

## СВЕРХПРОВОДИМОСТЬ

Дискуссия о явлениях, происходящих при низких температурах, имевшая место в Лондонском королевском обществе 30 мая 1935 г.

### Вступительный доклад

Проф. Мак Леннан

Когда мы говорим о явлениях, происходящих при низких температурах, речь идет главным образом о таких свойствах материи, которые наблюдаются при температурах, получаемых с помощью жидкого гелия. Вплоть до 1923 г. жидкий гелий производился только в Лейдене. В настоящее же время его добывают не только в Голландии, но и в США, и в Канаде, и в Англии, и в Германии, и в Советском союзе.

### Новые методы ожижения гелия

Конструкция приборов для производства жидкого гелия после 1932 г. была усовершенствована в двух направлениях. С одной стороны, Симон и Мендельсон разработали новый тип установки, осуществленный в Кларендонской лаборатории в Оксфорде. На этой установке жидкий гелий получается путем непрерывного процесса очень дешевым способом, однако в весьма малых количествах. В этом процессе охлаждение достигается адиабатическим расширением сжатого газообразного гелия. Кроме того, Симон с сотрудниками получают жидкий гелий десорпцией газообразного гелия из древесного угля.

Согласно другому методу, разработанному Капицей, газ предварительно охлаждается с помощью жидкого азота, а затем расширяется с совершением внешней работы в расширительной машине, которая включается в цикл и работает при низких температурах без смазки. Таким образом удается достигнуть температуры в  $10^{\circ}\text{K}$ , после чего уже можно с помощью эффекта Джоуля-Томсона произвести ожижение.

### Свойства жидкого гелия

При всяком давлении для жидкого гелия существует своя характеристическая температура, при которой он обладает наибольшей плотностью. Так, при давлении в 1 ат и при температуре  $4,2^{\circ}\text{K}$  плотность жидкого гелия равна 0,1252, что составляет примерно одну восьмую плотности воды. Максимальная же плотность при давлении в 1 ат, равная 0,1473, достигается при  $2,178^{\circ}\text{K}$ . Многие свойства жидкого гелия при температуре максимальной плотности меняются скачкообразно. Так, скачком меняются сжимаемость, удельная теплоемкость,

диэлектрическая проницаемость и вязкость. Большинство других характеристик обнаруживает в этой точке изменение температурной зависимости.

Различия в свойствах жидкого гелия выше и ниже температуры  $2,178^{\circ}\text{K}$  является настолько значительным, что для этих состояний обычно вводят специальное обозначение: He I и He II. При этом, несмотря на то, что переход из одного состояния в другое не сопровождается образованием или выделением скрытой теплоты, переход этот в некоторых отношениях можно рассматривать как изменение фазы. Связь между давлением и температурой и другие термические соотношения, характерные для перехода He I в He II, а также жидкого гелия в твердый, были весьма подробно изучены в Лейдене. Однако само по себе это странное его свойство все еще остается недостаточно понятным как в отношении природы перехода, так и в отношении возможной структуры жидкого He II. В настоящее время имеются указания на то, что He II соответствует устойчивой фазе при  $0^{\circ}\text{K}$  и при низком давлении, но переход из He II в твердый гелий происходит при повышении давления без энергетических изменений.

#### Наинизшая температура, достигаемая при кипении под пониженным давлением и с помощью адиабатического размагничивания

Наинизшая температура, которой удалось достигнуть с помощью одного лишь жидкого гелия, есть  $0,71^{\circ}\text{K}$ , но в последнее время был разработан метод для получения гораздо более низких температур. Этот метод основан на эффекте охлаждения, вызываемом при определенных условиях с помощью адиабатического размагничивания. В 1926 г. Дебай, а также Джюк показали, что если начинать опыт от достаточно низкой температуры, то с помощью парамагнитных солей можно получить заметное охлаждение. Этот метод был испытан де-Гаазом, Вьерсма и Крамерсом, с одной стороны, и Симоном с сотрудниками, с другой, показавшими его значительную эффективность. По этому методу соль с помощью жидкого гелия охлаждают при пониженном давлении в магнитном поле примерно в 30 тыс. гаусс до температуры в  $1,26^{\circ}\text{K}$ . Затем она термически изолируется, и магнитное поле мгновенно уменьшается до нескольких сот гаусс или до еще меньшей величины. Происходит адиабатическое размагничивание соли, в результате чего понижается температура. О достигнутой температуре можно судить по магнитной восприимчивости той же самой соли. Этот метод де-Гааз, работавший с KСг-ионами, достиг в феврале 1933 г. температуры в  $0,0044^{\circ}\text{K}$ .

Как указал Дебай, магнитная энергия  $n$  парамагнитного атома в поле порядка 10 тыс. гаусс по порядку величины совпадает с тепловой энергией  $kT$  при  $1^{\circ}\text{K}$ . Поэтому парамагнитное насыщение может быть достигнуто в полях такого порядка при температуре жидкого гелия. Но ядерный магнитный момент равен примерно одной тысячной магнитного момента атома. Значит насыщения ядерного момента можно ожидать при работе с легко доступными полями в области от 0,001 до  $0,01^{\circ}\text{K}$ . Таким образом в некоторых случаях, повидимому, вполне возможно наблюдать влияние ядра на магнитную восприимчивость.

#### СВЕРХПРОВОДИЩИЕ МЕТАЛЛЫ

До настоящего времени сверхпроводимость обнаружена у ряда элементов, перечисленных в табл. 1. К ним следовало бы добавить большое количество сплавов, в том числе некоторые интерметалли-

ческие соединения, кроме  $\text{Au}_2\text{Bi}$ , компоненты которых вплоть до тех температур, до которых их удалось исследовать, не обнаружили сверхпроводимости. Кроме того, надо добавить некоторые неметаллические соединения, при обычных температурах являющиеся лишь полупроводниками.

ТАБЛИЦА 1  
Сверхпроводящие элементы

| Название элемента | Точка превращения | Название элемента  | Точка превращения |
|-------------------|-------------------|--------------------|-------------------|
| Ниобий . . . . .  | 9,2               | Торий . . . . .    | 1,5               |
| Свинец . . . . .  | 7,2               | Алюминий . . . . . | 1,14              |
| Тантал . . . . .  | 4,4               | Галлий . . . . .   | 1,05              |
| Ртуть . . . . .   | 4,22              | Цинк . . . . .     | 0,78              |
| Олово . . . . .   | 3,71              | Магний . . . . .   | 0,70              |
| Индий . . . . .   | 3,37              | Цирконий . . . . . | 0,70              |
| Таллий . . . . .  | 2,37              | Кадмий . . . . .   | 0,54              |
| Титан . . . . .   | 1,75              | Гафний . . . . .   | 0,35              |

Уже давно дискутируется вопрос о том, является ли сверхпроводимость всеобщим свойством, т. е. у всех ли металлов она может быть обнаружена при соответствующем охлаждении. Новый метод достижения весьма низких температур с помощью адiabатического размагничивания обещает значительно приблизить нас к разрешению этого вопроса. В частности чрезвычайно интересно было бы выяснить, можно ли обнаружить сверхпроводимость у всех одновалентных металлов и у ферромагнетиков.

### Магнитное поле вблизи сверхпроводников

Ряд опытов по исследованию магнитного поля вблизи сверхпроводника, предпринятых Мейснером и его сотрудниками, недавно открыл новые пути изучения этого вопроса. Исследования ведутся четырьмя различными методами. Мейснер с сотрудниками (Берлин) начал с изучения распределения поля вокруг цилиндров, а также внутри полого цилиндра с помощью маленькой пробной катушки. Тарр (Торонто) измерял изменение потока через закрепленные катушки, окружающие исследуемые тела. Де-Гааз с сотрудниками в Лейдене измерял проникновение поля в цилиндр, продевая сквозь него тонкую висмутовую проволоку и наблюдая изменение ее сопротивления. Наконец, Мендельсон и Баббит (Оксфорд) измеряли магнитный момент, индуцированный в сплошных и полых сферах при изменении магнитного поля, тем самым возвращаясь к некоторым из самых первых лейденских опытов.

Когда на чистый металл, находящийся при температуре ниже его точки превращения, налагается слабое поле, меньшее, чем критическое поле, разрушающее сверхпроводимость, то мы получаем вполне определенный результат. В этом случае в соответствии с рассуждениями, основывающимися на обычной электродинамике, сверхпроводники ведут себя (во всяком случае за исключением очень тонкого поверхностного слоя) так, как если бы их магнитная проницаемость равнялась нулю. Но когда переход в сверхпроводящее состояние совершается в присутствии магнитного поля, причем неважно, как этот переход совершается — путем охлаждения в неизменном магнитном поле

или же путем уменьшения напряженности магнитного поля, ранее превосходившей критическое значение, — в этом случае опыты согласуются между собой лишь в том отношении, что они никогда не дают в точности ожидаемого результата. Тем не менее некоторые экспериментальные факты выделяются более определенно по крайней мере для большинства исследованных металлов. Во-первых, несомненно, что в момент превращения внешнее поле самопроизвольно перераспределяется, почти приближаясь к такому распределению, которое имело бы место, если бы индукция внутри тела повсюду равнялась нулю. Во-вторых, поле внутри полости если и меняется, то во всяком случае очень незначительно, тем самым представляя чрезвычайно странный факт существования повидимому изолированной части магнитного поля, находящейся в устойчивом состоянии. В-третьих, в сплошном теле некоторая переменная часть первоначального магнитного потока в результате превращения оказывается как бы запертой внутри тела. Так же, как и поле внутри полости, это запертое поле не может быть возмущено никакими внешними воздействиями до тех пор, пока тело остается в сверхпроводящем состоянии.

Гортер и Казимир предложили для объяснения этого третьего эффекта допустить, что тело переходит в сверхпроводящее состояние слоями. Действительно, опыты, производившиеся в Торонто, показали, что количество запертого потока для данного металла зависит главным образом от формы исследуемого тела. С другой стороны, и в Берлине и в Торонто было показано, что совершенно неважно, будем ли мы охлаждать, например, цилиндр снаружи или же, изолировав его снаружи, будем пропускать через сделанное в нем отверстие жидкий гелий.

С вопросом о магнитном потоке в сверхпроводнике связано проявление гистерезиса, наблюдаемого, когда магнитное поле изотермически доводится до значений, лежащих выше критического, а затем снова понижается. Другой, хотя обычно и менее подчеркнутый случай гистерезиса наблюдается при превращении, совершающемся вследствие изменения температуры при неизменном магнитном поле.

### СВЕРХПРОВОДИМОСТЬ ТОНКИХ ПЛЕНОК

Ряд опытов по исследованию точек превращения тонких пленок олова и свинца был поставлен Грейсон-Смитом, Майзнером и Уилхелмом в Торонто. Для толщины порядка  $1-10 \mu$  наблюдается некоторое понижение точки превращения, которое может быть следствием напряжений, вызванных неравномерным сжатием пленки и держателя, на котором она закреплена. Но для пленок с толщиной, меньшей  $1,0 \mu$  для олова и  $0,8 \mu$  для свинца, точка превращения начинает очень быстро понижаться вплоть до того, что пленка тоньше  $0,3 \mu$  не может быть сделана сверхпроводящей даже при температуре в  $2^\circ \text{K}$  (наименьшая, достигнутая до сего времени в Торонто температура). В то же время область превращения чрезвычайно уширяется.

Точки превращения этих пленок оказались очень чувствительными к увеличению измеряющего тока. В случае наиболее тонких пленок, которые еще удалось сделать сверхпроводящими, сопротивление появлялось вновь уже после доведения силы тока до одной шестой величины, необходимой, чтобы создать на поверхности пленки критическое магнитное поле. Действие на пленки внешнего магнитного поля изучалось в течение прошлого года. Оказалось, что когда сопротивление появляется вновь, то для создания сверхпроводимости требуются поля, значительно превосходящие обычные критические. Этот эффект замечен даже у сравнительно толстых пленок (до  $30 \mu$  и больше), приготовленных из веществ, у которых нормальная точка превращения не сильно отличается от точки превращения олова. При этом необходимое для восстановления сверхпроводимости поперечное

поле всегда значительно больше продольного. Действия внешнего поля и внутреннего тока, повидимому, складываются, т. е. их действия независимы. Это показывает, что, возможно, имеется некоторый предел для плотности тока сверхпроводимости, но до сих пор его не удавалось заметить за действием создаваемого этим током магнитного поля.

Другим любопытным результатом этих опытов является обнаружение влияния нанесенного на поверхность оловянной пленки слоя несверхпроводящего металла. Оказалось, что даже для довольно толстых пленок (в  $9 \mu$  толщиной) происходит значительное нарушение сверхпроводимости. Таким образом, хотя наличие свободной поверхности и не является необходимым условием наступления сверхпроводимости, оно все же находится в определенной связи с этим явлением.

### Холл-эффект в сверхпроводниках

Для исследования Холл-эффекта в сверхпроводниках недавно Бэртоном, Грейсон-Смитом и Тарром был сооружен полностью сверхпроводящий гальванометр, вызвавший значительный интерес. Они работают с аппаратом, целиком погруженным в жидкий гелий.

Помимо исследования Холл-эффекта, этот гальванометр нашел применение также при изучении термоэлектрического эффекта между сверхпроводниками и распределения незатухающих токов по сверхпроводнику.

### Теплопроводность при низких температурах

Де-Гааз и Бреммер произвели целый ряд измерений термического сопротивления при температуре жидкого гелия как у сверхпроводников, так и у несверхпроводящих металлов. Для чистых сверхпроводящих металлов, находящихся при температуре ниже точки превращения, было найдено, что теплопроводность возрастает, когда электрическая сверхпроводимость разрушается магнитным полем. Качественно это не трудно объяснить, так как естественно, что при этом должна исчезнуть теплопроводность в той части, которая приходилась на электроны, ответственные за сверхпроводимость. Однако количественное согласование такого поведения теплопроводности с другими опытами наталкивается на значительные трудности.

Из теории следует, что тепловое сопротивление идеальной решетки при температуре  $0^\circ \text{K}$  должно становиться равным нулю. Оно действительно достигает минимума при некоторой температуре, лежащей в области существования жидкого гелия, причем точка минимума понижается с повышением чистоты металла. Этот избыток теплового сопротивления в области очень низких температур приписывается загрязнению и неправильности в построении решетки и, таким образом, объясняется аналогично остаточному электрическому сопротивлению.

Де-Гааз и Бреммер в их опытах с несверхпроводящими металлами пытаются отделить действие неправильностей от действия совершенной решетки. Этого, повидимому, необходимо добиться, если мы хотим узнать что-нибудь большее о связи теплопроводности с другими свойствами сверхпроводников.

### Аномальное поведение некоторых сплавов

Недавно было найдено, что в некоторых сверхпроводящих сплавах, особенно в  $\text{RbTi}_2$ , параллелизм изменения магнитных и тепловых свойств совершенно иной, чем в чистых металлах. В этих сплавах разрушение сверхпроводимости происходит лишь в чрезвычайно сильных магнитных полях. Но, кроме того, Кеезом недавно нашел, что

в противоположность гипотезе Силсби максимальный ток, который может в них протекать без сопротивления, вовсе не равен току, создающему на поверхности проводника критическое магнитное поле. Тарр (Торонто) обнаружил, что поток, существовавший в сплаве выше точки превращения, полностью «запирается» во всех исследованных сплавах, когда тело переходит в сверхпроводящее состояние, в то время как во всех чистых металлах, кроме тантала, почти весь первоначальный магнитный поток при переходе в сверхпроводящее состояние вытесняется наружу. Кеезом нашел, что критическое магнитное поле, проникающее до центра цилиндра при всякой температуре, значительно меньше того критического поля, которое необходимо наложить для возвращения сопротивления. В одном из исследованных сплавов разрушение сверхпроводимости создает вместо повышения теплопроводности необычное понижение ее. Тантал ведет себя, как показали опыты Тарра, скорее как сплав, а не как чистый металл.

Кроме того, недавно Силсби с сотрудниками нашел, что, как и изученные Кеезом сплавы, тантал ненормально чувствителен к протекающему в нем току.

#### ПРИМЕНЕНИЕ КАЛОРИМЕТРИИ В УСЛОВИЯХ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУР К ИЗМЕРЕНИЯМ РАДИОАКТИВНОСТИ

Недавно Симон указал на возможность применения при низких температурах калориметрических методов для измерения действия  $\gamma$ -лучей. Возможность измерения с помощью такого метода поглощения рентгеновых и  $\gamma$ -лучей различных длин волн в газообразном гелии представляла бы значительный интерес для радиологов. Осуществление этой возможности позволило бы установить для различных частот дозировку облучения в абсолютных единицах.

#### ПРИЛОЖЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИКИ. УДЕЛЬНЫЕ ТЕПЛОЕМКОСТИ

Из ряда произведенных в Лейдене работ (Кеезом и др.) выяснилось, что теплоемкость сверхпроводников в точке превращения меняется скачкообразно. Это превращение, повидимому, не сопровождается образованием заметного количества скрытой теплоты. Однако энергетическое изменение, по природе своей сходное с эффектом скрытой теплоты, имеет место в том случае, когда нормальное состояние восстанавливается с помощью магнитного поля при температуре, лежащей ниже точки превращения. Кроме того, когда адиабатически налагается магнитное поле, наблюдается изменение температуры.

Единственным значительным успехом в области теоретического изучения сверхпроводимости явилось предпринятое Гортером и Казимиром рассмотрение связи между описанным поведением удельной теплоемкости и критическим магнитным полем. Предполагая, что энергия сверхпроводника в магнитном поле изменяется так же, как у диамагнитного тела с проницаемостью, равной для полей, меньших критического значения —  $\frac{1}{4\pi}$ , эти авторы рассмотрели термодинамический цикл, при котором тело сначала охлаждается, в отсутствие поля, затем поле изотермически налагается и увеличивается до некоторого значения, превышающего критическое, после чего тело нагреванием снова доводится до состояния, лежащего выше точки превращения.

Если допустить обратимость цикла, то это дает связь между удельной теплоемкостью и критическим значением поля при различных температурах. Экспериментальные данные для олова и таллия находятся в превосходном согласии с термодинамическими вычислениями.

### ЭЛЕКТРОМАГНИТНАЯ ТЕОРИЯ СВЕРХПРОВОДИМОСТИ

Обычные электромагнитные уравнения к сверхпроводникам не применимы, так как они становятся неопределенными. Беккер с сотрудниками предположили, что пригодная форма обычных уравнений будет получена, если удастся учесть ускорение электронов. Таким путем они получили связь между скоростью изменения тока и электрическим полем, из которой следует, что во время изменения тока поле может существовать мгновенно. Было получено распределение токов в поверхностном слое толщиной  $10^{-5} - 10^{-4}$  см. Следствия такого рассмотрения находятся в определенном противоречии с опытами Мейснера, наблюдавшего самопроизвольное перераспределение магнитного поля при чисто термическом превращении. Считая, что это является доказательством неправильности представления об ускоряющихся электронах, Лондон пришел недавно к выводу о необходимости создания новой формы электромагнитных уравнений специально для сверхпроводников. С другой стороны, Грейсон Смит (Торонто) столкнулся эти опыты как доказательство самопроизвольного возникновения местных вихревых токов, т. е. стал на точку зрения, впервые высказанную Френкелем. Согласно этой точке зрения для объяснения опытов Мейснера и достижения согласия с термодинамическим подсчетом Гортера телу следует приписать очень большое значение диамагнитной восприимчивости. Наименьшие эффективные размеры вихрей согласуются при этом по порядку величины с критической толщиной тонких пленок, с которой начинается заметное нарушение сверхпроводимости.

### ЛАМБДА-ЭФФЕКТ В ЖИДКОМ ГЕЛИИ

Проф. В. Кеезом

Недавно производились новые измерения удельной теплоемкости жидкого гелия при давлении насыщенных паров<sup>1</sup>. В результате этих измерений выяснилось, что основное изменение теплоемкости в лямбда-точке происходит в интервале  $0,002^\circ$ , а весьма вероятно, что даже  $0,0002^\circ$ .

Были найдены также новые доказательства того, что превращение He I в He II не связано с образованием скрытого тепла.

Измерения удельной теплоемкости при постоянном объеме, производившиеся при повышенном давлении, также обнаружили лямбда-эффект, как этого и ожидали на основании предыдущих измерений зависимости между давлением, объемом и температурой.

Представляется затруднительным указать определенное значение величины скачка удельной теплоемкости в лямбда-точке.

Можно предположить, что различие в формах кривых удельной теплоемкости для ветви, относящейся к He I, следует приписать влиянию флуктуаций, вызванных тепловым движением.

И вязкость и теплопроводность жидкого гелия в точке превращения He I в He II меняются скачкообразно.

### ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ШКАЛА ТЕМПЕРАТУР НИЖЕ $0,9^\circ\text{K}$

Термодинамическая температурная шкала для области выше  $0,9^\circ$  была установлена с помощью гелиевого термометра. Для более низких температур она может быть установлена с помощью адиабатического размагничивания парамагнитных солей, сопровождаемого измерением количества теплоты, необходимой для восстановления первоначальной температуры. Если обозначить эту теплоту через  $dQ$ ,