1970 г. Октябрь *Том 102, вып. 2*

УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК

ФИЗИКА НАШИХ ДНЕЙ

537.312.62

УСПЕХИ В ИЗУЧЕНИИ СВЕРХПРОВОДИМОСТИ *)

Дж. Бардин

Теоретическое описание явления сверхпроводимости развивалось от феноменологических и термодинамических аргументов к теории спаривания. В наше время основное внимание привлекают к себе процессы с изменением парного потенциала во времени и пространстве, а также теоретические предсказания параметров сверхпроводящего состояния.

Быстрый рост роли и места сверхпроводимости в физике за последнее десятилетие обусловлен тремя факторами: во-первых, микроскопическая теория позволила объяснить экспериментальные данные и предсказать новые эффекты, во-вторых, были открыты новые материалы, которые остаются сверхпроводящими вплоть до очень высоких магнитных полей. В-третьих, начинается практическое применение явления сверхпроводимости. Оно используется в сверхпроводящих магнитах, линейных ускорителях, очень чувствительных приемниках и эталонах напряжения. Исчерпывающий обзор по всем этим вопросам был недавно опубликован [1].

События, приведшие к развитию микроскопической теории [2], очень поучительны для тех, кто хотел бы достигнуть понимания сверхпроводимости. Важной характеристикой, описывающей сверхтекучий поток электронов, является фаза комплексного параметра порядка, в качестве которого мы можем выбрать потенциал спаривания $\Delta(\mathbf{r}, t)$ или в соответствии с Гинзбургом — Ландау феноменологическую конденсатную волновую функцию. Я постараюсь пояснить смысл этой фазы на основе микроскопической теории и в качестве примера ее важности дать вывод условия для частоты эффекта Джозефсона.

Современный аппарат теории многих тел, включающий и методы функций Грина, был очень успешно применен к теории сверхпроводимости. Для иллюстрации эффективности метода функций Грина я остановлюсь на тех работах, которые привели к современному пониманию сверхпроводников с сильной связью и соответствующих им туннельных измерений. Другой важной областью применения функций Грина является изучение пространственных и временны́х изменений параметра порядка.

В настоящий момент в теории только еще создаются основы для понимания всех факторов, определяющих температуры сверхпроводящего перехода в реальных металлах, и вычисления этих температур из «первых принципов». Это является одной из самых важных задач будущих исследований сверхпроводимости.

---

*) John Bardeen, Advances in Superconductivity, Phys. Today, October 1969, p. 40. Перевод Е. Г. Максимова. Эта статья основана на адресе, зачитанном автором при уходе в отставку с поста президента Американского физического общества.

Первоначальные предпосылки

Развитие нашего понимания сверхпроводимости может быть разделено на несколько периодов. С момента открытия ее Каммерлинг-Оннесом в 1911 г. до работы В. Мейснера в 1933 г. сверхпроводимость рассматривалась просто как существование бесконечной проводимости и предпринимались попытки понять причину отсутствия в металле рассеяния электронов. Мейснер обнаружил, что сверхпроводник выталкивает магнитное поле и что это состояние без потока является термодинамически устойчивым. С 1933 по 1950 г. наше понимание целиком опиралось на термодинамические и феноменологические аргументы. Термодинамика была, например, с пользой применена для получения связи между критическими магнитными полями и теплоемкостью сверхпроводника. Феноменологические теории, такие, как двухжидкостная модель Казимира — Гортера [3] (1933) и лондоновская теория электромагнитных свойств сверхпроводников [4] (1935), были созданы для описания других аспектов этого явления. Теория Лондона включала в себя объяснение как бесконечной проводимости, так и эффекта Мейснера. Кульминацией этого периода можно считать появление в 1950 г. теории Гинзбурга — Ландау [5] и книги Фрица Лондона [6]. В. Л. Гинзбург и Л. Д. Ландау обобщили теорию Лондона и ввели комплексный параметр порядка, амплитуда и фаза которого описывали сверхтекучий поток электронов.

Лондон в своей книге обобщил и уточнил свои ранние идеи о сверхпроводимости как чисто квантовом явлении. Он предположил, что сверхпроводимость является «проявлением квантовой структуры в макроскопическом масштабе», что требует «определенного рода жесткости или конденсации среднего распределения по импульсам». Мы теперь знаем, что эти идеи, по существу, правильны. Лондон в примечании указал, что магнитный поток, пронизывающий сверхпроводящее кольцо, должен быть квантован с квантом потока, равным hc/e. Это предсказание не удавалось подтвердить экспериментом вплоть до 1962 г., когда оно было проверено Б. Диавером, В. Файрбенком, Р. Доллом и М. Небауэром [7]. Однако они нашли, что квант потока равен скорее величине $hc/2e$, чем hc/e, что находится в соответствии с теорией спаривания.

Путь к теории спаривания

В 1950 г. Г. Фрёлих [8] выдвинул предположение, которое в конце концов привело к теории спаривания. Он предложил теорию сверхпроводимости, основанную на взаимодействии электронов с фононами, квантами колебаний решетки. В том же году две группы исследователей независимо обнаружили экспериментально зависимость критической температуры от изотопической массы атомов сверхпроводника. Это открытие со всей определенностью показало, что движение ионов металла имеет непосредственное отношение к явлению сверхпроводимости. Однако теория Фрёлиха и другие попытки, предпринимавшиеся в то время, включая и мою собственную, потерпели неудачу. Все эти попытки были основаны на вычислении собственной энергии электронов в поле фононов при неправильном рассмотрении многочастичных взаимодействий между электронами, которые, как мы знаем из современной теории, являются крайне существенными.

Были в 1950—1957 гг. и успехи, связанные с экспериментальным подтверждением существования энергетической щели [9] в спектре возбуждения квазичастиц из основного состояния сверхпроводника и с нелокальным обобщением лондоновской электродинамики, предложенным

Б. Пиппардом [10]. С теоретической стороны была предложена идея М. Шафрота и др. [11] о том, что могут оказаться существенными связанные пары электронов. В 1956 г. Л. Купер показал [12], что при наличии притягивающего взаимодействия пара электронов вблизи поверхности Ферми может образовывать связанное состояние при сколь угодно слабом взаимодействии. Как было показано Фрёлихом и в более общем виде Д. Пайнсом и мною [13], взаимодействие между электронами, обусловленное обменом виртуальными фононами, приводит как раз к такому притяжению.

Все эти работы заложили основу для создания в 1957 г. теории спаривания. Если все электроны в слое порядка kT вблизи поверхности Ферми принимают участие в образовании пар, что, по-видимому, правильно, то размеры таких пар много больше среднего расстояния между ними. Таким образом, было бы неправильно представлять такие пары как какие-то индивидуальные образования. Правильный многочастичный подход к этой проблеме был указан Л. Купером, Д. Шриффером и мною [2]. Мы получили волновую функцию основного состояния сверхпроводника, спектр возбуждений квазичастиц и применили нашу теорию к целому ряду проблем.

В том же 1957 г. А. А. Абрикосов опубликовал свою теорию сверхпроводников второго рода [14]. В ней он попытался объяснить необычный вид кривой намагничивания, существующий у целого класса сверхпроводников, впервые отмеченных в 1937 г. Л. В. Шубниковым. Шубников обнаружил, что в этих материалах магнитный поток проникает в образец, начиная с поля H_{c_1}, меньшего, чем термодинамическое критическое поле H_c, но металл остается в сверхпроводящем состоянии вплоть до верхнего критического поля H_{c_2}, большего, чем поле H_c. В то время работа Абрикосова не привлекла большого внимания, однако теперь она является основой для нашего понимания сверхпроводников второго рода. Опираясь на феноменологическую теорию Гинзбурга — Ландау, он предсказал, что при полях $H_{c_1} < H < H_{c_2}$ поток проникает в образец в форме квантованных нитей, каждая из которых несет один квант потока.

Феноменологическая теория

Параметры феноменологической двухжидкостной модели и теории Гинзбурга — Ландау [5] связаны с микроскопической теорией. В двухжидкостной модели [1] плотность частиц и плотность тока ρ и $\mathbf{j}$ даются суммой сверхтекучей (s) и нормальной (n) компонент:

$$\rho = \rho_s + \rho_n, \tag{1}$$

$$\mathbf{j} = \rho_s \mathbf{v}_s + \rho_n \mathbf{v}_n. \tag{2}$$

Здесь $\mathbf{v}_s$ и $\mathbf{v}_n$ — скорости течения. Нормальная компонента тока возникает из-за неравновесного распределения квазичастичных возбуждений.

Теория Гинзбурга — Ландау описывает сверхтекучий поток $\rho_s \mathbf{v}_s$ с помощью эффективной волновой функции с амплитудой $|\psi|$ и фазой χ:

$$\psi(\mathbf{r}) = |\psi(\mathbf{r})| e^{i\chi(\mathbf{r})}. \tag{3}$$

Предполагается, что плотность сверхтекучих электронов ρ_s пропорциональна $|\psi(\mathbf{r})|^2$ и скорость определяется по обычным правилам квантовой механики. Для $\rho_s = \text{const}$

$$m^* \mathbf{v}_s = \mathbf{p}_s - \frac{e^*}{c} \mathbf{A}(\mathbf{r}), \tag{4}$$

где $\mathbf{p}_s = \hbar \operatorname{grad} \chi(\mathbf{r})$ является каноническим импульсом, определяемым градиентом фазы. Мы теперь интерпретируем p_s как импульс электронной пары конденсата, так что $m^* = 2m$, $e^* = 2e$. Сама эффективная волновая

функция ψ (r) определяется из нелинейного дифференциального уравнения, аналогичного уравнению Шрёдингера.

Стоит отметить, что фаза играет ту же самую роль для сверхтекучего потока электронов, что и потенциал для тока в обычном металле. В нормальном металле плотность тока пропорциональна градиенту потенциала, и в отсутствие тока потенциал всюду одинаков. Соответственно, когда исчезает сверхтекучий поток и не существует магнитного поля, фаза одинакова во всем образце.

Волновая функция ψ (r) описывает не отдельную частицу или движение центра масс пары частиц, но скорее движение всего конденсата как целого. Рассмотрение, основанное на микроскопической теории, показывает, что, строго говоря, справедливость теории Гинзбурга — Ландау ограничена температурами вблизи T_c, но теория Гинзбурга — Ландау способна дать качественное понимание явления сверхпроводимости и при всех температурах.

Микроскопическая теория

Микроскопическая теория позволила объяснить, зачастую количественно, множество разнообразных свойств сверхпроводников и была использована для предсказания новых явлений, таких, как эффект Джозефсона.

В соответствии с микроскопической теорией [2] волновая функция основного состояния сверхпроводника может быть рассмотрена как когерентная суперпозиция низколежащих нормальных многочастичных конфигураций, в которых частицы возбуждены над поверхностью Ферми. Типичная конфигурация ψ ($k_1\sigma_1$, $k_2\sigma_2$) может быть описана заданием спина σ и волнового вектора k состояния в пространстве импульсов. Даже если принять во внимание наличие взаимодействия между частицами, низколежащие квазичастичные состояния обладают достаточно большим временем жизни. Волновая функция основного состояния сверхпроводника дается следующей суммой:

$$\Psi_{sg} = \sum_i A_i \psi_i (\mathbf{k}_1\sigma_1, \mathbf{k}_2\sigma_2, \ldots). \tag{5}$$

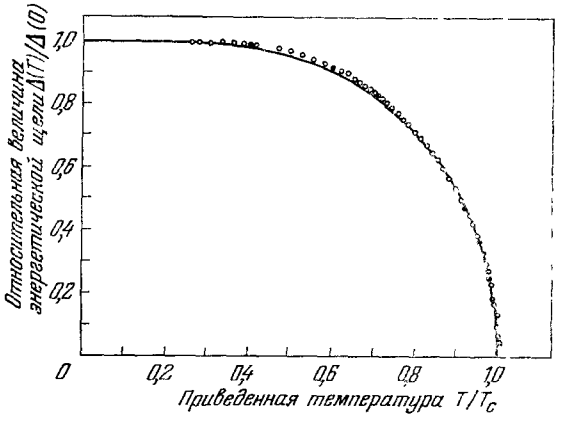

Рис. 1. Сравнение теории и эксперимента по температурной зависимости $\Delta(T)$ для свинца.

Экспериментальные величины (светлые кружки) основаны на туннельных данных Р. Каспарович, Б. Тейлора и Р. Экк. Малое отклонение от модели БКШ (сплошная линия) объясняется детальным расчетом Д. Свайхарта, Д. Скалапино и И. Вада (темные точки), основанным на теории с сильной связью (см. для деталей ссылку [1], особенно гл. 10).

Если существуют матричные элементы притягивающего взаимодействия между состояниями ψ_i, то для получения состояния с наименьшей энергией квазичастичные состояния в конфигурациях ψ_i должны быть сгруппированы в пары ($\mathbf{k}_{1u}$, $\mathbf{k}_{2d}$), ($\mathbf{k}'_{1d}$, $\mathbf{k}'_{2u}$) (u — значок для спина вверх, d — для спина вниз). Заполнение этих уровней должно быть таким, что или оба элемента пары заняты, или оба пусты. Далее, поскольку любая пара

может рассеяться в другую, то все они должны иметь один и тот же импульс

$$\hbar(\mathbf{k}_1+\mathbf{k}_2)=\hbar(\mathbf{k}_1'+\mathbf{k}_2')=\mathbf{p}_s. \qquad (6)$$

Если $\mathbf{p}_s = 0$, то электроны пары обладают противоположными спинами и импульсами.

Заметим, что в состоянии с импульсом пары, равным $\mathbf{p}_s$, находится макроскопически большое число частиц. Это есть та особенность, которая соответствует идее Лондона о конденсации в импульсном пространстве. Общий импульс пар $\mathbf{p}_s$ соответствует импульсу $\mathbf{p}_s$, входящему в теорию Гинзбурга — Ландау.

В сверхпроводнике существует спектр возбуждений квазичастиц, находящийся в однозначном соответствии со спектром нормального состояния. Если ε_k — энергия возбуждения квазичастицы в нормальном состоянии, то соответствующая энергия возбуждения в сверхпроводнике есть $E_k = (\varepsilon_k^2 + \Delta^2)^{1/2}$ (Δ — параметр энергетической щели). Поскольку величина Δ является мерой спаривания, то ее принято называть потенциалом спаривания. С увеличением температуры Δ уменьшается и обращается в нуль при $T = T_c$. Квазичастичные возбуждения рождаются попарно, и минимальная энергия, необходимая для рождения пары, равна энергетической щели: $E_g = 2\Delta$. Как показано в рис. 1, изменение Δ с температурой подтверждается непосредственно в эксперименте.

Незатухающие токи

Можно рассмотреть, как на основе этой картины объяснить существование в сверхпроводнике незатухающего тока. Чтобы упростить обсуждение, мы выберем векторный потенциал A равным нулю, $\mathbf{A} = 0$, так что $\mathbf{p}_s = m^*\mathbf{v}_s$ является общим импульсом пар относительно решетки или неподвижной системы отсчета. Будем считать, что в результате рассеяния квазичастиц они приходят в равновесие с неподвижной решеткой, но $\mathbf{p}_s$ остается фиксированным. Рассеяние квазичастиц не изменяет $\mathbf{p}_s$. В нормальной системе рассеяние уменьшает ток до нуля, но в сверхпроводнике этого не происходит и поток остается и после установления квазичастичного равновесия и сохраняется постоянно. Это и есть как раз сверхтекучий поток $\rho_s\mathbf{v}_s$, величина которого определяет ρ_s. Поток тепла, однако, исчезает, поскольку сверхпроводящий ток не несет энтропии.

Только макроскопические возбуждения, такие, как вихри, могут изменить $\mathbf{p}_s$ и привести к распаду сверхтекучего тока. Это может иметь место в сверхпроводниках 2-го рода в смешанном состоянии или в тонкой пленке вблизи T_c. Метастабильность незатухающих токов обсуждалась Ф. Блохом [15].

Купер, Шриффер и я обнаружили, что удобно выразить волновую функцию основного состояния сверхпроводника с помощью операторов рождения квазичастиц, действующих на вакуумное состояние:

$$\Psi_{sg}=\prod_k (u_k+v_k c_{ku}^+ c_{-kd}^+)\,\Psi_{vac}=\sum_N a_N\Psi_N, \qquad (7)$$

где $|u_k|^2+|v_k|^2=1$. Произведение $c_{ku}^+ c_{-kd}^+$ рождает пару в состоянии ($\mathbf{k}u$, $-\mathbf{k}d$). Произведение по всем $\mathbf{k}$ содержит множество конфигураций с различным числом пар N. Существует амплитуда вероятности v_k, что парное состояние занято, и u_k, что данное состояние не занято в любой конфигурации. Записанная в этом виде функция Ψ_{sg} является суперпозицией состояний Ψ_N с различным числом пар N, но амплитуда a_N сосредоточена вблизи среднего числа N, равного N_0.

Относительные фазы u_k и v_k остаются произвольными. То есть если мы заменим v_k на $v_k e^{i\chi}$, то Ψ_{sg} примет вид [16]

$$\Psi_{sg} = \sum_N a_N e^{iN\chi} \Psi_N. \tag{8}$$

Это та самая фаза χ, которая соответствует фазе в теории Гинзбурга — Ландау. Если χ медленно меняется в пространстве, то мы получаем состояние с локальным импульсом пары p_s, причем $\mathbf{p}_s = \hbar \operatorname{grad} \chi$.

Можно было бы, конечно, спроектировать волновую функцию Ψ_{sg}, чтобы получить состояние с определенным N, но возникающая при этом волновая функция оказывается гораздо более сложной, чем выражение (7). И вообще, то, что вначале было введено из соображений математического удобства, как оказалось, имеет хороший физический смысл и позволяет нам определить понятие фазы. В квантовомеханическом смысле переменные N и χ являются сопряженными переменными, такими, как p и q (в предположении, что N достаточно велико, чтобы его можно было рассматривать как непрерывную переменную). Для волновой функции вида (8) оператор N_{op} дается градиентом фазы

$$N_{\text{op}} = -i \frac{\partial}{\partial \chi} \tag{9}$$

и соотношение неопределенности имеет вид $\Delta N \, \Delta\chi \approx 1$. Поскольку N очень велико, практически обе переменные N и χ могут быть определены с большой точностью ($\Delta N/N \ll 1$).

Вычисления были выполнены для простейшей модели, в которой предполагалось, что матричные элементы эффективного взаимодействия при рассеянии пары ($\mathbf{k}u$, $-\mathbf{k}d$) в ($\mathbf{k}'u$, $-\mathbf{k}'d$) являются притягивающими и равны некоторой постоянной $-V$ для квазичастичных состояний с энергиями, не превышающими $\hbar\omega_c$ вблизи поверхности Ферми (для $|\varepsilon| > \hbar\omega_c$ считалось, что матричные элементы равны нулю). Энергия обрезания выбиралась равной характерной фононной энергии порядка $k\theta_D$, где θ_D — дебаевская температура. В этой модели разность энергий сверхпроводящего и нормального состояний при $T = 0$ равняется следующей величине:

$$W_s - W_u = -N(0)\,\Delta^2(0)/2, \tag{10}$$

$\Delta(0)$ — потенциал спаривания при нулевой температуре:

$$\Delta(0) = 2\hbar\omega_c \exp\left(-\frac{1}{N(0)V}\right), \tag{11}$$

$N(0)$ — плотность состояний электронов на поверхности Ферми. Температура перехода, по которой Δ обращается в нуль, имеет вид

$$kT_c = 1{,}14\hbar\omega_c \exp\left(-\frac{1}{N(0)V}\right).$$

Рождение и уничтожение

В нашей первой работе мы использовали несколько громоздкую схему для описания волновых функций возбужденных состояний сверхпроводника и их матричных элементов. Вскоре после этого Н. Н. Боголюбов и Д. Г. Валатин [17] независимо показали, что эти возбуждения могут быть записаны с помощью квазичастичных операторов, являющихся линейной комбинацией операторов рождения и уничтожения квазичастиц в нормальном состоянии:

$$\gamma^+_{ku} = u_k c^+_{ku} - v_k c_{-kd}, \tag{12а}$$

$$\gamma^+_{-kd} = u_k c^+_{kd} + v_k c_{-ku} \tag{12б}$$

Основное состояние сверхпроводника представляет собой вакуум для этих новых операторов:

$$\gamma_{ku}\Psi_{sg} = \gamma_{-kd}\Psi_{sg} = 0. \tag{13}$$

Действие этих операторов определено на состояниях, имеющих вид равенства (7) и являющихся линейной суперпозицией состояний с различным числом пар.

Зная полный набор таких состояний, мы можем вычислить свободную энергию. Возникает фазовый переход II рода при $T = T_c$. Этот набор квазичастичных состояний может быть использован как базис для вычисления по теории возмущений различных транспортных свойств сверхпроводников (вычисление, может быть, несколько труднее, чем для случая нормального металла).

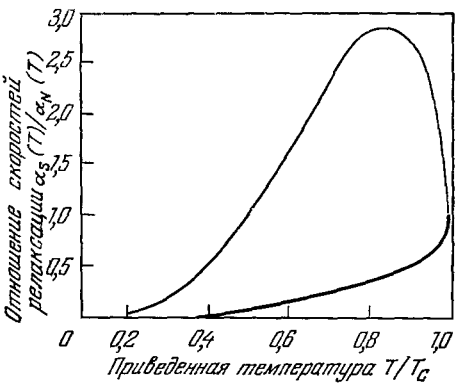

Рис. 2. Эффекты когерентности в рассеянии электронов с противоположными импульсами и спинами приводят к сильному различию в поведении скорости релаксации ядерного спина (тонкая кривая), которая связана с процессами переворота спина электрона, и кривой поглощения ультразвука (жирная кривая), которая с таким переворотом не связана.

Согласие теории с экспериментальными данными по обеим этим характеристикам было первым подтверждением теории спаривания. Отношение скоростей релаксации ядерного спина в сверхпроводящем состоянии к нормальному как функция критической температуры была вычислена Гебелем с подстановкой экспериментальных данных по алюминию. Кривая поглощения ультразвука основывается на данных Р. Морза, Г. Бема и теории БКШ.

Своеобразной особенностью теории является наличие когерентности между рассеянием частиц в спаренных состояниях ku, $-kd$. Это в свою очередь приводит к интерференции в рассеянии, соответственно увеличивающей или уменьшающей данный эффект в зависимости от природы самого рассеяния. Таким образом оказалось возможным объяснить и резкое уменьшение поглощения ультразвука, и возрастание скорости релаксации ядерного спина при уменьшении температуры ниже критической (см. рис. 2). Мы показали, что отклик на внешнее постоянное магнитное поле приводит к эффекту Мейснера, причем выражение для плотности возникающего тока совпадает с формулой, предложенной ранее Пиппардом [10] из феноменологических соображений. Мы смогли объяснить также появление поглощения в тонкой пленке при частотах $\hbar\omega$ бо́льших, чем энергетическая щель 2Δ. Р. Е. Глоувер и М. Тинкхэм [18] наблюдали такое поглощение в пленке свинца для излучения в далекой инфракрасной области.

Маттис и я [19] провели вычисление отклика сверхпроводника на внешнее электромагнитное поле для случая произвольных частот и волновых векторов, а Г. Рикайзен, Л. Тьюорд и я [20] получили выражение для теплопроводности сверхпроводников. Хотя оставались некоторые расхождения между экспериментом и теорией (впрочем, к настоящему времени уже решенные), в общем согласие между теорией и экспериментом для очень широкого круга явлений было на удивление хорошим.

Работа 1957 г. содержала в себе, по существу, лишь следующие ограничения:

1. Рассматривались только однородные системы, в которых потенциал спаривания не зависел ни от времени, ни от координат.

2. Пренебрегалось влиянием времени жизни квазичастиц как в нормальном, так и в сверхпроводящем состояниях.

3. При рассмотрении эффективного взаимодействия, обусловленного фононами, мы пренебрегли влиянием запаздывания, возникающего из-за конечной скорости фонона.

4. Теория была записана в такой форме, которая не обладала в явном виде градиентной инвариантностью.

5. Пренебрегалось влиянием анизотропии, существующей в реальных металлах.

6. Не было учтено также влияние средней длины пробега электронов за счет рассеяния на примесях.

Последующие достижения

Используя современную технику теории многих тел, множество физиков во всем мире приняло участие в устранении этих и ряда других ограничений исходной теории. Андерсон [21], а позднее в более законченном виде Рикайзен [22], включив в рассмотрение коллективные возбуждения, придали теории полностью градиентно инвариантный вид. Более общая формулировка теории была дана Н. Н. Боголюбовым, В. В. Толмачевым, Д. В. Ширковым [23] и Намбу [24]. Мощный метод температурных функций Грина был введен в теорию сверхпроводимости Л. П. Горьковым [25] и рядом других исследователей [26]. Горьков показал, что уравнения Гинзбурга — Ландау справедливы при температурах вблизи T_c, а эффективная волновая функция $\psi(\mathbf{r})$ пропорциональна комплексному, зависящему от координат параметру щели $\Delta(\mathbf{r})$.

Боголюбов [23] получил обобщенную схему спаривания, которая может быть использована и при решении задач с переменной в пространстве функцией $\Delta(\mathbf{r})$. Его метод был использован П. де Женном [27] и другими при рассмотрении структуры вихрей в сверхпроводниках II рода, поверхностной сверхпроводимости, эффекта близости и ряда других проблем.

Теория Андерсона [28] «грязных» сверхпроводников позволила учесть влияние длины свободного пробега, возникающей из-за рассеяния на немагнитных примесях. Независимо Маттис и я [19] использовали аналогичные методы, чтобы показать, что длина свободного пробега входит в выражение для отклика сверхпроводника на внешнее электромагнитное поле точно таким образом, как это было ранее предположено Пиппардом из феноменологических соображений.

Абрикосов и Горьков [29] использовали метод функций Грина для вычисления рассеяния с переворотом спина на магнитных примесях в сверхпроводнике. Это рассеяние приводит к разрыву пары и быстрому уменьшению температуры перехода при увеличении концентрации магнитных примесей. Вблизи тех концентраций, при которых T_c обращается в нуль, существует область, в которой энергетическая щель в спектре возбуждений квазичастиц отсутствует, но материал продолжает оставаться сверхпроводящим.

Эффект Джозефсона

Одним из наиболее ярких успехов теории было предсказание Б. Джозефсоном существования сверхтекучего потока через туннельный контакт [30]. Так как его теория выявляет некоторые основные особенности сверхпроводимости и подчеркивает важность такого параметра, как фаза, я вкратце рассмотрю ее далее. Вообще, понимание явления туннелирования было очень важно для изучения процессов в сверхпроводниках с сильной связью и для понимания электрон-фононного взаимодействия.

В 1960 г. И. Гиавер [31] изготовил первый туннельный контакт и таким образом предложил новый мощный метод изучения сверхпроводимости. Тонкий оксидный слой, через который могут туннелировать электроны, разделяет металлы по двум сторонам контакта. Если один из этих металлов является нормальным, а другой — сверхпроводящим, то изучение зависимости туннельного тока от напряжения на контакте позволяет получить плотность состояний электронов в сверхпроводнике. В 1962 г. Джозефсон предсказал, что если металлы на обоих концах туннельного контакта находятся в сверхпроводящем состоянии, то через контакт может протекать ток без подачи на контакт напряжения. Этот ток пропорционален синусу разности фаз волновых функций сверхпроводников на разных сторонах контакта:

$$J_s = J_1 \sin(\chi_1 - \chi_2). \tag{14}$$

Множество изящных экспериментов было проведено Дж. Роуэллом [32], Р. Джаклевик, Дж. Ламбе, Д. Мерсаро и А. Силвером [33], чтобы продемонстрировать эффекты, связанные с интерференцией фазы в сверхпроводниках, напоминающие дифракцию света на одной и двух щелях в оптике.

Если на контакт подается напряжение, то разность фаз линейно нарастает со временем:

$$\chi_1(t) - \chi_2(t) = \chi_1(0) - \chi_2(0) + \omega t, \tag{15}$$

где ω дается условием Джозефсона

$$\omega = 2e(V_1 - V_2)/\hbar. \tag{16}$$

Это возрастание разности фаз приводит к появлению переменного тока с частотой ω, который для разности напряжений порядка нескольких милливольт находится в микроволновой области частот. Если на контакт направить микроволновое излучение с частотой $\hbar\omega_a$, то оно приведет к биениям тока Джозефсона. В вольт-амперной характеристике контакта появляются ступеньки при напряжениях $V_1 - V_2$, кратных $\hbar\omega_a/2e$. Такие ступеньки впервые наблюдались С. Шапиро [34], и один из таких примеров изображен на рис. 3.

Точно измеряя напряжение, при котором возникают такие ступеньки для известной частоты ω_a, У. Паркер, Б. Тейлор и Д. Лангенберг [35] провели прецизионное измерение отношения $2e/h$. Они нашли

$$\frac{2e}{h} = 4{,}835976\,(12)\cdot 10^{14} \pm 2{,}4\,\frac{\text{Мгц}}{\text{мкв}}. \tag{17}$$

Тейлор [36] использовал эти измерения для проверки значений фундаментальных констант.

Возникает вопрос: является ли джозефсоновское соотношение для частоты абсолютно точным или для его уточнения необходимы поправки, возникающие из квантовой электродинамики или из-за каких-либо других причин? Существует небольшое частотное затягивание испущенного излучения. Теория показывает, однако, что не должно существовать никаких поправок к разности частот, измеренных Шапиро с помощью ступенек на вольт-амперной характеристике. Следуя Андерсону [37], можно считать, что связанная с контактом свободная энергия, возникающая из-за того, что пары могут туннелировать через контакт вперед и назад, зависит от разности фаз $\chi_1 - \chi_2$ и от разности числа пар в обеих частях контакта, а также и от температуры. Для $\hbar(\chi_1 - \chi_2)$ мы имеем следующее уравнение движения:

$$\hbar\frac{\partial(\chi_1 - \chi_2)}{\partial t} = -\frac{\partial F}{\partial(N_1 - N_2)} = 2e(V_1 - V_2). \tag{18}$$

Скорость изменения свободной энергии за счет изменения числа пар, по определению, равна $2e(V_1 - V_2)$ — разности электрохимических потенциалов, обусловленной переносом пар. Интегрирование уравнения (18) по времени приводит к равенству (15).

Используя технику джозефсоновских контактов, можно обнаруживать экстремально малую разность потенциалов. Сравнивая поведение

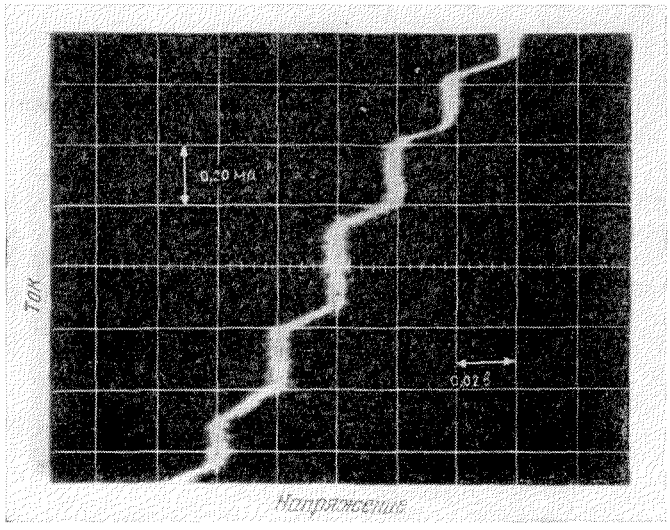

Рис. 3. Вольт-амперная характеристика туннельного контакта Джозефсона во внешнем микроволновом поле.

Ступени на вольт-амперной характеристике появляются при напряжениях, соответствующих джозефсоновскому условию $n\hbar\omega = 2eV$. Экспериментальные данные взяты из работы С. Шапиро для контакта ниобий — окисел — свинец при температуре 4,2° К и микроволновом поле 9,75 *Ггц/сек*.

контактов, сделанных из разных материалов, при наложении на них одной и той же частоты, Д. Кларк [38] показал, что ступеньки на вольт-амперных характеристиках находятся у всех контактов на одних и тех же местах с точностью до 10^{-8}. Этот факт доказывает, что связь между напряжением и частотой совершенно не зависит от материала контакта.

Сильная связь

Другим важным применением туннельной техники является определение плотности энергетических состояний электронов. С этой целью используют контакт между нормальным металлом A и исследуемым сверхпроводником B. Отношение проводимости контакта для случая, когда B находится в сверхпроводящем состоянии, к проводимости этого же контакта для B в нормальном состоянии дает нам туннельную плотность состояний $N_T(E)$ как функцию энергии E, отсчитанной от поверхности Ферми ($E = eV$, V — приложенное напряжение). Как показано Шриффером [26], в изотропном материале

$$\frac{(dI/dv)_s}{(dI/dv)_n} = \frac{N_T(E)}{N(0)} = \mathrm{Re}\left(\frac{E}{(E^2-\Delta^2)^{1/2}}\right), \tag{19}$$

где $\Delta(E)$ — комплексный, зависящий от энергии потенциал спаривания. Используя соотношения Крамерса — Кронига, из туннельных измерений

можно получить как действительную, так и мнимую части $\Delta(E)$. Знание этих величин совместно с плотностью состояний $N(0)$ позволяет полностью определить необходимую функцию Грина. После этого мы можем получить различные термодинамические и транспортные свойства сверхпроводника в прекрасном согласии с экспериментальными данными. Наиболее важно это для сверхпроводников с сильной связью, где есть существенная зависимость от энергии.

Намбу [24] и Г. М. Элиашберг [39] получили замкнутые интегральные уравнения для определения $\Delta(E)$, в которые входят константы электрон-фононной связи α_q и плотность состояний фононов $F(\omega_q)$. Здесь q — волновой вектор фонона, $\hbar\omega_q$ — энергия фонона. Шриффер, Скалапино и Уилкинс [40] решили эти уравнения для случая свинца. У. Макмиллан [41] разработал программу численного расчета величины $\alpha_q^2 F(\omega_q)$ непосредственно по данным, полученным из туннельных характеристик, и применил ее для целого ряда случаев. Эта работа представляет большую ценность для окончательного выяснения природы сверхпроводимости в реальных металлах.

Современные проблемы

Некоторые из наиболее активно изучаемых в настоящий момент проблем связаны с изменением потенциала спаривания во времени и пространстве. Среди них следующие:

1) энергия и движение границы между нормальной и сверхпроводящей областями в промежуточном состоянии сверхпроводника I рода;

2) эффект близости;

3) эффект Томаша в туннелировании, возникающий из-за рассеяния квазичастиц на потенциале спаривания;

4) свободная энергия, спектр квазичастичных возбуждений и движение вихревых нитей в сверхпроводниках II рода;

5) поверхностная сверхпроводимость, вычисление H_{c_3} и отклика на электромагнитное поле;

6) флуктуации, особенно в тонких пленках, приводящие к сдвигу T_c и уменьшению сопротивления в нормальном состоянии выше T_c.

Для решения этих проблем часто используется метод функций Грина. Прогресс был достигнут в решении ряда этих проблем при температурах вблизи или выше T_c и вблизи H_{c_2}, когда Δ можно рассматривать как малый параметр. Чтобы решить проблему при любом Δ, мои коллеги и я попытались решить уравнения Боголюбова для спектра возбуждений квазичастиц в рамках квазиклассического приближения методом ВКБ. Р. Кюммель, А. Якобс, Л. Тьюорд и я [42] вычислили этим методом свободную энергию вихревой нити при низких температурах и магнитных полях вблизи H_{c_1}.

Для сравнения теории и эксперимента обычно необходимые параметры измерялись экспериментально. В конечном счете, хотелось бы иметь возможность предсказывать параметры сверхпроводящего состояния до их измерения и понимать, как они изменяются от материала к материалу.

Б. Маттиас, который получил заслуженное признание за свою роль в открытии большого числа новых сверхпроводящих соединений, жалуется, что теоретики совершенно не помогали ему в его исследовании почти всей периодической таблицы элементов при отыскании новых сверхпроводящих материалов с необычными свойствами.

Достижение лучшего понимания микроскопической основы различных параметров материала (таких, как температура перехода) остается очень

важной задачей. В этом направлении имеются некоторые успехи: температуры переходов в простых металлах (таких, как алюминий и свинец) могут быть вычислены непосредственно из «первых принципов».

Вероятно, наиболее интригующая проблема сверхпроводимости заключается в том, могут ли привести к притяжению между электронами какие-либо другие взаимодействия, кроме электрон-фононных. Был предложен целый ряд механизмов притяжения, имеющих дело только с электронными возбуждениями. Они включают в себя обмен виртуальными экситонами (связанная электрон-дырочная пара), возбуждение низколежащих f-уровней (предположительно для лантана) и возбуждение низкоэнергетических состояний в ответвлениях линейной цепочки полимера (предложение У. Литтла). Существует надежда, что если установить наличие таких механизмов и научиться ими управлять, то появится возможность создавать сверхпроводящие материалы, которые будут оставаться таковыми вплоть до весьма высоких температур, вероятно, до температур жидкого азота, а возможно, и до комнатных *). Хотя существование таких нефононных механизмов кажется вполне возможным, однако этот факт не установлен должным образом ни теоретически, ни экспериментально.

После более чем десятилетия развития микроскопической теории существует множество нерешенных проблем, и можно ожидать бурного развития всей этой отрасли в ближайшие годы. Большая часть исследований, по-видимому, будет сосредоточена на изучении специфических материалов.

Наше рассмотрение относилось только к сверхпроводимости в металлах. Очень близкие явления наблюдаются и в сверхтекучем гелии. Понятия и математические методы теории сверхпроводимости были успешно применены и к эффектам спаривания в ядрах. Может оказаться, что нейтронные звезды (пульсары) являются сверхтекучими. Некоторые из идей, возникших в связи со сверхпроводимостью, в частности те, которые связаны с проблемой вырождения основного состояния, были использованы в теории элементарных частиц. Можно надеяться, что в дальнейшем сами эти области физики будут развиваться так, что теория сверхпроводимости тоже получит выгоду от взаимодействия со своими соседями.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Superconductivity (R. D. Parks, ed.), v. 1, 2, Marcel Dekker Inc., N.Y. 1969.
2. J. Bardeen, L. N. Cooper, J. R. Schrieffer, Phys. Rev. **106**, 162 (1957); **108**, 1175 (1957).
3. C. J. Gorter, H. B. G. Casimir, Phys. Z. **35**, 963 (1934); Zs. techn. Phys. **15**, 539 (1934).
4. H. London, F. London, Proc. Roy. Soc. (L) **A149**, 71 (1935).
5. В. Л. Гинзбург, Л. Д. Ландау, ЖЭТФ **20**, 1064 (1950).
6. F. London, Superfluids, v. 1, J. Wiley, N. Y., 1950.
7. B. S. Deaver, Jr., W. M. Fairbank, Phys. Rev. Lett., **7**, 43 (1961); R. Doll, M. Näbauer, Phys. Rev. Lett. **7**, 51 (1961).
8. H. Fröhlich, Phys. Rev. **79**, 845 (1950).
9. M. A. Biondi, A. T. Forrester, M. P. Garfunkel, C. B. Satterthwaite, Rev. Mod. Phys. **30**, 1109 (1958).
10. A. B. Pippard, Proc. Roy. Soc. (L) **A216**, 547 (1953).
11. В. Л. Гинзбург, УФН **48**, 25 (1952); M. R. Schafroth, Phys. Rev. **100**, 463 (1955).
12. L. N. Cooper, Phys. Rev. **104**, 1189 (1956).
13. J. Bardeen, D. Pines, Phys. Rev. **99**, 1104 (1955).
14. А. А. Абрикосов, ЖЭТФ **32**, 1442 (1957).

*) По этой проблеме см. статьи В. Л. Гинзбурга, УФН **95**, 91 (1968); УФН **101**, 185 (1970). (*Прим. ред.*)

15. F. Bloch, Phys. Tod. **19**, 27 (1966).
16. P. W. Anderson, Phys. Rev. **110**, 827 (1958).
17. Н. Н. Боголюбов, Nuovo Cim. **7**, 794 (1958); J. G. Valatin, Nuovo Cim. 7, 843 (1958).
18. R. E. Glover III, M. Tinkham, Phys. Rev. **108**, 243 (1957).
19. D. C. Mattis, J. Bardeen, Phys. Rev. **111**, 412 (1958).
20. J. Bardeen, G. Rickayzen, L. Tewordt, Phys. Rev. **113**, 982 (1959).
21. P. W. Anderson, Phys. Rev. **112**, 1900 (1958).
22. G. Rickayzen, Phys. Rev. **115**, 795 (1959).
23. Н. Н. Боголюбов, В. В. Толмачев, Д. В. Ширков, Новый метод в теории сверхпроводимости, М., Физматгиз, 1958.
24. Y. Nambu, Phys. Rev. **117**, 648 (1960).
25. Л. П. Горьков, ЖЭТФ **34**, 735 (1958).
26. J. R. Schrieffer, Theory of Superconductivity, W. A. Benjamin, N. Y., 1964.
27. P.-G. de Gennes, Superconductivity in Metals and Alloys, W. A. Benjamin, N. Y., 1966.
28. P. W. Anderson, J. Phys. Chem. Sol. **11**, 26 (1959).
29. А. А. Абрикосов, Л. П. Горьков, ЖЭТФ **39**, 1781 (1960).
30. B. D. Josephson, Phys. Rev. Lett. **1**, 251 (1962); Adv. Phys. **14**, 419 (1965).
31. I. Giaver, Phys. Rev. Lett. **5**, 147, 464 (1960).
32. J. M. Rowell, Phys. Rev. Lett. **11**, 200 (1963).
33. R. C. Jaklevic, J. Lambe, J. E. Mercereau, A. H. Silver, Phys. Rev. Lett. **12**, 159 (1964); Phys. Rev. **A140**, 1628 (1965).
34. S. Shapiro, Phys. Rev. Lett. **11**, 80 (1963).
35. W. H. Parker, B. N. Taylor, D. N. Langenberg, Phys. Rev. Lett. **18**, 287 (1967).
36. B. N. Taylor, W. H. Parker, D. N. Langenberg, Rev. Mod. Phys. **41**, 375 (1969); Phys. Tod. **22**, № 8, 66 (1969).
37. P. W. Anderson, chap. I in «Prog. in Low Temp.», v. 5 (C. J. Gorter, ed.), N.-Holl., Amst., 1967.
38. J. Clarke, Phys. Rev. Lett. **21**, 1566 (1968).
39. Г. М. Элиашберг, ЖЭТФ **38**, 966 (1960).
40. J. R. Schrieffer, D. J. Scalapino, J. W. Wilkins, Phys. Rev. Lett. **10**, 336 (1963); Phys. Rev. **148**, 263 (1966).
41. W. L. McMillan, Phys. Rev. **167**, 331 (1968).
42. J. Bardeen, R. Kümmel, A. Jacobs, L. Tewordt, Phys. Rev. (в печати).
43. K. Mendelssohn, Phys. Tod. **22**, No. 4, 46 (1969).
44. W. V. Houston, Phys. Tod. **16**, No. 9, 36 (1963).
45. G. Uhlenbeck, Phys. Tod. **13**, No. 7 (1960).