

537.312.6

**К ПОИСКУ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ СВЕРХПРОВОДИМОСТИ\*)****Е. К. Завойский**

Успехи теории позволили в последние годы наметить разные пути подхода к проблеме высокотемпературной сверхпроводимости<sup>1</sup>. Но между теорией и практикой, по-видимому, остается достаточный разрыв, заполнить который пока может или «квазибесконечный» эксперимент, или новые существенные успехи теории. Ниже описываются бесконтактные методики экспериментов по поиску высокотемпературной сверхпроводимости, с помощью которых в ограниченном числе измерений можно набрать большую статистику в изменении параметров и условий опытов и, тем самым, приблизиться к «квазибесконечному» эксперименту.

Идея метода сводится к регистрации сверхпроводимости в микрообластях  $V_0$  образцов объемом  $V \approx 1 \text{ см}^3$ . Это позволяет создать с помощью ЭВМ специальную структуру образца с числом вариаций локальных параметров порядка  $N \approx V/V_0$ . В выборе структур должны быть учтены предсказания теории. Если будут обнаружены микросверхпроводящие области, то предстоит определение условий возникновения их. Но, как будет показано ниже, это относительно более простая задача, чем прямой поиск сверхпроводимости в микрообразцах.

При численных оценках возможностей методики сделано предположение, что высокотемпературная сверхпроводимость может возникнуть по крайней мере в микрообластях с характерным размером до  $10^{-4} \text{ см}$ , хотя этот предел не ограничивается чувствительностью метода.

**1. МЕТОДИКИ**

а) Группу методик объединяет принцип бесконтактного обнаружения микросверхпроводящих областей. Допустим, что эти области можно представить в виде торов или дисков с несверхпроводящими областями в центре. Если приготовление препарата производится в однородном магнитном поле напряженностью  $H$ , то при выключении поля и смене его на обратное магнитный поток внутри сверхпроводника будет сохраняться (случай, когда это условие не выполняется, рассмотрен особо), и на образец начнет действовать момент силы  $M$

$$M = \int J H r \, dl, \quad (1)$$

где  $J$  — ток в сверхпроводнике,  $r$  — характерный размер области,  $dl$  — элемент длины. Поэтому, образец, закрепленный на достаточно тонком

\*) Публикуемая статья Е. К. Завойского написана незадолго до его кончины. Она характеризует одно из направлений научных интересов автора в последний период его жизни и, как полагает редакция, будет интересна читателям журнала. (Прим. ред.)

© Главная редакция физико-математической литературы издательства «Наука», «Успехи физических наук», 1977 г.

подвесе, будет поворачиваться под действием момента вращения

$$M = H^2 r^3. \quad (2)$$

Вычислим угол поворота образца. Период торсионных колебаний равен

$$T = 2\pi \sqrt{\frac{I}{k}},$$

где  $I$  — момент инерции образца,  $k$  — упругая постоянная нити подвеса. Так как  $M = k\alpha$ , где  $\alpha$  — угол, то

$$r = \left( \frac{4\pi^2 I \alpha}{T^2 H^2} \right)^{1/3} = \left( \frac{\alpha k}{H^2} \right)^{1/3}. \quad (3)$$

Эта формула позволяет определить радиус одной сверхпроводящей области, соответствующей  $\alpha = 1$  при данных значениях  $k$  и  $H$ . Выбор  $H$  должен определяться условием сохранения сверхпроводимости, т. е.  $H$  должно быть меньше критического поля  $H_c$ , соответствующего при данной температуре сверхпроводнику с характерным размером  $r$ . Кроме того, магнитный поток  $\pi r^2 H$  не должен быть меньше  $\Phi_0 = \pi \hbar c / e = 2,07 \cdot 10^{-7}$  эс·см<sup>2</sup> — кванта магнитного потока. Если это условие требует выполнения  $H > H_c$  (это может возникать при очень малых  $r$ ), то при выборе программы ЭВМ для расчета образца необходимо задать такие значения  $r$ , которые удовлетворяют неравенству  $H < H_c$ . О таких структурах будет сказано ниже.

Минимальное значение  $k$  соответствует минимуму веса образца, если не учитывать границ, устанавливаемых флуктуациями нити и среды (газа) в измерительном устройстве. Однако сокращение препарата вызовет уменьшение статистики измерений, так как упадет значение  $N$  при данном характерном радиусе  $r$ . В то же время, если эксперимент покажет, что существуют сверхпроводящие области с характерным размером  $r_{\min} < r$ , тогда переход к образцам малого веса позволит уменьшить толщину нити подвеса, не уменьшив, а наоборот, увеличив  $N$ . Это следует из таких соображений. Максимально допустимый вес  $P$  образца связан с площадью  $s_0$  сечения нити подвеса соотношением  $P/s_0 = C$  — постоянная величина для данного материала нити, а константа упругости подвеса  $k = k_0 s_0^{n_0}$ , где  $n_0$  можно положить приблизительно равным 2. Отсюда с помощью (3), допуская, что образец с плотностью  $\rho$  имеет форму сферы радиуса  $R_0$ , находим

$$r = \left( \frac{\alpha k}{H^2} \right)^{1/3} \sim k^{1/3} \sim \rho^{2/3} R_0^2, \quad N \sim \frac{1}{\rho^2 R_0^3} \sim \frac{1}{\rho P}.$$

Заметим, что при уменьшении  $r$  момент силы (формулы (1), (2)) может значительно падать за счет уменьшения критического поля  $H_c$ . При этом эксперимент следует проводить при  $H < H_c$  и в формуле (3) принять  $H = H(r)$ . Таким образом, ограничение чувствительности метода будет зависеть также от критических полей  $H_c = H_c(r)$ . Естественно, что поиск сверхпроводимости в областях с минимальными размерами  $r_{\min}$  следует проводить в особо приготовленных мелкоструктурных образцах (см. ниже).

При неравновесных процессах, а также в некоторых других случаях может появиться затухание сверхпроводящего тока. Поэтому затухание момента силы  $M$ , если оно обнаружится в эксперименте, будет служить хорошим показателем природы явления.

Следует сделать еще два замечания о применимости формул (2), (3): 1) Эти формулы получены в предположении, что образец готовится в поле  $H$ , которое затем меняет направление на обратное, сохраняя свою абсолютную величину. Благодаря этому в (2), (3) входит квадрат

поля. Но, если образец уже приготовлен в поле  $H_0$  и затем помещен в однородное поле  $H'$ , которое также меняет свое направление на обратное, то момент вращения будет пропорционален  $H_0 H'$ , если ни одно из этих полей не превышает известные критические поля, как об этом сказано выше. 2) Так как сильное магнитное поле  $H > H_c$  разрушает сверхпроводимость, то при уменьшении  $H$  ниже критического в сверхпроводящем кольце должен быть захвачен магнитный поток  $\Phi = sH_c$ , где  $s$  — площадь несверхпроводящей области, окруженная сверхпроводником. Отсюда следует, что этим путем также может идти процесс «приготовления» образца.

Наконец, отметим, что методика эксперимента позволяет проводить измерения при любых температурах.

б) Изложенный выше метод предполагает, что затухание токов в микроробъектах достаточно мало, чтобы за это время можно было провести измерения. Но время измерения может оказаться большим, особенно при тонких подвесах. Поэтому ниже рассмотрен вариант менее инерционной техники измерений. К образцу в форме сферы, куба или пластины по осям координат прикрепляются три или больше пьезодатчика, и образец помещается в однородное переменное магнитное поле напряженностью  $\tilde{H} = H_x \sin \Omega t$ . В зависимости от направления  $H_x^*$  относительно плоскости среза пьезодатчиков в них будут возбуждаться продольные или поперечные звуковые волны за счет силы  $f = \int JH dl$ , действующей на

микросверхпроводящую область со стороны магнитного поля  $\tilde{H}$ . Если время затухания сверхпроводящего тока будет сравнимо с  $2\pi/\Omega$ , то появится фазовый сдвиг между  $\tilde{H}$  и звуковой волной, который может быть измерен, что позволит установить координаты сверхпроводящей области и время затухания тока в ней. Если же время затухания много больше  $2\pi/\Omega$ , то приготовляя образец в постоянном магнитном поле, как это было описано в разделе 1, можно провести те же исследования, как и с помощью чувствительного подвеса, но дополнительно определить и координаты сверхпроводящей области.

Для точного определения координат необходимо использовать высокие частоты  $\Omega$ , так чтобы длина волны звука была значительно меньше размеров образца. Кроме этого, можно применить модуляцию высокочастотного поля с периодом порядка времени прохождения звука через образец. Однако точность локализации не может превышать  $\sim 1/4$  длины звуковой волны. Поэтому, например, при  $\Omega/2\pi = 10^7$  гц в неметаллических образцах с малым рассеянием звука на неоднородностях возможный предел локализации составит около  $4 \cdot 10^{-3}$  см. Для хорошо проводящих сплошных металлических образцов небольшая толщина скин-слоя не позволит применять высокие частоты. В этом случае образец может быть приготовлен разделенными на части диэлектриками.

## 2. РОЛЬ ОДНОРОДНОСТИ МАГНИТНОГО ПОЛЯ И ОБРАЗЦА

Однородность магнитного поля и его напряженность определяют предел чувствительности метода, т. е. минимальный размер обнаруживаемой сверхпроводящей области. Это становится ясным из формулы (2) и из рассмотрения сил, действующих на образец в неоднородном магнитном поле. Как известно, сила, действующая на тело, имеющее локальную восприимчивость  $\chi(x, y, z)$ , равна

$$F = \int_V \chi(x, y, z) H \nabla H dm,$$

где интегрирование ведется по объему  $V$  тела. Отсюда очевидно, что момент силы может быть отличен от нуля также за счет неоднородности  $\chi$  отклонения формы препарата от тела вращения или смещения оси вращения от оси симметрии тела. Численная оценка всех этих эффектов легко производится и контролируется в эксперименте. Сравнение момента силы  $F$  с вычисленным по формуле (2) моментом  $M$  позволяет определить величину допустимого градиента  $H$ . Оценки показывают, что необходимая однородность магнитного поля достигается в современных электромагнитах.

### 3. РОЛЬ ФЕРРОМАГНИТНЫХ ЗАГРЯЗНЕНИЙ

Легко убедиться, что даже малые ферромагнитные загрязнения (радиус ферромагнитной крупинки может быть порядка вычисленного выше радиуса сверхпроводящей области) приводят к подобному поведению образца. Примеси могут появиться в результате случайного загрязнения или в процессе изготовления образца из соответствующих компонент.

Для ферромагнетиков обычно характерно высокое значение температуры Кюри и гистерезис, что облегчает их идентификацию. Однако в магнитных полях, меньших коэрцитивной силы  $H_k$ , поведение образца не будет существенно отличаться от случая, когда в нем содержится сверхпроводящая область. Но как только напряженность внешнего магнитного поля превысит  $H_k$ , то поведение образца станет характерным для ферромагнетика: при быстрой смене знака  $H$  не будет появляться момент вращения, так как ферромагнетик перемagnetится ранее, чем успеет прийти во вращение. Кроме этого, особенно в сильных магнитных полях, будет существенно изменяться период торсионных колебаний образца за счет появления дополнительных сил ориентации магнитного момента ферромагнетика во внешнем магнитном поле. Все это позволяет легко обнаружить ферромагнетизм образцов.

Наконец, следует отметить, что обнаружить ферромагнитные загрязнения (как с малой, так и большой коэрцитивной силой) можно с помощью наблюдения ферромагнитного резонанса в готовых образцах. Как известно, положение линий резонанса характерно для ферромагнетиков, что позволяет надежно судить о примесях. Чувствительность же современных радиоспектрометров достаточна для регистрации микроферромагнитных загрязнений.

Заметим, что поиск ферромагнитного резонанса может быть поставлен в той же установке с подвесом \*) и также по наблюдению вращения образца, но при ферромагнитном резонансе<sup>2</sup>. Легко убедиться, что если чувствительность подвеса достаточна для обнаружения ферромагнитных примесей, то при известном уровне высокочастотного сигнала ее будет достаточно и для детектирования ферромагнитного резонанса. Таким образом, есть простой радиоспектроскопический способ разделения сверхпроводящих и ферромагнитных микрообластей. Но этот метод непригоден для образцов, имеющих толщину больше глубины скин-слоя. В этом случае необходимо поступить так же, как было сказано выше.

### 4. ДРУГИЕ ПОВОЧНЫЕ ЭФФЕКТЫ

В неоднородных образцах, в которых при известных условиях возможны реакции, возникающие из-за химического взаимодействия компонентов, могут появиться замкнутые электрические токи за счет градиентов концентраций и пр. Эти токи будут взаимодействовать с магнитным полем

\*) Для этого постоянное магнитное поле должно быть параллельно нити подвеса.

и вызывать вращение образца при смене направления магнитного поля. Однако токи, как правило, будут исчезать при уменьшении температуры и времени. Кроме этого, угол поворота образца будет пропорционален  $H$ , а не  $H^2$ , как для сверхпроводящей области, и не будет наблюдаться критического значения магнитного поля  $H_c$ , и пр.

Подобно этому, при любых изменениях магнитного поля в неоднородных препаратах возможно образование поляризационных эффектов на границе разных фаз, что эквивалентно возникновению электродвижущих сил и, как следствие, токов. Однако поляризационные токи должны быстро затухать после установления магнитного поля, особенно если образец обладает хорошей проводимостью.

## 5. ЭЛЕМЕНТЫ СТРУКТУР И ИДЕНТИФИКАЦИЯ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

В идеальном случае данные, введенные в ЭВМ для набора интересующих нас веществ, должны привести к построению такой модели структуры образца, в которой любое изменение параметров будет приводить к вполне известному сочетанию веществ в любой ячейке образца при максимально возможном числе ячеек  $N = V/V_0$ , причем объемы ячейки  $V_0$  и препарата  $V$  могут быть заданы произвольно.

После этого по заданной структуре должен быть сделан реальный образец и помещен в магнитное поле. Окончательное приготовление образца должно произойти в процессе изменения одного (или нескольких) параметров (например, температуры, давления, растворения, замораживания и пр.). Для примера в качестве параметра возьмем температуру. Если в образце содержатся плавящиеся вещества, то увеличивая температуру выше точки плавления одного или нескольких компонент и поддерживая ее в течение некоторого времени, затем снижая ее ниже точки плавления, необходимо перенести образец в измерительную установку \*) и, продолжая изменять температуру (например, понижая ее), убедиться в том, появились ли сверхпроводящие области в образце. Эта процедура должна повторяться несколько раз, причем нагревание или время поддержания высокой температуры должны варьироваться. Если в каких-то случаях будет зарегистрирована сверхпроводимость в образце, то ЭВМ, следуя всем параметрам эксперимента, даст ответ об условиях появления сверхпроводимости, связывая ее с образованием новой фазы состояния образца.

Так обстоит дело в идеальном случае. Практически не всегда возможно точно задать все свойства исходных веществ, а также точно придать рассчитанную структуру реальному образцу. Поэтому в результатах расчета и эксперимента будут области, неопределенные по составу и параметрам, которые могут потребовать дополнительных исследований свойств компонентов образца или точной локализации сверхпроводящих ячеек и непосредственного исследования их состава и строения другими методами. Но сколько бы ни был велик процент областей с неопределенным составом, задача нахождения условий образования сверхпроводящих ячеек может быть решена в относительно небольшом числе экспериментов. С этой целью может быть проведена, например, следующая последовательность измерений: 1) изменением главных параметров (температуры и пр.) достигается максимальный эффект, 2) устанавливается воспроизводимость результата, 3) путем исключения одного или нескольких веществ,

\*) Весь процесс изменения температуры может производиться и в измерительном устройстве.

входящих в образец, определяются те, которым обязана сверхпроводимость, 4) с помощью ЭВМ осуществляется переход к экспериментам с все более и более крупными структурными элементами и, наконец, готовится моноструктурный образец, который следует изучить обычными методами.

Полные затраты материальных средств и труда на подобную систему исследований на много порядков будут меньше, чем на прямой поиск сверхпроводимости в макроскопических образцах. Кроме этого, каждый отдельный эксперимент по описываемой методике дает большой статистический материал, даже если он не приведет к положительному результату. Поэтому необходимо оставлять в памяти машинной обработки все систематические программы экспериментов, создавая, таким образом, информационный фонд проблемы. Этот фонд, по мере накопления, будет переводить эмпирический характер поиска в систематический, что позволит сделать обобщения.

Интересно отметить, что при поиске сверхпроводимости не всегда нужна идентификация условий ее образования. Это связано с тем, что опыт позволяет определить такие основные параметры сверхпроводящего состояния, как критическая температура, критические магнитные поля и, при известных условиях, значение удельного сопротивления. Поэтому, если, например, окажется, что критическая температура слишком низка, то этот случай представит только чисто физический, но не практический интерес, и детальное изучение его может быть отложено.

Перейдем к рассмотрению некоторых элементов структур. Структура должна определяться конкретной задачей эксперимента, возможностями ЭВМ и техники приготовления образцов. Поэтому ниже дано только несколько примеров простых элементов структур.

Для многих структур может оказаться желательным введение «пустот» в форме нитей (например, из кварца, несверхпроводящих металлов и пр.), радиус которых задаст минимальные размеры  $r$  областей, окруженных сверхпроводником. Введение несверхпроводящих пустот в микросверхпроводящие области позволит с большей надежностью применить бесконтактную методику измерений.

Рассмотрим подобный элемент структуры для поиска сверхпроводимости в легированных полупроводниках и сплавах металлов. Пусть исходный полупроводник (металл) заключен между двумя параллельными пластинками из двух веществ, легирующих его при нагревании. Допустим, что кварцевая нить проходит от одной пластины к другой в направлении диффузии. Очевидно, у каждого конца нити велика концентрация одного вещества и мала концентрация другого, а абсолютное значение концентрации зависит от температуры и времени. Поэтому, если при какой-то степени легирования в соответствующем участке нити возникнет сверхпроводимость (например, после охлаждения), то внешний магнитный поток будет заморожен в сечении этого участка нити и может быть изучен описанными выше методами. Такая упрощенная модель элемента структуры может быть существенно усложнена одновременным введением многих легирующих веществ, но уже не двух пластин, а объемных структур с включением многих несверхпроводящих нитей. Однако, в принципе, такие структуры могут и не содержать нитей. Поэтому введение их следует рассматривать как путь упрощения расчетов и способов практического изготовления образцов, если речь не идет об исследовании сверхпроводимости на границе нити с окружающим ее веществом. В последнем случае она является активным элементом и может быть изготовлена по специальной технологии из выбранных веществ. Такого типа нити (или тонкие капилляры) могут содержать вещества, которые при нагревании будут

диффундировать в прилегающие к нити области, вызывая легирование или образование многокомпонентных сплавов и т. д. Нить здесь выполняет две функции: а) образует новые сочетания веществ и б) является полостью внутри сверхпроводника.

В качестве другого примера приведем упрощенную задачу: шар радиуса  $R$  погружен в жидкость и находится близко к  $n$  центрам веществ  $A_1, A_2, \dots, A_n$ , которые в момент  $t = 0$  начинают растворяться. Такое сочетание из шара и  $n$  веществ с вариацией параметров как растворимых веществ, так и вещества шара может повторяться в одном образце многократно, если размеры  $R$  достаточно малы. Кроме этого, не все  $n$  веществ обязательно различны, а  $R$  может отличаться при переходе от шара к шару. Допустим также, что  $R$  может принимать значение нуль.

Такие структуры могут быть применены для случаев растворения и взаимной диффузии металлов (при соответствующих температурах), легируемых полупроводников, изучения процессов на границах различных эрэд, жидких и замороженных растворов, сорбентов и т. д.

## 6. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Создание с помощью ЭВМ специальных моделей структур, которые при изменении одного или нескольких параметров (например, температуры, введение растворителя, испарения, давления, сорбции и пр., а также неравновесных состояний) вызвали бы последовательное образование гаммы локальных подструктур с «квазибесконечным» числом комбинаций составов, контактов, концентраций и пр., позволяет организовать широкий поиск веществ с нужными свойствами. К ним относятся, в первую очередь, высокотемпературные сверхпроводники.

Для полной идентификации условий возникновения микрообластей с сверхпроводящими свойствами необходимо относительно небольшое число экспериментов и вновь машинная дешифровка, после чего готовится образец с заданными свойствами, но уже с макроразмерами, который может быть изучен обычными методами.

Оценка показывает, что даже в одном простом эксперименте такими методами могут быть исследованы  $10^8$ — $10^9$  сочетаний многокомпонентных составов.

Методика отдаленно напоминает «биологический опыт» природы, но существенно ограниченный относительной простотой задачи, малым объемом сред, использованием мощной вычислительной техники и тем, что он направляется современной теорией сверхпроводимости.

Создание высокотемпературных сверхпроводников является одним из центральных вопросов термоядерной проблемы.

## ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. В. Л. Гинзбург, УФН 118, 315 (1976).
2. А. Кастлер, в кн. Парамагнитный резонанс (1944—1969). Всесоюзная юбилейная конференция, М., «Наука», 1971, с. 9.