

Лекція 1

1. Основні експериментальні факти

1.1. *Історична довідка.* У 1911 році голандський фізик експериментатор Х. Камерлінг-Онесс, вивчаючи залежність опору ртуті, Hg, від температури T , знайшов, що в околі $T = 4$ К опір зразка несподівано зникав (див. рис. 1.1). Більше того, він не з'являвся ні при жодній більш низькій температурі. Важливо, що опір зникав при скінчених T . Спроби знайти опір у великих зразків не дали результату. Пізніше, використовуючи сучасні прилади, була знайдена верхня границя для опору: він відсутній, по меншій мірі, на рівні $\sim 10^{24}$ ом·см.

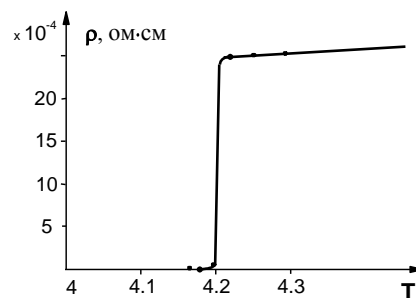


Рис. 1.1

Для порівняння нагадаю, що питомий опір міді при $T=4.2$ К на 15 порядків вище. До речі, мідь не за-

знає подібного перетворення, хоча її опір є одним з найменших серед відомих металів!!!

Без сумніву, мова може йти про ефект ідеальної провідності – вона була названа **надпровідністю** (НП), а відповідні речовини – **надпровідниками** (НП).

Скоро було відкрито, що багато металів – олово, свинець, індій, алюміній, ніобій та інші – є НП. Цю ж властивість демонструють і багато сплавів.

Температура T_c (або T_k) переходу зветься **критичною температурою**. Було також встановлено, що НП руйнується не тільки від підвищення температури, але й під дією магнітного поля, яке також було назване критичним H_{cm} (іноді H_k). Ми будемо вживати позначення H_{cm} , розуміючи під ним поле, яке знешкоджує НП у масивних зразках. Критичне поле плівок, тонких дротів, шариків тощо, може мати інше значення. Нижче наведені деякі характерні величини T_c та H_{cm} :

Елемент	T_c , К	H_{cm} , Ое
Al	1.175	104.9
Be	0.026	
Hg (α, β)	4.154, 3.95	411, 339
La (α, β)	4.88, 6	800, 1096
Nb	9.25	2060
Pb	7.196	803
Tl	2.38	178
V	5.4	1408
ВТНП купрати	$\sim 10^2$	3.5×10^5
A_3C_{60}	30-40	$> 7 \times 10^4$

Додамо, що на цей час температурний рекорд належить ртутним системам мідно-оксидних високотемпературних НП (ВТНП), або так званим ВТНП купратам, і дорівнює приблизно 164 К. Це багатоконпонентні складні сполуки, вивчення фізичних властивостей яких ще далеко не закінчилося.

Які висновки можна зробити, дивлячись на наведені в таблиці дані? Перш за все, чим вища T_c , тим вище поле H_{cm} . По-друге, в ній не представлені такі найкращі провідники, як мідь, золото, срібло, опір яких в їх звичайному (його звуть **нормальним**) металічному стані є мінімальним у порівнянні з іншими металами. Здавалося б, ці речовини раніше за інші мали б ставати НП та відчувати НП перехід. Проте експеримент демонструє протилежну картину – саме в цих металах НП стан не існує – в усякому разі, до температур, нижчих за 10^{-3} К. Спочатку це не було помічене. Але вже у 1933 р. у книзі “Фізика металлов” радянські дослідники Я.Г. Дорфман і І.К. Кікоїн писали: “Та обставина, що ні Ag, ні Au, ні Cu, ні інші найкращі провідники не переходять у НП стан і, навпаки, погані провідники володіють цією дивною особливістю, свідчить, що механізм НП повністю відрізняється від механізму провідності.”

Зауважимо, що більшу частину класу НП складають сплави і різні багатоконпонентні сполуки. Їх загальна кількість сягає кількох тисяч і весь час зростає. Про це, зокрема, свідчить і кількість речовин, що входять до сімейства ВТНП, яке складають складні три-, чотири-, і навіть п’ятикомпонентні сполуки. Зараз, завдяки техніці високих тисків, вже вдалося перевести у НП стан і такі справжні діелектрики, як тверді азот і

кисень, а от твердий водень поки що переходить у цей стан не бажає, хоча саме для нього фізики очікують найвищої T_c .

Про які особливості НП варто було б також ще згадати? Наприклад, окремі метали або неметали, що входять до складу того чи іншого сплаву, НП не демонструють, а їх комбінація – демонструє: так, Cu, S, Bi не є НП, а от CuS або Cu₂Bi вже переходять в НП стан. Про згадувані вище і відкриті у 1986 р. ВТНП купрати вже й годі говорити – вони чи не найкращим чином підтверджують справедливість висловленої тези.

Більше того, T_c сплаву залежить не лише від складових речовин, але й способу його виготовлення, концентрації компонент, тиску, кристалічної модифікації тощо. Багато сплавів відкрито М.Є. Алексєєвським (СРСР), Маттіасом (США). Саме сплави до відкриття ВТНП мали рекордні T_c :

NbPb	$T_c=18.1$ К	
Nb ₃ Al _{0.75} Ge _{0.25}	=20.1 К	(1967)
Nb ₃ Ge (плівка)	=22.3-23.7 К	(1973).

В останні роки перед відкриттям ВТНП вівся інтенсивний пошук сполук з ще більш високими T_c . Було відкрито багато нових матеріалів – органічні НП, НП з важкими ферміонами, НП з низькою густиною носіїв, молекулярні НП. Проте серед звичайних, або традиційних, НП високотемпературні, а це НП, у яких T_c перевищує хоча б температуру рідкого азоту 77 К, знайти не вдалося. ВТНП сполуки тому і виявились несподіваними, що породили новий клас НП систем, властивості яких не підпадають в стандартні схеми, про що ми ще будемо говорити.

Повернемося до руйнування НП магнітним полем. Експеримент дає залежність

$$H_{cm}(T) = H_{cm}(0) \left[1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^2 \right].$$

Звідки маємо:

$$\frac{dH_{cm}(T)}{dT} = -H_{cm}(0) \frac{2T}{T_c^2} = \begin{cases} 0, & T = 0, \\ -\frac{2H_{cm}(0)}{T_c}, & T = T_c. \end{cases}$$

Ці прості співвідношення дозволяють побудувати фазову діаграму НП у змінних Н-Т (див. рис. 1.2), яка

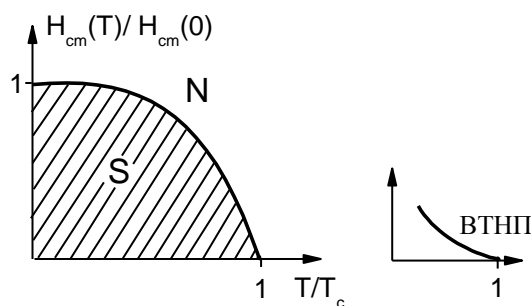


Рис. 1.2

має вигляд, що показаний на малюнку. Зауважимо, що у ВТНП (див. той же рис.) її кривизна в околі T_c від'ємна.

1.2. *Квантування магнітного потоку.* Якщо взяти кільце з надпровідного матеріалу і за допомогою магнітного поля індукувати в ньому струм (ефект Фарадея), то цей струм буде текти нескінченно довго, бо нема опору. Цікаво, що у 1959 р. американський фізик Ф. Коллінз вимірював струм в такому кільці 2.5 року і не зафіксував жодних змін.

Як створюється такий струм? Розташуємо кільце при $T > T_c$ у зовнішньому магнітному полі так, щоб силові лінії поля пересікали кільце (див. рис. 1.3). Знизимо T так, щоб вона стала меншою за T_c , і вимкнемо джерело, що створювало поле. У момент вимкнення потік почне зменшуватись і індукувати у кільці електрорушійну силу (е.р.с.), яка внаслідок замкнутості “кільцевої мережі” згенерує в останній струм. Струм буде перешкоджати зменшенню магнітного потоку, але після досягнення полем нуля потік залишиться на тому ж рівні, бо буде визначатися вже полем струму.

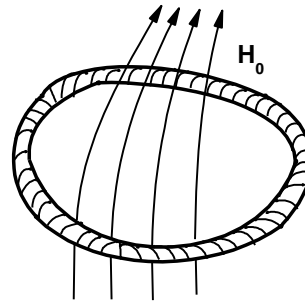


Рис. 1.3

Якщо б кільце мало опір R , то після вимкнення зовнішнього поля струм би зник за час порядку L/R (бо існує часова залежність $\exp(-tR/L)$), де L – індуктивність. Але оскільки $R = 0$, то $t \rightarrow \infty$. Це, як говорять, означає, що потік в кільці виявився “замороженим”. При цьому струм, що створив такий потік, зветься **надструмом**.

На перший погляд, здається, що заморожений потік може бути довільним. Проте експериментально було встановлено дуже важливий факт: магнітний потік в полуму НП циліндрі приймає значення лише кратні деякій розмірній величині

$$\Phi_0 = 2.07 \cdot 10^{-7} \text{Gs} / \text{cm}^2,$$

що визначає фундаментальну константу – **квант магнітного потоку**.

Він сам може бути виражений через фундаментальні константи, а саме:

$$\Phi_0 = \frac{hc}{2e} \equiv \pi \frac{\hbar c}{e}.$$

Вимірювання квантування потоку були виконані у 1961 р., але вже у 30-ті роки дехто висловлював думки, що НП – це квантове явище. Звертаю увагу, що величина кванту магнітного потоку визначається подвоєним електричним зарядом, що, як буде видно далі, має дуже глибокий фізичний зміст.

На якісному рівні квантування потоку, а отже і струму можна пояснити так. Нехай є кільце радіусу r з струмом $I = Ne^*v/2\pi r$, де e^* – деякий ефективний заряд частинок, $N/2\pi r$ – їх густина, v – швидкість. Тоді енергія струму може бути представлена виразом $\varepsilon = LI^2/2c^2$, де L – індуктивність. З іншого боку, відомо, що повний потік $\Phi = LI/c$, звідки $L = \Phi c/I$. Зробимо низку простих перетворень:

$$\varepsilon = \frac{LI^2}{2c^2} = \frac{\Phi c}{I} \frac{I^2}{2c^2} = \frac{I\Phi}{2c} = \frac{N}{2\pi r} e^* v \frac{\Phi}{2c} = \Phi \frac{N}{2\pi r} \frac{e^* v}{c}.$$

Але енергія частинок, що рухаються, може бути представлена в інший спосіб:

$$\varepsilon = N \frac{mv^2}{2} = Nr \frac{v}{2}.$$

Обидві величини є одні і те ж, або

$$\Phi \frac{N}{2\pi r} \frac{e^* v}{c} = Nr \frac{v}{2},$$

що дає для імпульсу вираз $p = \frac{\Phi e^*}{2\pi r c}$. Знаючи імпульс, $p = mv$, легко запишемо момент імпульсу mvr через стандартні умови

$$pr = \frac{\Phi e^*}{2\pi r c} r = n\hbar,$$

звідки випливає, що

$$\Phi = n \frac{2\pi\hbar c}{e^*} = n \frac{hc}{e^*} \equiv n\Phi_0,$$

якщо $e^* = 2e$ (!!), де (див. вище) $\Phi_0 = hc/2e$, але довго на цю обставину уваги не звертали.

Таким чином, квантування руху веде до квантування потоку і навпаки. Іншою мовою, квантування магнітного потоку однозначно засвідчило квантову природу явища НП.

1.3. *Ефекти Джозефсона*. Вони також є свідченням квантової природи явища НП. Їх передбачив у 1962 р. молодий англійський вчений (більше того, аспірант!) Брайан Джозефсон. Таких ефектів два, обидва носять його ім'я і відносяться до так званої **слабкої НП**.

Що таке слабка НП?

Під слабкою НП розуміють таку НП, коли два НП з'єднані якимось ненадпровідним шаром. Таким слаб-

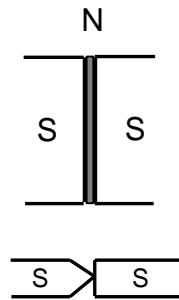


Рис. 1.4

ким зв'язком може бути тунельний перехід, тонкоплівкове звуження, просто торкання одного НП іншим при малій площі дотику (рис. 1.4).

Розрізняють два ефекти Джозефсона – *стаціонарний* та *нестационарний*. Під першим розуміють можливість проходження невеликих струмів через слабе з'єднання, або слабкий зв'язок, навіть коли він є взагалі непровідним. Більше того, такий зв'язок не викликає опору. Тут ми безпосередньо зустрічаємось з важливою властивістю НП – узгодженим когерентним рухом його електронів. Виявляється, і ми побачимо далі, електрони обох НП за допомогою слабого зв'язку можуть об'єднуватись в єдиний квантовий ансамбль. Можна сказати і по-іншому: хвильова функція частинок проникає із однієї області в іншу та інтерферує. В результаті, усі НП електрони описуються єдиною хвильовою функцією. При цьому слабкий зв'язок майже не змінює хвильові функції з обох сторін.

Незважаючи на те, що ми пізніше будемо розбирати ефекти Джозефсона, деяке розуміння стаціонарного ефекту може бути отримане з наступного виразу. Як відомо з квантової механіки, густина струму є

$$\mathbf{j} = i \frac{e\hbar}{2m} (\psi \nabla \psi^* - \psi^* \nabla \psi).$$

В загальному випадку хвильову функцію можна представити у вигляді $\psi = |\psi| \exp(i\varphi)$. Тоді прості перетворення дають:

$$\nabla \psi = (\nabla |\psi|) e^{i\varphi} + |\psi| e^{i\varphi} i \nabla \varphi;$$

$$\nabla \psi^* = (\nabla |\psi|) e^{-i\varphi} - |\psi| e^{-i\varphi} i \nabla \varphi.$$

Звідси знаходимо:

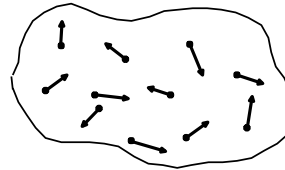
$$\begin{aligned}
 \psi \nabla \psi^* &= |\psi| e^{i\varphi} (\nabla |\psi|) e^{-i\varphi} - |\psi|^2 e^{i\varphi} e^{-i\varphi} i \nabla \varphi = \\
 &= |\psi| \nabla |\psi| - i |\psi|^2 \nabla \varphi; \\
 \psi^* \nabla \psi &= |\psi| e^{-i\varphi} (\nabla |\psi|) e^{i\varphi} + |\psi|^2 e^{-i\varphi} e^{i\varphi} i \nabla \varphi = \\
 &= |\psi| \nabla |\psi| + i |\psi|^2 \nabla \varphi.
 \end{aligned}$$

Тоді для струму отримуємо:

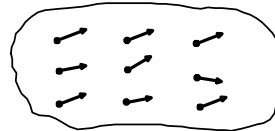
$$\mathbf{j} \sim \frac{e\hbar}{m} |\psi|^2 \nabla \varphi,$$

де $|\psi|^2$ – густина НП електронів.

Виникає питання, чому в реальних металах ми не спостерігаємо подібне явище (звичайно, без зовнішнього поля)? З тієї простої причини, що фази хвильових функцій різних електронів, взагалі кажучи, випадкові і їх середнє значення по зразку є однорідним, дорівнюючи нулеві.



$T > T_c$, $\mathbf{M} = 0$



$T < T_c$, $\mathbf{M} \neq 0$

Рис. 1.5

НП ж визначається когерентністю, або, краще сказати, внутрішньою впорядкованістю. Прикладом, що пояснює це, може слугувати ферромагнетик (див. рис. 1.5). Вище температури Кюрі T_c усі спіни мають різні і випадкові напрямки у просторі, тому повний момент відсутній, тобто $\mathbf{M} = 0$.

Коли ж напрямки спінів всіх частинок приблизно однакові, як кажуть, скорельовані, то виробляється скінчене значення \mathbf{M} .

Ще більш дивним виглядає нестационарний ефект Джозефсона. Він виникає, коли почати збільшувати струм через слабкий зв'язок так, щоб на ньому з'явилась напруга V . Тоді у цієї напруги, крім постійної складової, з'являється і змінна, яка визначається частотою ω , що пов'язана з величиною напруги співвідношенням:

$$\hbar\omega = 2eV .$$

Цікаво, що першими нестационарний ефект Джозефсона спостерігали харківські фізики І.М. Дмитренко, В.М. Свістунов і І.К. Янсон.

1.4. *Ефект Мейсснера–Оксенфельда*. Відкриття цього ефекту також виявилось несподіваним для дослідників НП. І ось чому. До його відкриття, тобто на протязі цілих 22-ох років після відкриття самої НП, вважалося, що НП – це ідеальний провідник, який, як відомо, характеризується тим, що його опір $R=0$.

Щоб зрозуміти, як веде себе ідеальний провідник у полі, що не руйнує його ідеальну провідність, розглянемо дві можливості. Спочатку нехай нема поля, а ідеальний провідник має температуру $T < T_c$. Внесемо цей провідник у поле. Із загальних міркувань легко зрозуміти, що поле у такий провідник не проникне. Дійсно, поява поля \mathbf{H} викличе (у відповідності до правила Ленца) народження поверхневих струмів, що створюють поле, яке направлене проти зовнішнього поля, тому повне поле у НП дорівнює нулеві. Це можна підтвердити і на основі рівняння Максвелла:

$$\operatorname{rot}\mathbf{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t},$$

яке пов'язує виникнення електричного поля \mathbf{E} зі змінною магнітної індукції \mathbf{B} . Але в ідеальному провіднику поле $\mathbf{E} = 0$, оскільки $\mathbf{j} = \sigma \mathbf{E}$, або $\mathbf{E} = \sigma^{-1} \mathbf{j} = \rho \mathbf{j}$, де σ – провідність, а $\rho = 0$ – нульовий питомий опір, який вимагає відсутності поля у ідеальному провіднику. Раз $\mathbf{E} = 0$, то і $\partial \mathbf{B} / \partial t = 0$, тобто $\mathbf{B} = \text{const}$. І оскільки до внесення зразка у поле в ньому індукція дорівнювала нулю, то і після внесення ця умова змінитися не може. З третього боку, за умови $\rho = 0$ час проникнення поля до провідника стає безмежним (рис. 1.6, а).

Отже, у провіднику, що вноситься у поле, $\mathbf{B} = 0$. Проте той же стан можна отримати іншим шляхом, а саме: накладемо поле на ідеальний провідник при $T > T_c$ і охолодимо останній до $T < T_c$. Аналогічний розгляд з використанням рівняння Максвелла доводить, що в цьому випадку \mathbf{B} в провіднику є скінченим, тобто $\mathbf{B} \neq 0$ (рис. 1.6, б).

Таким чином, результат залежить від способу створення стану, або, як кажуть, від шляху отримання.

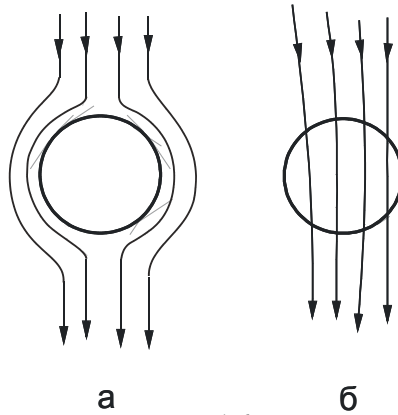


Рис.1.6

Саме в такому випадку ми мали б говорити про ідеальний провідник або ідеальну провідність.

В той же час В. Мейсснер і Р. Оксенфельд прямим експериментом довели, що незалежно від способу отримання стану провідника у зовнішньому магнітному полі при $T < T_c$ всередині НП завжди

$$\mathbf{B} = 0 .$$

Це було важливе відкриття, бо однозначно свідчило, що НП як явище не має нічого спільного з ідеальною провідністю. Воно виникає у НП при $H < H_{ct}$ і не залежить від попередньої історії зразка. Відповідний стан є рівноважним, термодинамічно стабільним і має описуватись в рамках термодинамічних підходів.

Отже, можемо зробити принциповий висновок: НП – це такий стан провідних систем, в якому одночасно і завжди виконуються обидві умови:

$$\rho = 0; \quad \mathbf{B} = 0 .$$