

при этом, как предсказал Джозефсон, должен появиться высокочастотный переменный ток с частотой

$$\omega = \frac{2eV}{\hbar}. \quad (11.9)$$

Это нестационарный эффект Джозефсона. Вскоре после предсказания этот переменный джозефсоновский ток был обнаружен экспериментально. В нестационарном эффекте Джозефсона мы сталкиваемся с весьма интересным явлением, когда постоянное электрическое поле может вызвать переменный ток.

Как следует из макроскопической теории сверхпроводимости, эффекты Джозефсона определяются фазами куперовских пар в обоих сверхпроводниках и соотношением между ними.

11.10. ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНАЯ СВЕРХПРОВОДИМОСТЬ

Необычные свойства сверхпроводников, такие как нулевое сопротивление, выталкивание магнитного поля, эффекты Джозефсона и ряд других, уже многие годы привлекают внимание создателей новой техники. Очень заманчиво использовать сверхпроводники в электротехнике и энергетике. Сегодня из-за наличия сопротивления подводящих проводов теряется от 30 до 40 % производимой электроэнергии. Это потери на джоулево тепло. Если бы осуществить передачу электроэнергии по сверхпроводящим проводам, это было бы равносильно увеличению ее выработки более чем на треть. На основе сверхпроводников можно было бы создавать генераторы и электродвигатели с более высоким КПД. С помощью сверхпроводящих соленоидов уже сейчас создаются огромные магнитные поля, которые используются для удержания плазмы в экспериментальных установках для управляемого термоядерного синтеза. Очень сильные магнитные поля нужны для создания транспортных средств на магнитной подушке. Эффекты Джозефсона уже находят применение в приборостроении. Джозефсоновские переходы смогут служить основой для создания сверхбыстродействующих ЭВМ нового поколения и других электронных устройств. Можно назвать целый ряд областей техники, где применение сверхпроводников дало бы огромный эффект. Однако практическое использование сверхпроводников до сих пор сдерживается из-за трех основных факторов. Этими факторами являются: низкие температуры сверхпроводящего перехода, существование критического магнитного поля и критического тока.

Ограничения по критическому магнитному полю и критическому току важны при создании сильноточных устройств. В приборах, использующих такие эффекты, как эффект Джозефсона, эти ограничения не столь существенны. До недавних пор

(до 1987 г.) наибольшую величину поля H_{C2} , равную 8000 А/м, имел сверхпроводник PbMo_6S_8 ($T_C=15$ К). В настоящее время рекордсменом по критическому полю, по-видимому, является соединение $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, для которого H_{C2} оценивается в 13000 А/м. Максимальный критический ток I_C составляет $10^5 \div 10^6$ А/см² для Nb_3Sn . Эти значения H_{C2} и I_C достаточно велики и не являются сегодня барьером на пути технического применения сверхпроводников.

Наиболее важной проблемой с момента открытия сверхпроводимости и по сегодняшний день является проблема повышения критической температуры. Из таблиц 11.1 и 11.2 видно, что все сверхпроводники, за исключением открытых в 1986 г. высокотемпературных керамик, имеют очень низкие значения T_C . Таким образом, для получения сверхпроводимости требовалось их охлаждение с использованием очень дорогого и «неудобного» в работе хладагента — жидкого гелия, имеющего температуру кипения 4,2 К. Долгие годы было мечтой получить сверхпроводники с T_C , превышающей температуру кипения жидкого азота (77 К). Жидкий азот в больших количествах производится промышленностью, является весьма дешевым, с ним достаточно просто работать. Еще лучше было бы получить сверхпроводники с критической температурой, близкой к комнатной.

Первый успех на этом пути, как отмечалось выше, был достигнут в 1986 г. Беднорцем и Мюллером, установившими, что керамика La—Ba—Cu—O переходит в сверхпроводящее состояние при охлаждении ниже 35 К. За это открытие, положившее начало бурному исследованию *высокотемпературных сверхпроводников*, в 1987 г. Беднорц и Мюллер были удостоены Нобелевской премии по физике.

Исследованные образцы представляли собой смесь нескольких фаз и имели поликристаллическую структуру. Большинство исследователей высокотемпературных сверхпроводников используют для названия таких материалов термин «керамика».

Уже в январе 1987 г. была определена фаза, ответственная за сверхпроводимость в системе La—Ba—Cu—O . Эта фаза описывается химической формулой $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$. Критическая температура T_C зависит от состава и максимальна при $x \approx 0,2$. Одновременно сверхпроводящий переход при $T_C=36$ К наблюдался для стронциевой керамики $\text{La}_{1,8}\text{Sr}_{0,2}\text{CuO}_4$. Через два месяца на керамике Y—Ba—Cu—O в фазе с химической формулой $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ была достигнута температура сверхпроводящего перехода $T_C \approx 92$ К. Таким образом, был преодолен «азотный» барьер (77 К), что привело к еще более интенсивным исследованиям высокотемпературных сверхпроводников.

К моменту написания данной книги наиболее высокой до-

становлено, что критической температурой сверхпроводящего перехода была $T_c = 125$ К, которая наблюдается в керамике Pb—Ba—Ca—Cu—O . Нет сомнения, что со временем будут получены сверхпроводники с более высокой T_c .

К настоящему времени исследованы структура, а также электрические, магнитные, термодинамические, оптические и другие свойства различных керамик, представляющих собой высокотемпературные сверхпроводники. Несмотря на сложность картины физических свойств и противоречивость ряда полученных результатов, можно сделать некоторые обобщения.

1. В отличие от обычных сверхпроводников, являющихся в нормальном состоянии металлами или металлическими сплавами, новые высокотемпературные сверхпроводники представляют собой оксиды металлов, в определенной степени похожие на соединения с ионной связью. Эти металлооксидные соединения очень трудно получить в виде монокристаллов. Существующая технология их изготовления позволяет изготавливать только керамику, представляющую собой совокупность кристаллов («зерен»), относительно слабо связанных друг с другом.

Получив первые обнадеживающие результаты на соединениях $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ и $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$, ученые сразу же начали поиск аналогичных по составу сверхпроводников. Путем замены лантана и стронция на другие элементы третьей и второй групп таблицы Менделеева, а также варьированием состава было создано большое число высокотемпературных сверхпроводящих керамик. Критические температуры сверхпроводящего перехода для некоторых таких металлооксидов приведены в таблице 11.4. Видно, что к настоящему времени создано большое число соединений, обладающих критической температурой выше температуры кипения жидкого азота.

2. В нормальном состоянии (при $T > T_c$) эти соединения имеют удельное сопротивление, значительно большее, чем у обычных металлов. Так, типичным значением для них при T несколько выше T_c является $\rho \approx 400—800$ мкОм·см (у меди даже при комнатной температуре $\rho \approx 1,55$ мкОм·см). В то же время при $T > T_c$ удельное сопротивление этих керамик увеличивается с ростом температуры, что свидетельствует о металлическом характере проводимости. Выполненные фотоэмиссионным методом исследования поверхности Ферми некоторых из этих материалов свидетельствуют о том, что мы действительно имеем дело с материалами, обладающими многими важными признаками металла.

3. Все изученные металлооксиды имеют резко выраженную слоистую структуру тетрагональной или ромбической симметрии с чередованием слоев вдоль оси c . На рис. 11.12 в качестве примера показана структура соединения $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, а также наиболее высокотемпературного сверхпроводника

Таблица 11.4. Значения T_c для некоторых высокотемпературных сверхпроводников

| Соединение | T_c , К |
|--|-----------|
| $La_{2-x}M CuO_4$ $M = Ba, Sr$ или Ca $x \approx 0,15$ | 30–35 |
| $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ | 98 |
| $LaBa_2Cu_3O_{6+x}$ | 91 |
| $NdBa_2Cu_3O_{6+x}$ | 91 |
| $SrBa_2Cu_3O_{6+x}$ | 94 |
| $EuBa_2Cu_3O_{6+x}$ | 94 |
| $GdBa_2Cu_3O_{6+x}$ | 95 |
| $HoBa_2Cu_3O_{6+x}$ | 93 |
| $ErBa_2Cu_3O_{6+x}$ | 94 |
| $TmBa_2Cu_3O_{6+x}$ | 86 |
| $LuBa_2Cu_3O_{6+x}$ | 91 |
| $Tl_2Ca_{n-1}Ba_2Cu_nO_{2n+4}$ $n=1$ | 80 |
| $n=2$ | 100 |
| $n=3$ | 125 |
| $Tl_1Ca_{n-1}Ba_2Cu_nO_{2n+3}$ $n=2$ | 75 |
| $n=3$ | 105 |
| $Bi-Al-Ca-Sr-Cu-O$ | 80–100 |

$Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_{10}$. Схематически структура этих сверхпроводников изображена на рис. 11.13. Общим элементом конструкции для этих соединений, а также других металлооксидов является слой CuO_2 , называемый купратным слоем. В ряде соединений кроме купратных слоев имеются также цепочки $Cu-O$. В зависимости от элементов между слоями CuO_2 , т. е. от состава промежуточных слоев, ион меди в купратном слое может иметь

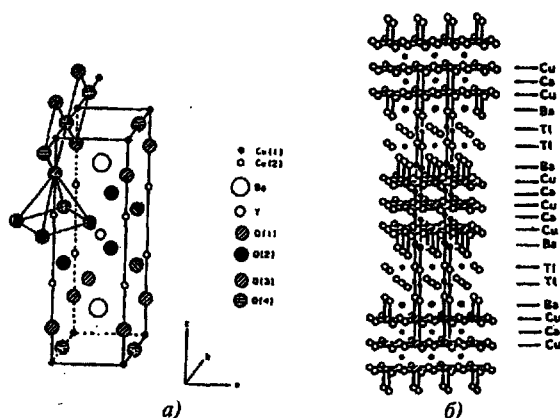


Рис. 11.12. Кристаллическая структура соединений $YBa_2Cu_3O_7$ (а) и $Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_{10}$ (б)

различное число ближайших атомов кислорода. Есть достаточно много оснований считать, что слои CuO_2 играют очень важную роль в возникновении высокотемпературной сверхпроводимости. Слоистостью структуры объясняется анизотропия ряда свойств сверхпроводников.

4. Как показывают рентгеноструктурные исследования, кристаллическая структура высокотемпературных сверхпроводников не изменяется при переходе через T_c . Этот факт свидетельствует о том, что в высокотемпературных сверхпроводниках, так же как в обычных, явление сверхпроводимости не связано какими-либо изменениями структуры.

5. Так же как в обычных сверхпроводниках, здесь обнаружена зависимость T_c от массы атомов, входящих в структуру керамики (изотопический эффект). Так, например, замена изотопов ^{16}O на ^{18}O в лантановой керамике приводило к понижению T_c на 0,5 К. Аналогичные результаты получены на иттриевых сверхпроводниках. Изотопический эффект в новых сверхпроводниковых материалах дает основание предполагать, что здесь, как и в обычных сверхпроводниках, определенную роль в возникновении сверхпроводимости играют колебания решетки.

6. Переход к состоянию с нулевым удельным сопротивлением осуществляется в более широком температурном интервале, чем в низкотемпературных сверхпроводниках. Так, например, в первой работе Беднорца и Мюллера сообщалось, что резкое падение удельного сопротивления оксида $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ с $x=0,2$ и $x=0,15$ начиналось при 35 К и ρ достигало нулевого значения при $T \approx 25$ К. Температура начала падения ρ и ширина интервала, в котором достигалось его нулевое значение, были различными для различных образцов и зависели от способа их приготовления. Более узкий интервал перехода к нулевому сопротивлению наблюдался в керамике $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ с $x=0,2$ и составлял 1,4 К. Большая размытость перехода в высокотемпературных сверхпроводниках по сравнению с обычным объясняется наличием в керамике различных фаз, имеющих различные критические температуры.

7. Поведение в магнитном поле высокотемпературных сверхпроводников похоже на поведение обычных сверхпроводников. В них также наблюдается идеальный диамагнетизм (эффект Мейсснера—Оксенфельда). Сверхпроводимость разрушается

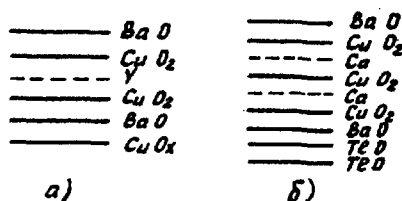


Рис. 11.13. Схематическое изображение структур $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (а) и $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ (б) в виде чередующихся слоев

магнитным полем, если его величина больше некоторой критической. По характеру исчезновения сверхпроводимости в магнитном поле эти материалы относятся к сверхпроводникам 2-го рода, причем в ряде из них наблюдается рекордно большая величина $H_{c2}(0)$. В то же время глубина проникновения магнитного поля λ здесь значительно больше, чем в низкотемпературных сверхпроводниках. Так, в иттриевой керамике она составляет $\sim 2 \cdot 10^3$ А. Этот результат свидетельствует о том, что плотность носителей здесь невелика.

Так же, как в обычных сверхпроводящих материалах, наблюдается квантование магнитного потока. Магнитный поток через отверстие в сверхпроводнике оказывается точно равным целому числу флюксонов Φ_0 . При этом $\Phi_0 = \frac{h}{2e}$, что является прямым доказательством существования в высокотемпературных сверхпроводниках куперовских пар с зарядом $2e$.

8. В отличие от обычных сверхпроводников в высокотемпературных металлооксидах наблюдается магнитное упорядочение антиферромагнитного типа. При этом следует выделить антиферромагнитное упорядочение магнитных моментов, локализованных на редкоземельных элементах, как это имеет место в $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ и его аналоге $GdBa_2Cu_3O_{7-\delta}$. Упорядочение наступает при температуре Нееля $T_N \leq 2$ К, т. е. при температуре, значительно меньшей, чем T_C ($T_N \ll T_C$). Существует также антиферромагнитное упорядочение магнитных моментов, связанных с ионами меди, как в керамиках типа $Y-Ba-Cu-O$, так и в $La-Sr-Cu-O$. Наиболее изученным в этом отношении является оксид $La_{2-x}Sr_xCuO_4$. Температура Нееля здесь очень сильно зависит от x , т. е. от состава. Для $x=0$, т. е. для La_2CuO_4 , $T_N=240$ К, а по электрическим свойствам соединение La_2CuO_4 является изолятором. При увеличении x керамика становится сверхпроводящей (для $x \geq 0,06$), а температура Нееля резко падает. Для x выше, чем 0,06, сверхпроводимость и антиферромагнетизм существуют одновременно. При этом $T_N \ll T_C$. Таким образом, ясно, что необычный магнетизм и высокотемпературная сверхпроводимость связаны друг с другом.

Отметим также, что введение в керамику $RBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ большого числа «магнитных» ионов R с большими эффективными магнитными моментами, таких как Dy^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+} , Yb^{3+} , не приводило к разрушению сверхпроводимости.

9. Так же как для обычных сверхпроводников, здесь удалось реализовать джозефсоновское туннелирование сверхпроводящих носителей тока через тонкий слой диэлектрика. В частности, в джозефсоновских переходах на основе $Y-Ba-Cu-O$ при температуре жидкого азота была получена очень убедительная картина осцилляций максимального джозефсоновского

тока в зависимости от магнитного поля. Определенный из экспериментов по эффекту Джозефсона квант магнитного потока оказался равным $\frac{h}{2e}$ что указывает на перенос тока куперовскими парами с зарядом $2e$.

10. Ранее мы обсуждали, что, как показывают эксперименты по поглощению электромагнитного излучения и измерения температурной зависимости теплоемкости обычных сверхпроводников, в энергетическом спектре электронов проводимости на уровне Ферми появляется энергетическая щель шириной 2Δ . Согласно теории БКШ, которая будет обсуждаться ниже, для обычных сверхпроводников выполняется соотношение

$$\frac{2\Delta}{k_B T_C} \approx 3,5. \quad (11.10)$$

Многие эксперименты, выполненные на высокотемпературных сверхпроводниках, также указывают на появление энергетической щели. К сожалению, значения ширины щели, полученные в разных экспериментах для одного и того же сверхпроводника, сильно отличаются друг от друга. Так, из экспериментов по инфракрасному поглощению в образцах $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ следует, что $\frac{2\Delta}{k_B T_C} \approx 2,4 \div 2,7$. В то же время джозефсоновское тунне-

лирование для того же самого материала дает значения $\frac{2\Delta}{k_B T_C}$ от 5 до 10.

При исследовании температурных зависимостей теплоемкости высокотемпературных сверхпроводников, так же как для обычных сверхпроводников, при $T=T_C$ обнаруживается скачок теплоемкости. Однако в области низких температур ($T < T_C$) зависимость $c(T)$ здесь линейная, а не экспоненциальная. Этот линейно зависящий от температуры вклад в теплоемкость сверхпроводящих электронов может быть связан с исчезновением энергетической щели вдоль части поверхности Ферми.

Подводя итог обзору свойств высокотемпературных сверхпроводников, можно констатировать, что в некотором отношении они подобны обычным сверхпроводникам, но есть и существенные отличия.

11.11. ТЕОРИЯ СВЕРХПРОВОДИМОСТИ Ф. и Г. ЛОНДОНОВ

Первой теорией, достаточно хорошо описавшей электромагнитные свойства сверхпроводников, была теория Ф. Лондона и Г. Лондона, опубликованная в 1935 году. Лондоны, основываясь на «двухжидкостной» модели сверхпроводника, предложенной годом раньше К. Гортером и Х. Казимиром, получили уравне-