что $\text{rot rot } \mathbf{B} = -\nabla^2 \mathbf{B}$.

б) Показать, используя соотношение $\sigma_0 = n_N e^2 \tau / m$, где τ — время релаксации электронов в нормальном состоянии, n_N — их концентрация, что при частотах $\omega < 1/\tau$ в законе дисперсии не учитывается вклад нормальных электронов, так что движение электронов описывается только уравнением Лондонов. Происходит «закорачивание»: все определяет ток сверхпроводящих электронов. Само уравнение Лондонов справедливо, если энергия $\hbar\omega$ мала по сравнению с шириной энергетической щели. *Замечание:* Определенный интерес представляет область частот $\omega \ll \omega_p$, где ω_p — плазменная частота (см. гл. 8).