

УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК

СВЕРХПРОВОДИМОСТЬ ¹⁾

Д. Шенберг, Москва

ГЛАВА V. ТЕРМОДИНАМИКА СВЕРХПРОВОДИМОСТИ

Идея о применении термодинамики к переходу из сверхпроводящего в нормальное состояние была впервые высказана Кеезом¹, а затем Рутгерсом² и детально развита Гортером³. Однако в то время полагали, что переход в магнитном поле является существенно необратимым, поскольку сверхпроводник рассматривался как идеальный проводник (в смысле, указанном в гл. II), так что поверхностные токи, связанные с полем, при разрушении сверхпроводимости исчезали бы с выделением джаулева тепла. Эта предполагаемая необратимость делала сомнительной трактовку Гортера, и казалось удивительным, что его результаты хорошо согласуются с опытом. Причина этого согласия выяснилась впоследствии, после открытия эффекта Мейсснера, показавшего, что исчезновение поверхностных токов в чистом металле в действительности не связано ни с какими необратимыми превращениями энергии (несколько аналогично исчезанию поверхностных токов у ферромагнетика в точке Кюри), так что основное предположение Гортера об обратимости оказывается правильным.

Термодинамика сверхпроводящего превращения в магнитном поле вполне аналогична всякому другому фазовому переходу, и все результаты проще всего могут быть получены путем приравнивания свободных энергий обеих фаз. Для того чтобы определить свободную энергию сверхпроводящей фазы в магнитном поле, удобнее всего рассмотреть длинный провод, так как в этом случае поле на поверхности сверхпроводника равно внешнему полю. Если G_s есть свободная энергия единицы объема в отсутствии поля²⁾, тогда в поле H она равна $G_s - \frac{1}{2} HI$, где $-\frac{1}{2} HI$ есть энергия намагничивания. Поскольку $I = -\frac{H}{4\pi}$, то свободная энергия

¹⁾ Продолжение. Начало см. Успехи физич. наук, 19, 448, 1938.

²⁾ Рассматриваемая здесь свободная энергия есть, строго говоря, свободная энергия Гиббса, часто называемая термодинамическим потенциалом.

есть $G_s + \frac{H^2}{8\pi}$. Свободная энергия G_n нормального состояния не изменяется в магнитном поле, поскольку в магнитном поле нет намагничивания. Когда поле делается равным H_c , свободные энергии обеих фаз становятся одинаковыми, и две фазы могут сосуществовать в равновесии друг с другом; при меньших полях существует только сверхпроводящее состояние как соответствующее меньшей свободной энергии, а при больших полях — только нормальная фаза. Таким образом условие фазового равновесия есть

$$G_n = G_s + \frac{H_c^2}{8\pi}. \quad (1)$$

Хотя мы вывели это условие, рассматривая длинную проволоку, оно в действительности является вполне общим. Если тело обладает отличным от нуля коэффициентом размагничивания, то переход всего тела из сверхпроводящего в нормальное состояние растянут по целому интервалу внешних полей; однако, как мы видели в гл. III, в течение этого перехода образец распадается на большое число сверхпроводящих и нормальных областей, и поле на их границах всегда равно H_c . Более детальное рассмотрение, в которое мы здесь не входим, показывает, что уравнение (1) является условием фазового равновесия между сверхпроводящими и нормальными областями также и при таком постепенном переходе.

Из уравнения (1) мы можем вывести разности между всеми термодинамическими величинами обеих фаз. Так, дифференцируя по температуре, мы находим разность между энтропиями нормальной и сверхпроводящей фазы, поскольку $S = -\frac{\partial G}{\partial T}$. Имеем

$$S_n - S_s = -\frac{H_c}{4\pi} \frac{dH_c}{dT}. \quad (2)$$

Поскольку $\frac{dH_c}{dT}$ всегда отрицательно, то мы видим, что энтропия сверхпроводящего состояния всегда меньше (или равна, если $H_c = 0$) энтропии нормального состояния; другими словами, сверхпроводящее состояние соответствует более упорядоченному состоянию металла. Разность энтропий обращается в ноль при нормальной температуре перехода T_0 , т. е. при отсутствии магнитного поля; согласно теореме Нерста она должна исчезнуть также и при абсолютном нуле; это значит, что при $T = 0$ должно быть $\frac{dH_c}{dT} = 0$, что находится, повидимому, в согласии с экспериментальными результатами (измерения, правда, не производились до температур, достаточно низких для того, чтобы сделать это согласие вполне определенным). Поскольку разность энтропий исчезает как при $T = T_0$, так и при $T = 0$, то она должна где-то пройти через максимум (рис. 17).

Из (2) мы видим также, что при изотермическом разрушении сверхпроводимости магнитным полем поглощается тепло, а если

переход совершается адиабатически, то понижается температура (величину этого охлаждения мы рассмотрим ниже). Тепло, поглощаемое при переходе единицы объема из сверхпроводящего в нормальное состояние при температуре T , равно

$$Q = T(S_n - S_s) = -\frac{TH_c}{4\pi} \frac{dH_c}{dT}. \quad (3)$$

Этот результат вполне аналогичен известному уравнению Клайперона-Клаузиуса, где переменные p и V заменены соответственно на $\frac{H_c}{4\pi}$ и B . Мы видим, что это тепло отсутствует при нормальной температуре перехода T_0 . Таким образом в отсутствии магнитного поля нет теплоты перехода. Это уже было упомянуто в гл. I как экспериментальный факт.

Дифференцируя (2) по T , находим разность теплоемкостей (на единицу объема)

$$\Delta c = c_s - c_n = \frac{T}{4\pi} H_c \frac{d^2 H_c}{dT^2} + \frac{T}{4\pi} \left(\frac{dH_c}{dT} \right)^2. \quad (4)$$

В частности, в отсутствии магнитного поля (т. е. при $T = T_0$), имеем

$$\Delta c = \frac{T}{4\pi} \left(\frac{dH_c}{dT} \right)^2. \quad (5)$$

Эта формула известна под названием формулы Рутгерса и показывает, что если металл охлаждается или нагревается в отсутствии магнитного поля, то теплоемкость испытывает скачок в точке перехода. В отсутствии магнитного поля теплоемкость сверхпроводящей фазы, очевидно, всегда больше, чем у нормальной фазы, но при более низких температурах (т. е. когда сверхпроводимость разрушается магнитным полем) знак $c_s - c_n$ должен измениться соответственно тому, что $S_s - S_n$ проходит через минимум. Скачок теплоемкости был экспериментально обнаружен Кеезомом и Коком⁴ у олова и таллия и очень хорошо согласуется с формулой Рутгерса, подтверждая этим, что предположение об обратимости, лежащее в основе термодинамической трактовки, действительно справедливо.

Формулы (4) и (3) определяют тепло перехода и теплоемкость для полного перехода между сверхпроводящей и нормальными фазами. Однако, как мы уже отмечали, если образец имеет отличный от нуля коэффициент размагничивания, то этот переход в действительности растянут по целому интервалу внешних полей при постоянной температуре (поле же на сверхпроводящих границах все время равно H_c) или по интервалу температур, если внешнее поле постоянно (в этом случае поле на сверхпроводящих границах тоже всегда равно H_c , но это H_c меняется с температурой). Так, если переход происходит при постоянной температуре у эллипсоида с коэффициентом размагничивания $4\pi\ell$, то переход будет

¹⁾ Этот результат был впервые получен Кеезомом¹ в 1924 г.

происходить постепенно по мере изменения внешнего поля от $(1-n)H_c$ до H_c и соответственно этому тепло Q (1) будет поглощаться постепенно. Аналогично (4) дает только разность теплоемкостей перед началом перехода и после его конца, но ничего не говорит о том, как меняется теплоемкость в течение перехода. С целью выяснить, как меняется теплоемкость в течение перехода, определим количество тепла, которое должно быть сообщено эллипсоиду для того, чтобы повысить его температуру на dT при постоянном значении H внешнего поля, находящемся в промежуточной области. В гл. III мы видели, что в промежуточном состоянии мы имеем дело с тонкой смесью нормальной и сверхпроводящей фаз, количества которых соответственно пропорциональны x и $1-x$, где

$$x = \frac{B}{H_c}. \quad (6)$$

При повышении температуры на dT , H_c несколько уменьшится, а x увеличится, т. е. увеличится количество нормальной фазы. Это превращение доли dx образца из сверхпроводящего в нормальное состояние, однако, требует количества тепла Qdx , так что повышение температуры потребует большего количества тепла, чем это надо было бы для каждой из чистых фаз в отдельности. Другими словами, теплота перехода вместо того, чтобы обнаружиться непосредственно, проявляется как аномалия — как увеличение теплоемкости. Отвлекаясь от теплоты перехода, мы можем написать для теплоемкости промежуточного состояния $xc_n + (1-x)c_s$, а потому действительно наблюдаемая теплоемкость будет

$$c = xc_n + (1-x)c_s + Q \frac{dx}{dT}. \quad (7)$$

Подставляя значение x из (6), значение B из гл. III, т. е. $B = H_c - \frac{(H_c - H)}{n}$, и значение Q из (3), находим для теплоемкости металла, в промежуточном состоянии ¹⁾

$$c = c_n \left[1 - \frac{1}{n} \left(1 - \frac{H}{H_c} \right) \right] + c_s \left[\frac{1}{n} \left(1 - \frac{H}{H_c} \right) \right] + \frac{T}{4\pi n} \frac{H}{H_c} \left(\frac{dH_c}{dT} \right)^2. \quad (7a)$$

Мы видим, что при $H = (1-n)H_c$ теплоемкость скачком увеличивается от значения c_s до $c_s + \frac{T(1-n)}{4\pi n} \left(\frac{dH_c}{dT} \right)^2$, а затем продолжает изменяться (увеличиваясь или уменьшаясь, смотря по значению температуры), пока внешнее поле не достигнет H_c ; в этот момент теплоемкость скачком падает от $c_n + \frac{T}{4\pi n} \left(\frac{dH_c}{dT} \right)^2$ до c_n . Если вместо теплоемкости измерять только поглощение тепла при разрушении сверхпроводимости при увеличении магнитного поля, мы найдем, что при увеличении поля на dH должно поглотиться тепло Qdx , где dx есть доля металла, которая перешла из сверх-

¹⁾ Этот результат был впервые получен Пайерльсом ⁵.

проводящего в нормальное состояние при увеличении поля. Легко видеть, что это тепло равно $\frac{T}{4\pi n} \left(\frac{dH_c}{dT} \right) dH$, г. е. тепло поглощается равномерно (оно не зависит от величины H). Изменение теплоемкости с температурой в постоянном внешнем поле тоже определяется уравнением (7а), где вместо H теперь изменяется T , а потому и H_c . При этом опять будут иметь место два скачка при температурах, при которых постоянное внешнее поле равно соответственно $(1-n)H_c$ и H_c . Заметим, что (7а) предсказывает бесконечные скачки в случае $n=0$ (бесконечный цилиндр или тонкий диск, параллельный полю), но это не должно нас смущать, поскольку в этом случае оба скачка бесконечно близки друг к другу, и их наличие показывает просто, что все тепло перехода поглощается при одной определенной температуре или поле. Поскольку в этом предельном случае переход совершается вполне резко, то нет надобности в рассуждениях о размазанном переходе и вполне применимы формулы (3) и (4).

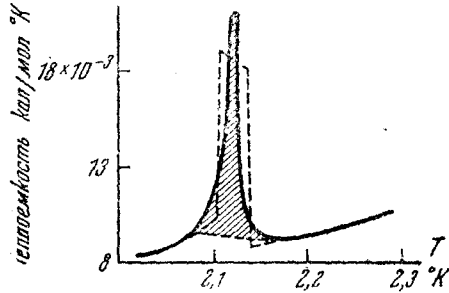


Рис. 15.

Эти предсказания пока еще не были экспериментально подтверждены для эллипсоида, но Кеезом и Кок⁶ произвели измерения теплоемкости куска таллия неправильной формы в магнитном поле¹⁾, которые дают качественное подтверждение теории. Как мы уже указывали, распределение поля вокруг образца неправильной формы тоже неправильно, и, в противоположность эллипсоиду, образец не может перейти весь в промежуточное состояние при определенном значении внешнего поля. Результатом этого является, вообще говоря, то, что проникновение магнитного поля в образец делается более постепенным, так что, например, кривая намагничивания не имеет острых углов. Следовательно, прерывности кривой теплоемкости сглаживаются, и теплота перехода проявляется только как гладкий „горб“ на кривой теплоемкости. На рис. 15 изображена экспериментальная кривая Кеезома и Кока, а также кривая (схематическая), которую надо было бы ожидать для эллипсоида, сравнимого с их образцом (мы взяли $n=0,12$). Кеезом и Кок указывают на то, что если интервал температур, в котором имеется „горб“, относительно мал (как на рис. 15), то из кривой теплоемкости можно вывести полную скрытую теплоту перехода. Так, измерения показывают, что в течение перехода

¹⁾ Вследствие несколько неполного эффекта Мейсснера получались несколько более сложные результаты, если магнитное поле прилагалось до того, как образец сделался сверхпроводящим. Цитируемые результаты относятся только к случаю поля, приложенного после охлаждения в отсутствии поля.

последний член в правой стороне (7) больше, чем оба других, так что мы не сделаем большой ошибки, если предположим, что x изменяется линейно с температурой. Если это предположение сделано, из (7) очевидно, что теплота перехода Q определяется площадью области, заштрихованной на рис. 15 (точнее, среднее по рассматриваемой области температуры Q). Таким способом они определяли значения Q , находящиеся в хорошем согласии с (3), опять подтверждая этим обратимость сверхпроводящего перехода. Обратно, зная значение Q , можно определить величину x в каждый момент перехода как отношение площади заштрихованной области до рассматриваемого значения внешнего поля к Q^1). Таким способом получена кривая на рис. 16, показывающая изменение x с T (кривая для эллипсоида нарисована пунктиром; она почти

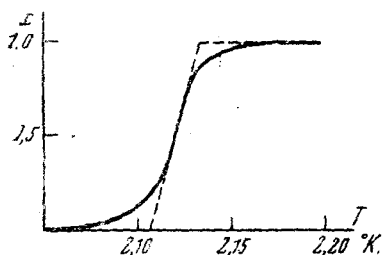


Рис. 16.

прямая, поскольку рассматривается только небольшая область температур). Отметим еще раз, что прерывности теплоемкости сглаживаются благодаря закруглению углов этой кривой²⁾.

Детальная форма температурной зависимости теплоемкости (и энтропии) была измерена Кезомом и Ван-Лааром^{4а} для олова до температуры в $1^{\circ},2$ К. Их измерения интересны тем, что тепло-

емкость в сверхпроводящем состоянии приблизительно пропорциональна кубу температуры. По величине эта теплоемкость того же порядка, что и теплоемкость, обязанная колебаниям решетки в нормальном металле. К сожалению, теплоемкость решетки не может быть точно определена, потому что даже при температурах, достаточно высоких, для того, чтобы пренебречь электронной теплоемкостью и достаточно низкой по сравнению с дебаевской Θ , теплоемкость решетки не точно пропорциональна T^3 . Поэтому теплоемкость одних сверхпроводящих электронов не может быть найдена точно. Если предположить, что теплоемкость решетки ниже $3^{\circ},7$ уже пропорциональна T^3 , то отсюда следует, что и теплоемкость электронов в сверхпроводящем состоянии пропорциональна T^3 . Измерения с Tl указывают, хотя и менее определенно, на тот же результат. Вопрос о том, зависит ли теплоемкость всех сверхпроводников от температуры как T^3 , может быть решен дальнейшими опытами. Если этот результат окажется общим,

¹⁾ Это есть, конечно, лишь первое приближение; лучший результат получится, если воспользоваться первым приближением для исправления [в первых двух членах в (7)] предположения о линейном изменении x .

²⁾ Закругление угла на конце кривой, соответствующем высшим температурам (и аналогично на кривой теплоемкости, рис. 15), вызвано, возможно, не неправильной формой образца, а небольшими загрязнениями в нем; неправильная форма обычно вызывает только постепенное начало, а не конец кривой.

то он будет весьма существенным для построения теории сверхпроводимости.

Даунт и Мендельсон⁷ обратили внимание на то обстоятельство, что из чисто магнитных измерений можно вывести нижний предел для энтропии нормального состояния, поскольку разность энтропий нормального и сверхпроводящего состояний $\left(-\frac{H_c}{4\pi} \cdot \frac{dH_c}{dT}\right)$ не может, очевидно, быть больше, чем энтропия нормального состояния. На основании точных измерений кривых $H_c - T$ они построили кривые для разностей энтропий как функции температуры для ряда металлов (рис. 17). Эти кривые показывают, что при температурах, низких по сравнению с нормальной температурой перехода, разность энтропий

меняется линейно с температурой (измерения, однако, не были произведены до температур, достаточно низких для того, чтобы сделать это заключение определенным), и мы можем заключить, что энтропия, а потому и теплоемкость металла в нормальном состоянии тоже меняется линейно при достаточно низких температурах. Экстраполируя своих экспериментальных результатов Даунт и Мендельсон получили коэффициент предельного линейного закона температурной зависимости разности энтропий, который, как упомянуто выше, является нижним пределом соответствующего коэффициента в предельном линейном законе изменения теплоемкости нормального состояния. Они нашли, что этот линейный член во всех случаях больше, чем это предсказывается формулой Зоммерфельда для электронного газа¹⁾ (у тантала и ниобия — в несколько раз больше). Это расхождение не удивительно, поскольку электронный газ является весьма грубым описанием металла, и, во всяком случае, теория, на которой основана эта формула, не может объяснить появление сверхпроводимости.

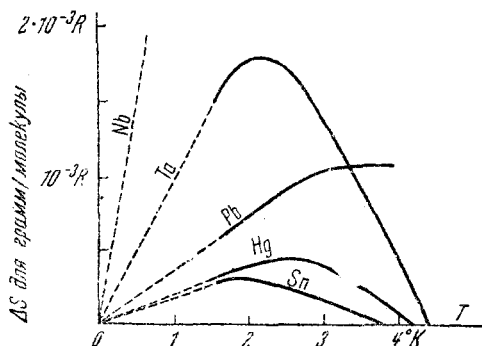


Рис. 17.

Заметим, что величина разности энтропий на грамм-атом равна всего около $10^{-3} R$, что очень мало по сравнению с разностью

¹⁾ Кок⁸ предположил, что теплоемкость нормального состояния меняется как $aT + cT^3$, а сверхпроводящего — как γT^3 ; он нашел тогда, что значение a у олова и таллия находится в согласии с формулой Зоммерфельда, если считать кривую $H_c - T$ параболической. Измерения Даунта и Мендельсона показывают, однако, что последнее предположение является плохим приближением.

энтропий для обычного перехода ($\sim R$)¹⁾; это показывает, что либо перераспределение электронов при сверхпроводящем переходе очень незначительно, либо что только небольшая доля всех электронов участвует в этом переходе. Совершенно аналогично раз-

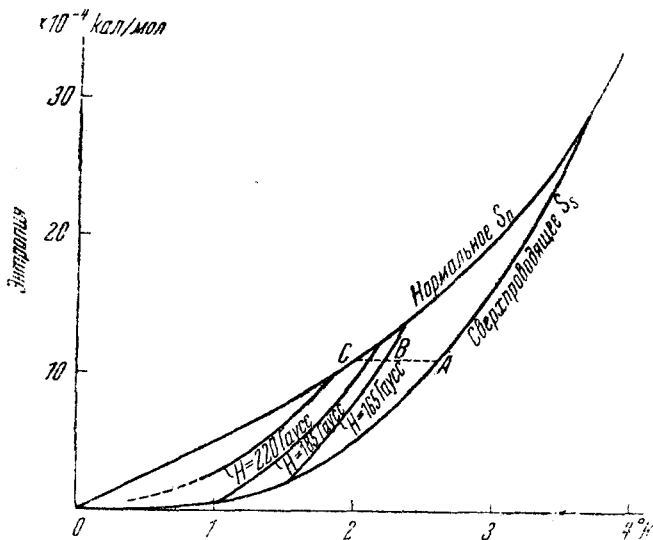


Рис. 18. Кривые энтропии температуры для олова

ность энергий (на единицу объема) сверхпроводящей и нормальной фаз определяется как

$$\Delta E = E_n - E_s = \Delta G - T \frac{d\Delta G}{dT}$$

или

$$\Delta E = \frac{H_c^2}{8\pi} - \frac{TH_c}{4\pi} \frac{dH_c}{dT}. \quad (8)$$

Эта величина тоже порядка $10^{-3} RT$ (на грамм-атом) вместо RT для обычных фазовых переходов. Разность энергий исчезает, конечно, при нормальной предельной температуре T_0 .

Для того чтобы вычислить магнито-калорический эффект, упомянутый выше, необходимо знать точную форму кривых энтропии как функции от температуры для сверхпроводящего и нор-

¹⁾ Легко видеть, что если бы разность энтропий была порядка R , то это значило бы, что энтропия нормального состояния очень велика, и поскольку энтропия должна обращаться в нуль при $T=0$, то теплоемкость нормального состояния должна была бы иметь очень высокий максимум при некоторой температуре ниже T_0 , как и в случае парамагнитных солей.

мального состояний металла; эти кривые изображены для олова на рис. 18 (вычисленные из данных Кеезона и Ван Лаара^{4а}). На рис. 18 изображены кривые при постоянном внешнем поле H для случая сферического образца. До тех пор, пока температура настолько низка, что $H < \frac{2}{3} H_c$, шар целиком сверхпроводящ, и энтропия S_s определяется нижней кривой. При $H_c > H > \frac{2}{3} H_c$ шар находится в промежуточном состоянии с энтропией $xS_n + (1-x)S_s$, где $x = \frac{3H}{H_c} - 2$. Наконец, при $H_c < H$ образец целиком в нормальном состоянии, и энтропия S_n определяется верхней кривой.

С помощью рис. 18 легко определить магнито-калорическое охлаждение. Так, если шар теплоизолируется при температуре A ($2^\circ,6\text{ K}$) и прилагается магнитное поле, больше чем $\frac{2}{3} H_c$ (скажем, 65 гаусс), то шар должен охладиться до B ($2^\circ,25\text{ K}$) так, чтобы энтропия осталась постоянной. Очевидно, для данной начальной температуры искомая температура будет самой низкой, если прилагаемое поле больше, чем критическое поле при этой температуре. Например, если исходить из A , то самая низкая температура, которую можно было бы получить, прилагая поле большее, чем 200 гаусс, есть C ($2^\circ,0\text{ K}$). Заметим, что если прилагаемое поле не больше критического поля при конечной температуре, то последняя будет наименьшей для образца с большим коэффициентом размагничивания, поскольку кривая энтропии в промежуточном состоянии в этом случае более вытянута (или, иначе, при данном внешнем поле большая часть образца будет находиться в нормальном состоянии). Так, исходя из самой низкой достигаемой обычными способами температуры, скажем, 1° K , для олова можно описанным образом достичь около $0^\circ,05\text{ K}$. Еще более низкие температуры можно было бы получить при помощи циклического процесса, при котором один сверхпроводник охлаждает другой, не находящийся в магнитном поле; этот второй сверхпроводник затем отделяется от первого и намагничивается, начиная уже от более низкой температуры, и т. д.

Идея об использовании этого эффекта охлаждения для получения очень низких температур была впервые выдвинута Мендельсоном и Мором⁹. Но хотя они, как и Кеезом и Кок⁶, показали, что понижение температуры действительно может быть достигнуто, этот метод до сих пор еще не был развит для практического употребления¹⁾. Упомянем, что он имеет некоторые недостатки по сравнению с методом Дебая — Джиока с адиабатическим размагничиванием парамагнитных солей. Наиболее существенным из них является очень низкое абсолютное значение теплоемкости металла,

¹⁾ Даунт и Мендельсон⁷ указали на то, что ниобий и тантал могут быть очень подходящими веществами для получения низких температур, поскольку разности энтропий для этих металлов сравнительно велики (вследствие их сравнительных больших критических полей).

так что если он используется для охлаждения какого-либо другого вещества со сравнимой или большей теплоемкостью, то получаемое понижение температуры сильно уменьшится. В этом можно непосредственно убедиться из рис. 18; если к металлу прибавить какое-либо другое вещество с большей теплоемкостью, то кривые энтропии всей системы сделаются гораздо круче, так что разность температур, при которых металл сверхпроводящ или нормален (при одинаковой энтропии всей системы), будет гораздо меньше. Так, этот метод был бы бесполезен для охлаждения какого-либо заметного количества жидкого гелия или парамагнитной соли и был бы мало производителен даже для охлаждения каких-либо других несверхпроводящих металлов. Главным его применением являлось бы охлаждение самого сверхпроводника в целях изучения его свойств (например, самой зависимости энтропии от температуры) при низких температурах. Кроме того, этот метод обладает очевидным преимуществом, заключающимся в том, что он требует только сравнительно слабых магнитных полей. Отметим еще одну особенность метода, которая уменьшает его производительность: для того чтобы процесс был адиабатическим, надо прилагать магнитное поле бесконечно медленно. Действительно, в течение процесса охлаждения образец находится в промежуточном состоянии, так что изменение поля индуцирует токи Фуко в нормальных областях, затухание которых сопровождается выделением джоулева тепла. Следовательно, понижение температуры будет меньше, чем вычисленное в предположении постоянства энтропии, если только увеличение поля не будет очень медленным.

До сих пор мы рассматривали термодинамику сверхпроводящего перехода при постоянных давлении p и объеме V металла. Однако, как мы видели в гл. I, существует слабая зависимость критического поля от напряжений в металле, и мы займемся теперь исследованием термодинамических следствий этой зависимости. Мы будем иметь дело только с однородными давлениями; вследствие бедности экспериментальных данных нет возможности рассматривать более сложные деформации.

Дифференцируя основное условие равновесия (1) по p и помня, что $\frac{\partial G}{\partial p} = V$, находим, что в магнитном поле происходит изменение объема, равное (на единицу объема) ¹⁾

$$V_n - V_s = \frac{H_c}{4\pi} \left(\frac{\partial H_c}{\partial p} \right)_T \quad (9)$$

(если мы подставим $-\left(\frac{\partial H_c}{\partial T}\right) \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_{H_c}$ вместо $\left(\frac{\partial H_c}{\partial p}\right)_T$ и вспомним, что $-\left(\frac{\partial H_c}{\partial T}\right) \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_p$ есть скрытая теплота Q , мы увидим, что (9)

¹⁾ В этих формулах G относится, строго говоря, к единице массы, но поскольку изменения объема очень малы, то можно сохранить G , отнесенное на единицу объема (строго говоря, G относится к массе единицы объема одной из фаз).

есть обычное уравнение Клапейрона-Клаузиуса). Единственными данными о $\frac{\partial H_c}{\partial p}$ являются данные де-Гааза, Сизо и Каммерлинг-Оннеса¹⁰ для олова и индия, согласно которым $\frac{\partial H_c}{\partial p} \sim 10^{-10}$ абс. единиц. Полагая $H_c \sim 100$ гаусс, находим, что разрушение сверхпроводимости магнитным полем должно сопровождаться увеличением объема порядка 10^{-9} на единицу объема. Мак-Леннан, Аллен и Вильгельм искали изменение размеров свинцовой проволоки при разрушении сверхпроводимости, но не нашли изменения длины, большего чем 10^{-8} на 1 см, так что не было и изменения объема, большего чем $3 \cdot 10^{-8}$ на единицу объема. Если предположить, что $\frac{\partial H_c}{\partial p}$ для свинца того же порядка величины, как и для олова, этот отрицательный экспериментальный результат находится в согласии с уравнением (9). Заметим, что в отсутствии магнитного поля вообще не было бы изменения объема.

Дифференцирование (9) по температуре или давлению показывает, что тепловое расширение и сжимаемость должны испытывать скачок при сверхпроводящем переходе даже в отсутствии магнитного поля. Имеем

$$\Delta \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right) = \frac{\partial V_n}{\partial T} - \frac{\partial V_s}{\partial T} = \frac{1}{4\pi} \frac{\partial H_c}{\partial T} \frac{\partial H_c}{\partial p} + \frac{H_c}{4\pi} \frac{\partial^2 H_c}{\partial p \partial T} \quad (10)$$

и

$$\Delta \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right) = \frac{\partial V_n}{\partial p} - \frac{\partial V_s}{\partial p} = \frac{1}{4\pi} \left(\frac{\partial H_c}{\partial p} \right)^2 + \frac{H_c}{4\pi} \frac{\partial^2 H_c}{\partial p^2}. \quad (11)$$

Поскольку мы не имеем данных о второй производной H_c по давлению и поскольку, кроме того, мы интересуемся лишь порядком величины, мы рассмотрим только переход при нормальной температуре перехода, т. е. в отсутствии магнитного поля (порядок величины, возможно, не меняется при этом ограничении). Вводя коэффициент теплового расширения $\alpha = \frac{1}{V} \frac{dV}{dT}$ и модуль сжатия $\chi = -V \frac{\partial p}{\partial V}$, имеем из (10) и (11) для случая $H_c = 0$ (полагая $V = 1$, поскольку все уравнения ниже относятся к единице объема)

$$\frac{\Delta \alpha}{\alpha} = \frac{1}{4\pi \alpha} \frac{\partial H_c}{\partial T} \frac{\partial H_c}{\partial p}, \quad \frac{\Delta \chi}{\chi} = \frac{\chi}{4\pi} \frac{\partial H_c}{\partial p}. \quad (12)$$

Подставляя грубые числовые данные ($\frac{\partial H_c}{\partial p} \sim 10^{-10}$, $\frac{\partial H_c}{\partial T} \sim 10^2$, $\alpha \sim 10^{-7}$, $\chi \sim 10^{12}$), находим

$$\frac{\Delta \alpha}{\alpha} \sim 10^{-2}; \quad \frac{\Delta \chi}{\chi} \sim 10^{-9}.$$

Изменение сжимаемости слишком мало, чтобы могло быть наблюде-
но, и это подтверждается отрицательными результатами опытов де-Гааза и Киношита. Хотя относительное изменение α не так

мало, но само α при низких температурах настолько мало, что его изменение можно рассматривать как лежащее ниже пределов точности измерения. В опытах Мак-Леннана, Аллена и Вильгельма¹¹ тепловое расширение свинца могло быть обнаружено как раз только при температуре перехода, так что было невозможно сказать, есть ли скачок предсказанного порядка величины.

ГЛАВА VI. СВЕРХПРОВОДЯЩИЕ СПЛАВЫ

Кроме чистых сверхпроводящих элементов, существует большое число сплавов, которые делаются сверхпроводящими при низких температурах¹². Грубо говоря, эти сплавы можно разделить на два класса.

1. Сплавы сверхпроводящих элементов друг с другом или с элементами, которые в настоящее время известны как несверхпроводящие. Эти сплавы могут, вообще говоря, быть сверхпроводящими в большом интервале концентраций, так что сверхпроводимость не является свойством, присущим определенному составу, скажем, химическому соединению. Не существует универсального правила относительно зависимости температуры перехода от состава, но во многих случаях температура перехода чистого сверхпроводящего элемента повышается при прибавлении несверхпроводящей компоненты.

2. Сплавы элементов (как сверх-, так и несверхпроводящих) в определенных отношениях, т. е. химические соединения; примером этого типа является Au_2Bi ¹³. Хотя экспериментальные данные по этому поводу бедны, все же можно думать¹⁾, что если бы такой сплав был приготовлен чисто (т. е. с точным стехиометрическим составом), то он вел бы себя как чистый сверхпроводящий элемент. В случае этих сплавов представляется, что сверхпроводимость характерна для определенного расположения атомов, соответствующего решетке химического соединения. Упомянем также, что существует ряд сплавов этого типа, которые выше своей температуры перехода являются плохими проводниками¹⁴; таковы многие карбиды, нитриды, бориды и силикаты, а также CuS . Кроме факта их сверхпроводимости, о них известно, однако, весьма мало. Интересно заметить, что во всех случаях таких сверхпроводящих сплавов, в которых ни одна из компонент не является сама по себе сверхпроводящей, по крайней мере одна из компонент лежит непосредственно за одной из двух групп сверхпроводящих элементов в периодической системе элементов. Это, возможно, подтверждает (гл. I) то, что группировка в периодической системе не случайна.

В этой главе мы будем заниматься изучением свойств сплавов преимущественно первого типа, которые отличаются от чи-

¹⁾ Мы имеем в виду низкое критическое поле у Au_2Bi , которое того же порядка величины, как критическое поле чистых металлов, а не у сплавов типа I.

стых сверхпроводящих элементов почти во всех существенных отношениях. Существование другого типа сплавов может оказаться существенным для развития теории сверхпроводимости, но поскольку они, вероятно, не отличаются по своим общим свойствам от простых сверхпроводников, нет надобности в их отдельном рассмотрении. Поэтому ниже следует помнить, что когда мы говорим о сплавах, мы имеем в виду сплавы первого типа.

Характерным отличием между сплавом и сверхпроводящим элементом является раньше всего восстановление сопротивления магнитным полем. Кривые сопротивления как функции от поля у сплавов, вообще говоря, типа, изображенного на рис. 19, резко отличаются от соответствующих кривых у чистого сверхпроводника.

Особенно существенно очень большое значение поля¹⁵, необходимого для появления первых следов сопротивления. Это поле меняется у различных сплавов в широких пределах (на рисунке взят случай эвтектики Pb—Bi, которая имеет одно из наибольших известных критических полей), но имеет в общем порядок тысяч гаусс

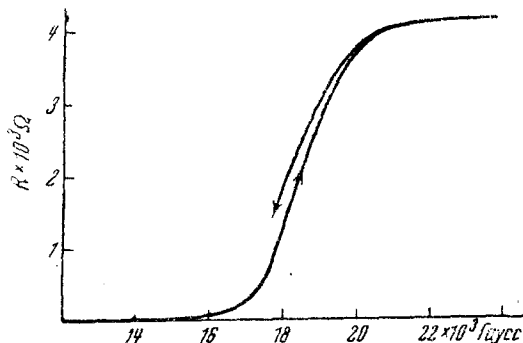


Рис. 19. Зависимость сопротивления от поля для Pb—Bi-эвтектики (при 4°2 K)

у большинства сверхпроводящих элементов. Это критическое поле очень чувствительно к увеличению силы тока в сплаве, быстро уменьшаясь для токов, производящих лишь очень слабое поле на поверхности, — это связано с недействительностью гипотезы Сильби для сплавов (см. ниже). Другой важной особенностью является то, что сопротивление восстанавливается не сразу, а в сравнительно большом интервале полей (даже если магнитное поле параллельно току в проволоке из сплава). В силу этой размазанности перехода, между кривыми в поперечном и продольном полях существует гораздо меньшее различие, чем у чистых сверхпроводников. Если после восстановления сопротивления магнитное поле опять уменьшается, обычно наблюдается заметный гистерезис (рис. 19, обратная кривая не нарисована полностью из-за отсутствия экспериментальных данных).

Этот гистерезис, возможно, связан с гистерезисом магнитных свойств (т. е. отсутствием эффекта Мейсснера), который мы рассмотрим ниже. Мы имеем, однако, слишком мало экспериментальных данных, которые бы позволили сделать более детальные заключения о природе этой связи; к сожалению, большинство опытов со сплавами было посвящено какой-либо одной особенности, и нет

ни одного сплава, для которого бы различные свойства изучались на одном и том же образце.

Температура перехода у сплавов того же порядка величины, как и у элементов, но переход между нормальным и сверхпроводящим состояниями размазан по сравнительно большому интервалу температур (порядка 1°K) даже в отсутствии поля. В литературе принято обычно определять температуру перехода как ту температуру, при которой сопротивление вдвое меньше своего полного значения, но надо помнить, что это поле чувствительно к силе измерительного тока.

До тех пор пока не были исследованы магнитные свойства сплавов, высокое значение их критического поля наводило на мысль о некоторых интересных возможностях. Так, казалось возможным с помощью такого сплава осуществить старую идею о сверхпроводящем соленоиде для полей в несколько тысяч гаусс, потому что меньшие внешние поля не восстанавливали никакого следа сопротивления. Далее, если бы H_c и $\frac{dH_c}{dT}$ были бы столь велики, как это получается из измерений сопротивления, все калорические эффекты были бы в сотни раз больше, чем у чистых металлов, так что при разрушении сверхпроводимости в сплаве должны были бы иметь место колоссальный скачок теплоемкости и колоссальное охлаждение. На практике, однако, оказалось, что ни одна из этих возможностей не могла быть осуществлена, возможно, из-за того, что критическое поле, которое дают измерения сопротивления, характерно только для очень маленькой части объема сплава. Мы теперь кратко опишем экспериментальные данные, которые указывают на такую интерпретацию.

Де-Гааз и Казимир-Ионкер¹⁶ показали, употребляя метод с висмутовой проволокой, что магнитное поле в действительности проникало в сплав задолго до того, как оно сделалось достаточно большим, для того, чтобы начать восстанавливать сопротивление, и что проникновение было почти полным уже при полях того же порядка величины, как и для чистых элементов. Аналогично, Мендельсон и Мор¹⁷, измеряя кривую $B-H$ у длинной проволоки из сверхпроводящего сплава, нашли, что B сделалось отличным от нуля и стало приближаться к значению H при полях, значительно меньших, чем те, которые нужны для восстановления первых следов сопротивления (рис. 20). Эти обстоятельства сразу показывают, что истинное критическое поле у большей части образца сплава того же порядка величины, как и у чистых элементов, но при увеличении поля очень малая часть образца может остаться сверхпроводящей в силу своего большего критического поля, и, таким образом, для измерительного тока остается сверхпроводящая „тропинка“.

Несправедливость гипотезы Сильсби для сплавов также находится в качественном согласии с приведенным объяснением. Так, Кеезом¹⁸, пытаясь применить сплав для получения сильных магнитных полей, нашел, что сопротивление проволоки из сплава

восстанавливается значительно более слабыми токами, чем те, которые создали бы на поверхности проволоки поле, порядка тех критических полей, которые определяются из измерений сопротивления. В некоторых опытах было показано, что поле на поверхности проволоки, создаваемое током, при котором начинает появляться сопротивление, не зависит от диаметра проволоки и имеет тот же порядок величины (точнее, около 60% его), как и продольное поле, которое начинает проникать в образец. Согласно приведенной выше гипотезе, это, возможно, означает, что поле тока, который начинает восстанавливать сопротивление, равно наименьшему критическому полю сплава (предполагая, что в силу неоднородности существует непрерывное распределение критических полей). Когда этот ток превышен, сверхпроводимость разрушается во всей проволоке. Ток не может течь по „нитям“ с высоким критическим полем, возможно, потому, что их радиусы слишком малы, т. е., грубо говоря, потому, что отношение радиуса этой нити к радиусу проволоки меньше, чем отношение критического поля массы проволоки к наибольшему критическому полю. Это

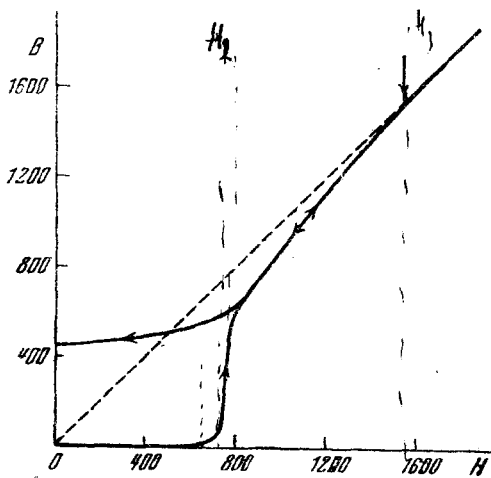


Рис. 20. Кривая $B-H$ для $Pb + 20\% In$ при $1.95 K$

качественное объяснение неприменимости гипотезы Сильсби означает, что в действительности эта неприменимость только кажущаяся и что гипотеза все еще справедлива, если под критическим полем понимать не то поле, которое восстанавливает сопротивление, а то, которое начинает проникать в проволоку, т. е. порядка величины критического поля массы образца.

Хотя приведенное объяснение и правдоподобно, оно лишь весьма качественно, и не имеет в настоящее время никакого теоретического обоснования. Перечислим известные факты с чисто экспериментальной точки зрения, не делая упора на этом гипотетическом истолковании. Мы можем сказать, что сплав имеет три критических поля: 1) поле H_1 , создаваемое на поверхности проволоки током, который как раз начинает восстанавливать сопротивление, 2) поле H_2 , при котором силовые линии начинают проникать в образец, 3) поле H_3 , необходимое для восстановления сопротивления, при котором течет лишь слабый ток. Изменение этих полей с температурой показано на рис. 21 для одного частного случая (поле H_1 было определено только для этого случая).

У чистого металла эти три критических поля тождественны, а у сплава H_3 гораздо больше, чем H_2 , а H_1 несколько меньше, чем H_2 (в данном случае на 30%). При нашей интерпретации неприменимости гипотезы Сильсби мы предполагали, что между H_1 и H_2 в действительности нет разницы и возможно, что поле, при котором начинается проникновение поля, в действительности несколько меньше, т. е. первое проникновение слишком мало, чтобы могло быть обнаружено экспериментальным методом. Возможно, однако, что между H_1 и H_2 и существует различие, — в настоящее время этот вопрос должен быть оставлен открытым. На рис. 21

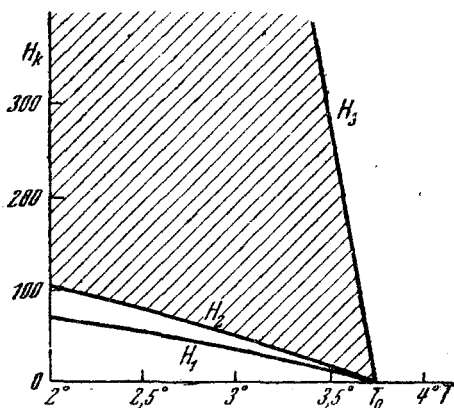


Рис. 21.

заштрихована область, в которой проникновение поля делается все более и более полным, но обычно проникновение уже почти полное вскоре после достижения H_2 . Поле H_3 , как уже упоминалось, очень чувствительно по отношению к измерительному току, довольно быстро уменьшаясь при увеличении силы тока. Упомянем также, что для полного восстановления сопротивления необходимо поле, значительно превышающее H_3 (примерно на 50%).

Рис. 20 показывает также и другую существен-

ную разницу между сплавами и элементами, а именно то, что у сверхпроводящих сплавов не наблюдается эффекта Мейсснера. Действительно, мы видим, что кривая $B-H$ обнаруживает заметный гистерезис при уменьшении магнитного поля, начиная от значения, при котором оно заметно проникает в сверхпроводник; большая часть потока, который проник в образец, остается „замороженной“ в нем. Точная форма кривой $B-H$ зависит от конкретного сплава, а также от температуры; кривые для разных сплавов или для того же сплава при разных температурах не могут быть совмещены простым изменением масштаба¹⁾.

Это отсутствие эффекта Мейсснера в сплавах может быть в общих чертах истолковано в терминах гипотезы о существова-

¹⁾ Некоторые эксперименты Шенберга¹⁹ над магнитными свойствами образца тантала (который, повидимому, вследствие наличия загрязнений вел себя как сплав) показали, что „вращение“ поля тем более полно, чем ниже температура, т. е. гистерезис сильнее выражен при низких температурах. Более подробные эксперименты показали, однако, что это не является общим правилом, поскольку в некоторых случаях гистерезис делался менее заметным при низких температурах. Возможно, что различие обусловлено тем обстоятельством, что образец тантала имел отличный от нуля коэффициент размагничивания.

ний в сплавах областей с ненормально большим критическим полем, если сделать дальнейшую гипотезу о том, что эти области являются многосвязными. Мендельсон²⁰ предположил, что структура сплава напоминает собой губку из вещества с меньшим критическим полем, заключающую в себе области из вещества с большим критическим полем. Хотя это предположение является скорее удобной рабочей гипотезой, чем установленной действительностью, мы увидим, что оно позволяет дать качественное объяснение наблюдаемых магнитных свойств. Когда магнитное поле увеличивается выше значения, соответствующего критическому полю массы сплава, оно начинает проникать в образец, но проникновение задерживается все еще сверхпроводящими областями в „отверстиях губки“, которые стремятся сохранить поток через образец постоянным. Мы видели, однако, в гл. IV, что многосвязный сверхпроводник не может сохранить постоянным поток в охватываемом им материале, когда внешнее поле слишком увеличивается, поскольку такой сверхпроводник не может пропускать ток более чем определенной силы; кроме того, это предельное значение внешнего поля тем меньше, чем тоньше сверхпроводящие участки. Таким образом, несмотря на высокое значение критического поля „отверстий губки“, они в силу своей тонкости не в состоянии помешать увеличению потока через образец при увеличении внешнего поля, и, наконец, проникновение внешнего поля делается почти полным, несмотря на то, что отверстия (по крайней мере некоторые из них) все еще сверхпроводящи и могут пропустить небольшой ток без всякого сопротивления. Когда поле опять уменьшается, начиная от какого-нибудь большого значения, „отверстия“ сначала не в состоянии удержать весь первоначальный поток через образец, поскольку это требовало бы слишком сильных индуцированных токов в сверхпроводящих областях. Но когда поле достигает критического значения для массы сплава, сверхпроводящие области могут делаться толще за счет окружающего вещества, которое первоначально находилось в нормальном состоянии, а теперь находится в поле, меньшем, чем его критическое. При увеличении их толщины сверхпроводящие области могут нести больший ток и, таким образом, препятствуют уменьшению потока через сплав при уменьшении внешнего поля до нуля, причем основная масса сплава (через которую проходит поток) остается в нормальном состоянии.

Дальнейшее подтверждение описанных общих идей дают калориметрические данные. Как и можно было ожидать на основании описанных фактов, не было обнаружено скачка теплоемкости такого порядка величины, как ожидалось раньше на основании значения критического поля, полученного из измерений сопротивления (Мендельсон и Мор²¹). Причиной этого является то, что основная масса металла имеет, как мы видели, совершенно обычные критические поля, так что теплоемкость всего образца должна вести себя почти так же, как теплоемкость чистого элемента. Эксперименты были рассчитаны на ожидавшийся большой скачок

теплоемкости и были недостаточно точны для того, чтобы обнаружить небольшие изменения теплоемкости. Возможно, что более точные эксперименты действительно обнаружат не резкий скачок на кривой теплоемкости, а лишь ее изгиб в той области температур, в которой имеет место переход между сверхпроводящим и нормальным состояниями сплава.

Калориметрический метод может быть использован для того, чтобы показать, что после того, как достаточно сильное магнитное поле приложено, а затем выключено (и образец остался с „вмерзшим“ потоком), основная масса сплава действительно находится в нормальном состоянии. Так, Мендельсон и Мор²⁰ измеряли температурную зависимость теплоемкости загрязненного

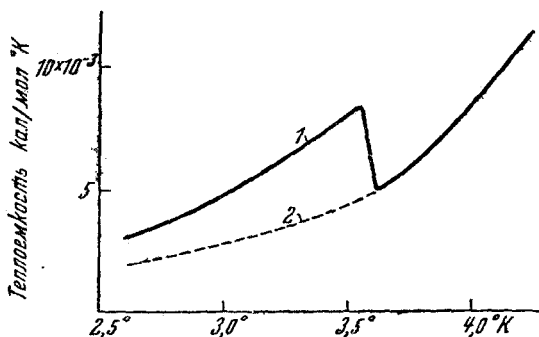


Рис 22.

образца олова (который в отношении отсутствия эффекта Мейсснера вел себя как сплав) сначала при охлаждении в отсутствие поля, а затем после того, как сильное поле было приложено и выключено при самой низкой температуре. Их результаты схематически представлены на рис. 22 и показывают, что во втором случае теплоемкость следует по кривой, соответствующей нормальному состоянию без какого-либо заметного скачка, т. е. что „вмерзший“ поток препятствует почти всей массе образца сделаться вновь сверхпроводящей. При более точных измерениях этот метод, вероятно, может быть применен для определения величины сверхпроводящей части объема сплава, когда в нем в отсутствие поля имеется „вмерзший“ поток.

Хотя в силу неизбежной неоднородности сплавов описанного типа естественно ожидать, что они обладают целым интервалом критических полей (соответственно различному составу в разных частях сплава), тем не менее в настоящее время нет какого-либо приемлемого объяснения того, почему некоторые маленькие области имеют такое ненормально большое значение критического поля, что остаются сверхпроводящими при полях в несколько тысяч гаусс. На первый взгляд может показаться, что эти большие критические поля характерны для какого-то определенного состава, который имеется только в небольших областях образца. Эта идея, однако,

вряд ли может оказаться верной, так как, не говоря уже о том, что такое высокое критическое поле никогда не было обнаружено для основной массы сплава, представляется мало вероятным, что сверхпроводник в своей массе может иметь такое критическое поле, поскольку энтропия в нормальном состоянии должна была бы тогда быть чрезвычайно велика по сравнению с энтропией в сверхпроводящем состоянии (конечно, при наличии магнитного поля) и, следовательно, вещество в нормальном состоянии должно было бы иметь гораздо большую теплоемкость, чем у обычных металлов. Более вероятно, что большое критическое поле связано с малыми размерами областей, остающихся сверхпроводящими в сильном магнитном поле. Существуют, действительно, указания на то, что критическое поле начинает увеличиваться при уменьшении размеров сверхпроводника ниже 10^{-1} см (см. гл. VII). Хотя мы склонны думать, что большие значения поля, необходимые для восстановления сопротивления сверхпроводящего сплава, обусловлены причиной подобного рода, у нас нет никакого объяснения для того, почему такой же механизм не имеет места в чистых сверхпроводниках, т. е. почему в них не остаются очень тонкие сверхпроводящие нити после того, как превышено обычное критическое поле. Мы должны предполагать, что в этом отношении между сплавами и элементами имеется какое-то существенное различие; это различие может быть каким-то образом связано с неоднородностью сплава, но эта связь в настоящее время не объяснима¹⁾.

В заключение упомянем еще одно обстоятельство, имеющее больше практический и исторический, нежели теоретический интерес. Описанное выше поведение сплавов на практике почти всегда наблюдается у простых сверхпроводников, если только они не чрезвычайно чисты и не имеют механических напряжений. Со времени открытия эффекта Мейсснера, большое количество экспериментов было посвящено тому, чтобы отделить свойства, которые мы приписывали в предыдущих главах чистым сверхпроводникам, от тех эффектов, которые обусловлены небольшими загрязнениями; эти работы действительно показали, что уже очень небольшие загрязнения достаточны для того, чтобы вызвать некоторые из эффектов, которые мы описали как характерные для сплавов. Так, у большинства сверхпроводящих элементов до настоящего времени не удалось получить образца, который бы обнаруживал полный эффект Мейсснера (т. е. отсутствие гистерезиса на кривой намагничивания), в котором критическое поле, определяемое из измерений сопротивления, не было бы несколько больше поля, определяемого магнитными измерениями, и в которых переход в длинном цилиндре совершался бы не в небольшом интервале полей или температур вместо одной определенной точки (элементы, лишь слабо загрязнен-

¹⁾ Гортер¹⁷ пытался объяснить эту разницу, связывая ее с „минимальным размером“ для сверхпроводимости, который у сплавов предполагается значительно меньшим, чем у чистых металлов, однако он не мог привести никаких оснований для этой, придуманной ad hoc гипотезы.

ные, никогда, однако, не обнаруживают таких больших критических полей, которые характерны для сплавов¹⁾). В настоящее время еще неясно, какие именно загрязнения эффективны в отклонении свойств сверхпроводника от „идеальных“; возможно, ими являются растворенные газы (обычно не учитываемые при определении чистоты) или же внутренние напряжения, которые ответственны за „не идеальное“ поведение многих, по видимому, очень чистых сверхпроводников.

Глава VII. Сверхпроводящие тонкие пленки

Мы видели, что характерным свойством сверхпроводника является $B = 0$ и, следовательно, что всякий ток должен быть поверхностным. Очевидно, однако, что ток не может быть вполне поверхностным, т. е. должна быть какая-то определенная глубина проникновения тока, которая одновременно является глубиной проникновения магнитного поля в сверхпроводник. Поскольку описание с $B = 0$ пригодно для образцов макроскопических размеров (~ 1 см), то эта глубина проникновения должна, очевидно, быть очень малой по сравнению с 1 см, и мы приходим к заключению, что эффекты, для которых эта глубина существенна, могут иметь место только у образцов очень малых размеров. Помимо возможности изучения этих эффектов, опыты с образцами малых размеров интересны также и в том отношении, что они могут дать представление о минимальном размере, характерном для сверхпроводимости. Как и обычная проводимость, сверхпроводимость является „кооперативным“ явлением, требующим большого количества атомов, так что естественно ожидать существования минимальных размеров, ниже которых сверхпроводимость не может иметь места.

При работе с образцами, малыми во всех своих размерах, существует ряд очевидных трудностей. По настоящее время единственная попытка в этом направлении была сделана Тарром и Вильгельмом²⁴, исследовавшими магнитные свойства эмульсии из ртутных капелек среднего диаметра в 10^{-4} см. Опыты показали, что магнитная проницаемость этих капелек во всяком случае меньше единицы и что эффект Мейсснера имел место, но абсолютная величина B не определялась, так что эксперименты доказали только, что глубина проникновения не могла быть значительно больше, чем 10^{-4} см. Понтиус²⁵ исследовал свойства тонких свинцовых проволок и нашел, что критическое поле для восстановления сопротивления начинает увеличиваться, когда диаметр проволоки меньше чем $2 \cdot 10^{-3}$ см. Увеличение для наиболее тонкой употреблявшейся проволоки ($5 \cdot 10^{-4}$ см) достигало, однако, всего 4%, так что результаты должны быть приняты с осторожностью, тем более,

¹⁾ Упомянем, что очень чистое олово и ртуть являются металлами, которые обнаруживают наиболее „идеальное“ поведение. Напротив, тантал¹⁴ и ниобий являются примерами металлов, ведущих себя как сплавы, даже когда они, по видимому, весьма чисты.

что переход к нормальной проводимости был всегда очень растянут. И здесь единственным определенным заключением является то, что глубина проникновения не больше 10^{-4} см.

Единственными опытами, с несомненностью обнаружившими зависимость сверхпроводящих свойств от размеров, являются эксперименты над образцами, у которых мал только один размер, т. е. над тонкими пленками. Мизенер и другие²⁶ работали в Торонто с тонкими пленками свинца и олова, отложенными на цилиндрических металлических проволоках и трубках (обычно из константана или нейзильбера) электролитическим способом. Они нашли, что температура перехода этих пленок начинала быстро уменьшаться, когда толщина делалась меньше 10^{-4} см, и что пленки, тоньше чем около $2 \cdot 10^{-5}$ см, совсем не становились сверхпроводящими до температуры около 2°K ¹⁾. Мы увидим ниже, что этот частный результат относительно зависимости от размеров не подтвердился дальнейшими экспериментами и, возможно, связан с методом, применявшимся для получения тонких пленок. Более интересными являются магнитные свойства этих пленок, которые, возможно, обусловлены существенным влиянием размеров, поскольку они были подтверждены дальнейшими экспериментами, произведенными совершенно иным методом.

Было найдено, что, как и у сплавов, у этих пленок имеются три различных критических поля (исследовались пленки только из олова). А именно:

1. Поле h_1 , создаваемое током, необходимым для восстановления первых следов сопротивления. Оно было значительно меньше, чем критическое поле для массивного олова (около 30% для наиболее толстых употреблявшихся пленок — $12 \cdot 10^{-4}$ см и около 3% для наиболее тонких — $3 \cdot 10^{-5}$ см). Между полем и толщиной пленки не было обнаружено какой-либо простой зависимости. В противоположность массивным образцам чистого металла, эти пленки не обнаруживали скачка при восстановлении сопротивления током — восстановление сопротивления растянуто по большому интервалу токов. Было показано, что ток, необходимый для восстановления сопротивления, пропорционален радиусу цилиндра, на котором отложена пленка (для пленок одинаковой толщины). Поэтому позволительно связывать восстановление сопротивления с магнитным полем тока на поверхности пленки.

2. Если магнитное поле прикладывалось поперек трубы, на которой была отложена пленка, проникновение силовых линий через трубу наступало только, когда внешнее поле достигало значения h_2 . При дальнейшем увеличении внешнего поля проникновение делалось полным лишь постепенно, и даже при полях, более чем в 40 раз превышающих h_2 , проникновение составляло всего 99%. Величина h_2 была обычно в несколько раз больше h_1 , но всегда меньше,

¹⁾ Результаты для свинца и олова отличались только в деталях, а порядок величины критической толщины был одним и тем же.

чем H_c для массивного олова. Легко видеть, что если бы h_3 не зависело от размеров, то оно должно было бы быть равным $\frac{1}{2}H_c$, и это было в грубых чертах справедливо для наиболее толстых пленок ($12 \cdot 10^{-4}$ см), хотя проникновение не было полным даже при $10H_c$; у наиболее тонких пленок ($6 \cdot 10^{-5}$ см) h_3 было порядка $0,3H_c$. Эти результаты очень напоминают проникновение поля в сплав, но в противоположность сплавам здесь не наблюдался гистерезис при уменьшении поля, т. е. поле не могло „вмерзнуть“ в трубу.

3. Поле h_3 , которое восстанавливало первые следы сопротивления, было больше, чем критическое поле массивного олова, как и в случае, если бы массивный образец был загрязнен. Но в противоположность поведению загрязненного олова, в направлении, поперечном измерительному току, требовалось большее поле, чем в направлении, параллельном току. Во всех случаях восстановления сопротивления казалось растянутым по интервалу полей, сравнимому с самым h_3 , и поскольку h_3 было не намного больше H_c массивного олова, могло казаться, что сопротивление вполне восстанавливалось, прежде чем магнитное поле вполне проникло в пленку. Возможно, однако, что это свойство было обусловлено просто недостаточно точным определением поля, при котором заканчивалось восстановление сопротивления. Это объяснение правдоподобно в силу того обстоятельства, что когда уже восстановлено заметное сопротивление пленки, сопротивление металла, на котором отложена пленка, гораздо меньше сопротивления самой пленки, так что измеряемое сопротивление есть в основном сопротивление этого металла, и было бы очень трудно обнаружить какую-либо неполноту восстановления сопротивления пленки. Таким образом эти результаты не являются несовместимыми с гипотезой о том, что восстановление сопротивления и проникновение поля заканчиваются одновременно при полях, намного превышающих H_c . Значения h_3 не зависели заметным образом от толщины, но, как и в сплавах, очень чувствительны к силе измерительного тока, причем h_3 уменьшается при увеличении тока. Кривые зависимости сопротивления от поля всегда обнаруживали заметный гистерезис.

Мы видим, что поведение этих электролитически осажденных пленок во многих отношениях аналогично поведению сплавов, и потому казалось возможным предположить, что некоторые из описанных аномалий в действительности обусловлены образованием сплава из пленки и металлом, на котором она отложена. Было найдено, что если на сверхпроводящей пленке откладывался слой несверхпроводящего металла, скажем, меди, то пленка приобретала свойства, соответствующие гораздо более тонкой пленке без покрывающего слоя; так, температура перехода начинала падать с толщиной у значительно более толстых пленок (примерно в 10 раз толще). Если спадание температуры перехода действительно обусловлено образованием сплава, последний результат был бы вполне естественным, поскольку у покрытой медью пленки есть две поверх-

ности, на которых может образовываться сплав, вместо одной. Образование сплава не может, однако, объяснить, почему h_1 и h_2 значительно меньше, чем у массивного олова, и это свойство является, без сомнения, первичным эффектом размеров.

Для того чтобы исключить возможность усложнений, обусловленных образованием сплавов, Шальников²⁷ делал опыты с очень тонкими оловянными и свинцовыми пленками, отложенными на стекле посредством испарения при очень строгом соблюдении условий чистоты. В настоящее время имеются лишь предварительные результаты, но и они представляют собой большой интерес и, повидимому, подтверждают нашу точку зрения, что эффекты, наблюдавшиеся Мизенером, только отчасти обусловлены влиянием размеров. Прежде всего, Шальников нашел, что пленка из свинца и олова толщиной в $5 \cdot 10^{-7}$ см все еще определенно сверхпроводяща. Температура перехода в случае оловянных пленок была около $4,^\circ\text{7K}$, т. е. на 1° выше, чем для сплошного металла. В случае свинцовых пленок температура перехода не могла быть точно определена в этих опытах, однако казалось, что она тоже выше, чем у сплошного металла. Таким образом в отличие от результатов Мизенера представляется, что сверхпроводимость все еще может существовать даже у пленок толщиной всего около 15 атомных слоев.

По техническим причинам Шальников работал до настоящего времени только с пленками, отложенными на плоской поверхности, и потому его результаты относительно разрушения сверхпроводимости током не так просто поддаются интерпретации в терминах магнитного поля тока, как результаты Мизенера с цилиндрическими пленками; по этой причине возможно только качественное сравнение обоих результатов. Было найдено, что сверхпроводимость разрушается очень слабыми токами. Грубое вычисление показывает, что максимальное поле, производимое этими токами (2 мА для свинцовой пленки $5 \cdot 10^{-7}$ см толщиной и 3 мм шириной при $4,2\text{ K}$) на поверхности пленки, — а именно на ее краю, — всего только около 10 гаусс, что составляет всего около 20% обычного критического поля свинца. Критический ток увеличивается с толщиной пленки, но довольно сложным образом. Важной особенностью этих опытов является то, что сопротивление восстанавливается весьма резко, и при дальнейшем увеличении тока над его критическим значением наблюдается лишь очень слабое дальнейшее увеличение сопротивления, опять в противоположность размазаным переходам, обнаруженным Мизенером. Это подтверждает то, что размазанность перехода является вторичным эффектом, не вызванным влиянием размеров. Качественно мы можем сказать, что работа Шальникова подтверждает результат, что критическое поле h_3 для тока значительно меньше критического поля массивного металла.

Наиболее замечательным свойством пленок, полученных путем испарения, является, может быть, большая величина внешнего магнитного поля (как поперечного, так и продольного), которое должно быть приложено к пленке для того, чтобы восстановить ее сопро-

тивление. Магнитное поле, необходимое для восстановления сопротивления, уменьшается при увеличении измерительного тока, и посредством грубой экстраполяции к нулевому току для поля свинцовой пленки толщиной в $6 \cdot 10^{-6}$ см было найдено значение 15 000 гаусс. Для самых тонких пленок не было возможно произвести надежную экстраполяцию, но было очевидно, что h_3 еще значительно выше, т. е. порядка 10^5 гаусс. Вопрос о проникновении магнитных полей в пленку до сих пор еще не был изучен, и потому в настоящее время невозможно сказать, имеют ли эти пленки h_2 , отличное от h_1 и h_3 .

Все описанные свойства принадлежали пленкам, высаженным при $4^\circ, 2\text{ К}$. Если эти пленки были затем нагреты до комнатной температуры и вновь охлаждены, они показывали ясно выраженный отжиг, так как нормальное сопротивление после этого оказывалось заметно меньше начального. На сверхпроводящие свойства пленок этот отжиг тоже оказывал сильное влияние; так, для оловянных пленок температура перехода падала с аномально высокого значения до примерно $3^\circ, 7\text{ К}$ (что соответствовало бы температуре перехода сплошного металла).

Для всех пленок другие аномальные свойства становились менее выраженными: критические токи становились выше, и значения поля h_3 существенно уменьшались. Все же они еще существенно отличались от значений, характерных для сплошных металлов. Таким образом можно утверждать, что за исключением температуры перехода такой отжиг не меняет значительно качественных характеристик сверхпроводящих свойств тонких пленок.

Очевидно, что результаты Шальникова должны в какой-то мере зависеть от структуры пленок, которая может изменяться при отжиге. Однако едва ли можно свести наблюдаемые явления к одному только влиянию структуры, и можно считать, что в той или иной степени они определяются малой толщиной металла в пленке.

Мы видим, что для выяснения свойств тонких пленок предстоит проделать еще очень большую экспериментальную работу. Но сводя результаты Мизенера и Шальникова, мы можем сказать, что следующие факты уже почти определенно установлены:

- 1) сверхпроводимость может существовать в пленках толщиной всего лишь в 15 атомных слоев;
- 2) как и у сплавов, у тонких пленок существуют различные критические поля для восстановления сопротивления током, для проникновения магнитного поля и для восстановления сопротивления внешним полем. В частности, поле h_1 для восстановления сопротивления током гораздо меньше, а поле h_3 гораздо больше, чем у массивного сверхпроводника.

Вопрос о том, случайна ли аналогия между поведением сплавов и тонких пленок или же она имеет более глубокое значение (как было спекулятивно предположено в гл. VI), должен остаться открытым до тех пор, пока не будет развита какая-либо теория сверхпроводимости.

Результат, что критическое поле h_1 меньше, чем у массивного

сверхпроводника, вполне естественен, так как в предельном случае бесконечно-тонких пленок, очевидно, пленка не может пропускать сколько-нибудь заметного тока, даже если бы она оставалась сверхпроводящей. Естественно ожидать, что толщина, при которой критическое поле H_c начинает падать, должна быть сравнима с глубиной, в которой течет ток („глубина проникновения“); но без специальных дополнительных предположений невозможно предсказать, как H_c должно зависеть от толщины. Из экспериментов мы можем заключить, что глубина проникновения, возможно, лежит между 10^{-5} и 10^{-4} см, но даже этот вывод спекулятивен до тех пор, пока не будут получены дальнейшие данные (так, если результаты Мизенера были усложнены образованием сплава, то возможно, что эффективная толщина сверхпроводящих частей его пленок была меньше, чем полная толщина, так что из аномального поведения пленок толщиной в 10^{-3} еще нельзя заключить о том, что глубина проникновения того же порядка величины).

Наиболее необъяснимой особенностью полученных результатов является, возможно, то, что критическое поле H_c больше, чем у массивного металла. Очень трудно также понять, каким образом магнитное поле может проникать через тонкую пленку в то время, когда сопротивление пленки еще равно нулю, поскольку (как мы видели в гл. II) равенство нулю сопротивления массивного образца является только следствием того, что B исчезает где-то внутри. Возможным выходом из этого затруднения является предположение о том, что проникновение поля происходит (как и у сплавов) только в некоторых частях пленки, а прочие части остаются сверхпроводящими и образуют путь через пленку с нулевым сопротивлением; такие спекуляции имеют, однако, мало ценности до тех пор, пока нет дальнейших экспериментальных данных.

Глава VIII. Заключение

В этой заключительной главе мы вкратце просуммируем данные, изложенные в нашем обзоре явлений сверхпроводимости.

Представляется, что существенным свойством чистого массивного сверхпроводника является то, что магнитное поле не может проникнуть в него глубже некоторой очень малой глубины, т. е. сверхпроводник макроскопических размеров обладает равной нулю проницаемостью. Следствием этого является то, что по поверхности сверхпроводника может течь ток в отсутствии электрического поля, так что он ведет себя как тело с равным нулю сопротивлением.

Большое количество работ последнего времени посвящено исследованию перехода между сверхпроводящим и нормальным состояниями, вызванного магнитным полем. Они привели к идее о „промежуточном состоянии“, являющемся особым рода тонкой смесью сверхпроводящей и нормальной фаз. С помощью этой идеи можно довольно хорошо объяснить, по крайней мере в простых случаях, большинство особенностей этих переходов. Однако еще остаются неясными некоторые свойства, касающиеся электрического сопро-

тивления металла в промежуточном состоянии. Они связаны, возможно, с тем, что на поверхности образца разделение на сверхпроводящие и нормальные области делается таким, что нельзя уже говорить об обеих фазах как таковых, и мы имеем дело с особым рода „смешанной“ фазой, свойства которой в настоящее время не вполне ясны. Исследование смешанной фазы и размера слоев в промежуточном состоянии являются главными из невыясненных еще проблем, касающихся переходов в магнитном поле. Помимо этих двух вопросов, тесно связанных со свойствами сверхпроводников малых размеров, мы можем сказать, что объяснение процесса перехода следует из свойства равенства нулю магнитной проницаемости сверхпроводника и не требует более глубокой теории происхождения этого свойства.

Аналогично, применение термодинамики к сверхпроводящему переходу показало, что скачок теплоемкости, скрытая теплота перехода (исчезающая в отсутствии магнитного поля) и более сложные калорические свойства являются все следствиями магнитных свойств сверхпроводника. Из слабой зависимости критического поля от давления мы вывели также то обстоятельство, что изменение объема, коэффициента теплового расширения и упругих свойств при сверхпроводящем переходе настолько мало, что находится вне пределов наблюдения.

Когда мы переходим к сверхпроводящим сплавам, положение оказывается уже не таким ясным; по общим соображениям представляется маловероятным, чтобы существовало два разных рода сверхпроводимости, и потому естественно пытаться объяснить аномальное поведение сплавов как обусловленное некоторой побочной причиной, скажем, неоднородностью состава. Предположением, что сплав является смесью сверхпроводников с различными критическими полями (каждый из которых имеет все свойства чистого сверхпроводника), действительно можно, повидимому, объяснить размазанность и необратимость сверхпроводящего перехода у сплавов и существование различных критических полей для разрушения сверхпроводимости током, внешним магнитным полем и для проникновения магнитного поля. Эта интерпретация, однако, является лишь весьма грубой и не может объяснить, почему критическое поле для восстановления сопротивления настолько больше, чем оба других. Поэтому в настоящее время не вполне ясно, насколько является поведение сплавов следствием свойств чистых сверхпроводников и в какой мере необходима для объяснения этих свойств более глубокая теория сверхпроводимости.

Свойства сверхпроводников размеров, сравнимых или меньших, чем глубина проникновения магнитного поля (изучавшихся до сих пор в виде тонких пленок), не могут, очевидно, быть объяснены из равенства нулю магнитной проницаемости массивных сверхпроводников, поскольку это свойство справедливо только тогда, когда можно пренебречь глубиной проникновения.

Дальнейшее исследование влияния размеров является, повидимому, в особенности многообещающим путем, поскольку оно может

дать базу для более глубокой теории сверхпроводимости, т. е. объяснить происхождение равенства нулю магнитной проницаемости массивных проводников. Аналогия между свойствами тонких пленок и сплавов показывает, что они могут быть связаны друг с другом, и потому объяснение первых может также привести к объяснению вторых.

Открытие обратимости магнитных свойств и применимость термодинамических следствий из нее показали, что сверхпроводящий переход является обычным фазовым переходом (в отсутствие магнитного поля — переходом второго рода), и отмеченное в гл. I обстоятельство, что многие свойства металла в нормальном и сверхпроводящем состояниях мало отличаются друг от друга, находит свое объяснение в низкой температуре, при которой происходит переход. Действительно, по аналогии с другими фазовыми превращениями мы можем ожидать, что у различных фаз заметно отличаются только те свойства, которые связаны с энергиями, сравнимыми или меньшими, чем kT (T — температура перехода). Так например, энергия светового кванта в видимой области порядка $10^4 kT$, и мы вряд ли могли бы ожидать заметной разницы в отражении и поглощении видимого света сверх- и несверхпроводником. Обычные низкочастотные электромагнитные волны не поглощаются в сверхпроводящей фазе, и потому естественно ожидать существование критической частоты порядка $\frac{kT}{h}$, при которой должно начаться поглощение. Это соответствует длине волны около 1 см, которую, к сожалению, технически трудно получить. В настоящее время из опыта известно только то, что критическая длина волны больше 10^{-2} см и меньше 10^3 см; это находится в согласии с приведенными выше соображениями.

В настоящее время еще нет электронной теории сверхпроводимости. Существенной трудностью является то, что современная электронная теория металлов рассматривает электроны как газ, и поскольку, как известно, в газе не могут быть фазовые переходы, неудивительно, что эта теория не может объяснить появления сверхпроводимости. Мы можем надеяться на появление теории сверхпроводимости только после развития методов, позволяющих учесть сильное взаимодействие электронов в металле друг с другом. Такая теория могла бы объяснить также свойства теплопроводности сверхпроводников и дать зависимость теплоемкости от температуры при низких температурах. Возможно, однако, что сначала должна будет быть развита более феноменологическая теория. Подобно тому, как в теории ферромагнетизма магнитные свойства были объяснены сначала посредством областей намагничивания и лишь потом были объяснены причины этого намагничивания, так и здесь первой ступенью может быть выяснение механизма равенства нулю магнитной проницаемости и лишь затем будет развита электронная теория сверхпроводимости.

ЛИТЕРАТУРА

1. Keesom, Rapp. 4-e Congr. Phys. Solvay, 288, 1924.
2. Ehrenfest, Leiden Comm. Supp., 75b, 1933; Rutgers, Physica, 1, 1055, 1934; 3, 999, 1936.
3. Gorter, Arch. Mus. Teyler, 7, 378; 1923; Gorter a. Casimir, Physica, 1, 306, 1934.
4. Keesom a. Kok, Leiden Comm., 221e, 1932; 230c, 1935.
- 4a. Keesom a. van Laer, Physica, 5, 193, 1938.
5. Peierls, Proc. Roy. Soc., 155, 513, 1936.
6. Keesom a. Kok, Physica, 1, 595, 1934.
7. Daunt a. Mendelssohn, Proc. Roy. Soc., 160, 127, 1937.
8. Kok, Physica, 1, 10, 1934.
9. Mendelssohn a. Moore, Nature, 133, 413, 1934.
10. Sizoo, de Haas a. Kamerlingh-Onnes, Leiden Comm., 180b, 1925; 180c, 1926.
11. McLennan, Allen a. Wilhelm, Trans. Roy. Soc. Canada, 25, 111, 1, 1931.
12. Meissner, Ergebn. d. exakt. Naturwiss., 11, 219, 1932.
13. de Haas, van Aubel a. Voogd, Leiden Comm., 197a, 1929; de Haas a. Jurriaanse, Leiden Comm., 220e, 1932.
14. Meissner, Z. Physik, 58, 570, 1929.
15. de Haas a. Voogd, Leiden Comm., 214b, 1931.
16. de Haas a. Casimir-Jonker, Nature, 135, 30, 1935; Leiden Comm., 233c, 1935.
17. Mendelssohn a. Moore, Nature, 133, 826, 1935.
18. Keesom, Physica, 2, 35, 1935.
19. Shoenberg, Proc. Camb. Phil. Soc., 33, 260, 1937.
20. Mendelssohn, Proc. Roy. Soc., 152, 34, 1935.
21. Mendelssohn a. Moore, Proc. Roy. Soc., 151, 334, 1935.
22. Gorter, Physica, 2, 449, 1935.
23. Mendelssohn a. Moore, Phil. Mag., 21, 532, 1932.
24. Tarr a. Wilhelm, Trans. Roy. Soc. Canada, 28, 111, 61, 1934.
25. Pontius, Phil. Mag., 24, 787, 1937.
26. Burton, Wilhelm a. Misener, Trans. Roy. Soc. Canada, 28, 111, 65, 1934; Misener a. Wilhelm, ibidem, 29, 1, 1935; Misener, Grayson Smith a. Wilhelm, ibidem, 29, 13, 1935; Misener, Canada Journ. Res., 14, 25, 1936.
27. Шальников, Журнал эксп. и теорет. физики (в печати); Nature (в печати).