



Конкурс работ молодых ученых «Просто о сложном»

Научно-популярная статья призера II степени Козляковой Екатерины Сергеевны (аспирант 4 года обучения, МГУ имени М.В.Ломоносова, г.Москва)

Современные загадки сверхпроводимости¹

Есть много способов сохранить свое имя в истории. Стать первым человеком, ступившим на поверхность Марса. Написать книгу, затронувшую умы сотен миллионов людей. Или решить научную загадку, с которой не могли справиться ученые всего мира в течение нескольких сотен лет, например, доказать Великую теорему Ферма. Она была сформулирована в 1637 году, и только через 350 лет математик Эндрю Уайлс опубликовал окончательное доказательство! [1] Есть такие загадки и в физике. В 1911 году физик Хейке Камерлинг-Оннес открыл явление сверхпроводимости, которое до сих пор считается одной из нерешенных проблем науки. В этом тексте я бы хотела рассказать о недавних открытиях в данной области. А именно, историю о том, как некоторые соединения становятся сверхпроводниками. В исследованиях по этому направлению, в частности, принимали участие сотрудники лаборатории, в которой я работаю.

В чем состоит загадка сверхпроводимости?

«Будущее энергетики, медицины, скоростного транспорта и военного дела» – так журналисты и инженеры называют сверхпроводимость. Изучению этого феномена посвятили свою жизнь тысячи физиков по всему миру, но эта тема вот уже целое столетие остается «крепким орешком». Четыре Нобелевские работы (по другим оценкам шесть) и сотни тысяч научных статей: казалось бы, с таким «арсеналом» можно было раскрыть любую загадку, но для сверхпроводимости этого оказалось недостаточно. Попытки продолжаются до сих пор, вызывая ожесточенные научные споры и провоцируя новые исследования, результаты которых вызывают гораздо больше новых вопросов, чем позволяют получить ответов. С другой стороны, некоторые именитые физики считают, что «так называемой «загадки» сверхпроводимости не существует»[2] вовсе (речь о Нобелевском лауреате А.А. Абрикосове). Так что же пытаются решить физики и в чем состоит загадка сверхпроводимости (и существует ли она)?

Сверхпроводимостью называют свойство некоторых веществ обладать строго нулевым сопротивлением. [3] Второй обязательный критерий, по которому то или иное соединение причисляют к сверхпроводникам, это эффект Мейснера – способность материалов выталкивать магнитное поле из своего объема. Провода из такого материала не нагреваются при пропускании тока, а если поместить кусочек сверхпроводника над магнитом, он остается висеть в воздухе. Анобтаниум и летающие горы из «Аватара», левитирующие поезда и

¹ Научно-популярная статья основана на материалах публикации (Д.А. Чареев и А.Н. Васильев – научные руководители автора):

Qisi Wang, Yao Shen, Bingying Pan, Yiqing Hao, Mingwei Ma, Fang Zhou, P. Steffens, K. Schmalzl, T. R. Forrest, M. Abdel-Hafiez, Xiaojia Chen, D. A. Chareev, A. N. Vasiliev, P. Bourges, Y. Sidis, Huibo Cao & Jun Zhao. Strong interplay between stripe spin fluctuations, nematicity and superconductivity in FeSe. Nature Materials, 2015, 15, 159 – 163.

Козлякова (ранее Митрофанова) Е.С. также является соавтором научных статей по сверхпроводимости, например: Her J.L., Kohama Y., Matsuda Y., Kindo K., Yang W.H., Chareev D., Mitrofanova E.S., Volkova O., Vasiliev A., Lin J.Y. Anisotropy in the upper critical field of FeSe and FeSe_{0.33}Te_{0.67} single crystals. Superconductor Science and Technology, 2015, 28, 4.

ховерборды, сверхсильные магниты для Большого адронного коллайдера и магнитно-резонансной томографии, сверхточные датчики магнитных полей, элементы квантовых компьютеров – все это фантастические, возможные или уже существующие применения сверхпроводников.

Одной из причин отсутствия скоростных левитирующих поездов и карманных квантовых компьютеров, работающих на сверхпроводниках, являются низкие температуры, при которых проявляется эффект.[4] Для того, чтобы «увидеть» сверхпроводимость, материал нужно охлаждать с помощью криогенных жидкостей – жидкого азота или даже гелия. Иногда ложно утверждают, что именно в этом и состоит «загадка сверхпроводимости» – найти соединение, которое проявляло бы эффект при комнатных температурах или выше. Но это лишь одна из задач, стоящих перед химиками и физиками (может быть, она решается, а может быть и нет), а вовсе не главная загадка.

Ученые обычно не ставят целью повысить критическую температуру сверхпроводников. Они исследуют механизмы – причины проявления сверхпроводящих свойств у того или иного соединения. Физики полагают, что именно понимание этих механизмов позволит предсказывать соединения не только с более высокой критической температурой, но также и другими, не менее важными параметрами, такими как критическое магнитное поле, плотность тока и другие. Именно сложность интерпретации экспериментальных данных и невозможность предсказания механизмов сверхпроводимости в конкретном материале «ставит в тупик» ученых уже более ста лет.

Какие бывают механизмы сверхпроводимости?

Нужно сказать, что с пониманием основных процессов, которые могут привести к сверхпроводимости, все не так уж плохо. Признанным механизмом возникновения сверхпроводимости считается электрон-фононное взаимодействие, описанное в нобелевской теории Бардина-Купера-Шриффера (БКШ). Согласно этой теории, между двумя электронами под влиянием колебаний атомов в кристалле может возникать притяжение (хотя электростатика и квантовая теория требуют обратного). Результатом этого притяжения становится невозможность пары электронов «делиться» небольшими порциями энергии. А значит, чтобы изменить свое состояние, электронам теперь нужны особые условия, например, более высокая температура или сильные магнитные поля. Поэтому в определенных условиях (ниже критической температуры и в достаточно слабых магнитных полях) ток в таком кристалле течет без рассеивания энергии, то есть без сопротивления.

Никакие законы физики, конечно же, при этом не нарушаются. Грубо объяснить притяжение электронов можно следующим образом. Представьте кристалл, состоящий из тяжелых положительно заряженных ионов, между которыми «бегает» легкие электроны. Электрон, согласно тем самым законам электростатики, пролетая мимо положительных частиц, притягивает их к себе, но так как скорость его велика, улетает дальше. Ионы гораздо тяжелее и «неповоротливее», они не могут так же быстро вернуться в исходное положение, поэтому на месте электрона временно возникает область «избыточного» положительного заряда. К этой области притягивается другой электрон и путешествует по решетке вслед за предыдущим, не рассеивая энергию, а значит, без сопротивления. Такая пара электронов называется куперовской, в честь одного из создателей теории БКШ. Конечно же, «настоящее» объяснение сверхпроводимости гораздо сложнее и требует задействования квантовой физики (рис. 1).

Колебания ионов относительно своего первичного положения в кристалле ученые называют квазичастицами-фононами (*квази* значит *ненастоящие*), поэтому данный механизм из теории БКШ называется электрон-фононным взаимодействием. Вообще, физики «любят» описывать разные процессы в твердых телах через «ненастоящие» частицы. Например, есть такая квазичастица – экситон. Он представляет собой совокупность электрона и дырки – области положительного заряда, который возникает, если из атома забрать один электрон. С помощью экситонов описывают многие процессы в полупроводниках. Если к экситону добавить фотон, то получится экситонный поляритон. Есть еще квазичастицы-магноны – они возникают, например, если в цепочке взаимодействующих спинов «перевернуть» один спин в противоположном направлении.

Открытие все новых сверхпроводников привело к тому, что электрон-фононная теория Бардина-Купера-Шриффера в конце концов перестала справляться с корректным описанием огромного количества разнообразнейших веществ. «Последней каплей» стало обнаружение высокотемпературных сверхпроводников на базе антиферромагнетика La_2CuO_4 . Это навело некоторых исследователей на мысль о том, что не только фононы могут участвовать в процессе объединения электронов в куперовские пары. Стали предлагать и другие механизмы, например, магнонный или экситонный. В первом электронное спаривание происходит за счет магнонов, а не фононов, а во втором за сверхпроводимость отвечают экситоны в состоянии бозе-конденсата.

Спор о том, существуют ли другие механизмы, кроме фононного, не затихает до сих пор – дело в том, что в некоторых случаях экспериментальные данные можно интерпретировать разными способами. Поэтому физики, исследующие сверхпроводимость, разбились на два противоборствующих и, кажется, непримиримых лагеря – сторонников классической БКШ, которые пытаются как-то модифицировать теорию под новые данные, и тех, кто считает новые механизмы отражением реальных процессов, происходящих в сверхпроводниках.

Обнаружение в 2006 году сверхпроводников на основе железа [5] внесло еще больший сумбур в эти споры о механизмах сверхпроводимости. Теперь к фононным, магнонным и экситонным механизмам добавились другие физические феномены – волны спиновой или зарядовой плотности и нематические флуктуации. Причем «взаимоотношения» между сверхпроводимостью и остальными подсистемами кристалла (магнитной, решеточной, электронной) стали гораздо сложнее – вместо «двойных» механизмов, вроде электрон-фононного взаимодействия, появились «тройные». Так, наиболее вероятной причиной возникновения сверхпроводимости для «железных» сверхпроводников в настоящее время считается взаимодействие между антиферромагнитной и нематической подсистемами, которые в конечном итоге приводят к образованию куперовских пар. Именно этому механизму и будет посвящено дальнейшее повествование.

Нематические фазовые переходы и сверхпроводимость

Термин *нематический* первоначально использовали для описания одной из групп жидких кристаллов – неотъемлемой части практически любого современного дисплея. Жидкие кристаллы – это анизотропное, т.е. несимметричное по свойствам, состояние некоторых жидкостей, состоящих из длинных или плоских органических молекул. *Нема* ($\nu\eta\mu\alpha$, греч.) означает нить, поэтому нематическими жидкими кристаллами называли те из них, молекулы в которых имели свойство выстраиваться вдоль определенного направления. Примерно также ведут себя железные опилки под действием однородного магнитного поля, например, в центре электромагнитной катушки.

В случае с обычными, не жидкими, кристаллами термин *нематический* используют в несколько иных, но схожих значениях. Во-первых, так называют некоторые структурные фазовые переходы в кристалле, когда его симметрия понижается определенным образом. Например, возьмем одну из простейших структур – тетрагональную. Чтобы представить себе тетрагональный кристалл, нужно в узлы прямоугольного параллелепипеда со сторонами $a = b \neq c$ поместить атомы и бесконечно «размножить» по всем направлениям. А теперь вытяните структуру вдоль направлений a или b – получится прямоугольный параллелепипед со сторонами $a \neq b \neq c$, ее называют орторомбической. «Вытягивая» тетрагональную решетку кристалла, мы изменили его структуру, т.е. спровоцировали фазовый переход. В некоторых веществах такой переход может происходить спонтанно, и в случае, если первоначально симметричная решетка (где два из трех параметров решетки равны) словно бы сжимается или вытягивается вдоль какого-то направления (и равенство параметров нарушается) называется нематическим.

Но как эти переходы связаны со сверхпроводимостью? Дело в том, что подобные изменения происходят и с электронной подсистемой. Понижение симметрии с тетрагональной на орторомбическую приводит к изменению зонной структуры – распределению электронов по энергиям и скоростям (физики используют понятие импульс). В результате разные геометрические параметры электронной подсистемы (рис. 2, [6]) также становятся менее симметричными. Приводит ли это к сверхпроводимости? Само по себе, скорее всего, нет. Однако было замечено, что многие вещества, которые испытывают нематический структурный переход, при более низких температурах становятся сверхпроводящими. Это относится как к соединениям на основе железа, так и к ранее упоминаемым купратам.

В попытках разобраться, влияет ли перестройка кристаллической структуры на способность вещества стать сверхпроводником, была замечена еще одна особенность. Поскольку ионы железа (и в некоторых случаях меди) обладают ненулевым магнитным моментом (способностью определенным образом реагировать на внешнее магнитное поле), то на арену выходит еще и магнитная подсистема. Магнитные моменты могут взаимодействовать друг с другом, упорядочиваться, из-за чего многие материалы проявляют ферро-, антиферромагнитные и другие, более экзотические свойства. Обычно наступление магнитного порядка закрывает возможность соединению стать сверхпроводником. Что же происходит в случае железных сверхпроводников?

При комнатной температуре тепловые колебания ионов решетки (фононы) мешают упорядочению магнитных моментов, они движутся почти хаотично. Но при охлаждении колебания ионов ослабевают, а магнитные взаимодействия, наоборот, начинают усиливаться. В таких условиях магнитные моменты могут начать согласованно колебаться – эти колебания называют спиновыми флуктуациями. Магнитные моменты стремятся найти «выгодное» положение, но из-за симметрии кристаллической решетки (тетрагональная, то есть $a = b \neq c$) одного-единственного состояния с минимальной энергией нет. Чтобы понизить энергию, магнитные моменты, расположенные в квадратной решетке, начинают выстраиваться в цепи – возникает преимущественное их движение вокруг определенного направления. «Попытки» спинов выстроиться в цепи в конце концов начинают влиять на кристаллическую решетку, что может приводить к нематическому фазовому переходу.

Но в итоге магнитного упорядочения, «мешающего» сверхпроводимости, не происходит, поскольку цепочки не могут «закрепиться» в каком-то конкретном положении, так как такое состояние не является устойчивым. Спиновые флуктуации – это «младшие братья» магнонов (магнонами называют спиновые флуктуации в упорядоченных магнетиках). Как правило,

«попытки спинов» выстроиться в определенном направлении в конечном итоге приводят к магнитному фазовому переходу и вещество становится, например, антиферромагнетиком. Однако в некоторых материалах это оказывается затруднено колебаниями ионов кристаллической решетки. Именно такие материалы и являются кандидатами в сверхпроводники (рис. 3).

Несмотря на то, что была найдена очевидная взаимосвязь между спиновыми флуктуациями и нематическим и сверхпроводящим фазовыми переходами, это открытие оставило больше вопросов, чем ответов. Что является причиной, а что следствием – спиновые флуктуации приводят к нематической перестройке кристаллической структуры, или нематический переход усиливает спиновые флуктуации? Почему вещество не успевает стать магнитно-упорядоченным? Что именно – спиновые флуктуации или колебания решетки – способствуют в итоге возникновению сверхпроводимости?

В статье моих коллег [7] рассматривается случай, в котором, скорее всего, именно спиновые флуктуации способствуют как нематическому, так и сверхпроводящему фазовым переходам. В результате измерений различных физических свойств было замечено, что в сверхпроводящем селениде железа FeSe спиновые флуктуации усиливаются вблизи обоих фазовых переходов. Таким образом, опираясь на соответствующие теоретические работы, был сделан вывод об их главенствующей роли, определяющей физические свойства в данном соединении. Но в других веществах все может оказаться совершенно по-другому.

Именно огромное разнообразие способов, какими вещество проходит путь от обычного состояния к сверхпроводящему, не позволяет ученым создать единую теорию, которая описывала бы поведение всех открытых и еще не найденных сверхпроводников. Конечно, на фоне Великой теоремы Ферма загадка сверхпроводимости пока еще довольно молода. Но хотелось бы верить, что ее смогут решить гораздо раньше XXIII века.

Ссылки

1. Andrew Wiles. Modular elliptic curves and Fermat's Last Theorem / Annals of Mathematics, 142, pp. 443-551 (1995)
2. Нобелевская лекция А.А. Абрикосова, Стокгольм, 8 декабря 2003 года, опубликована в журнале «Успехи физических наук»
3. Доказать в эксперименте, что какая-то величина строго равна нулю, сложно. Поэтому в экспериментальной физике сверхпроводящим считается соединение, сопротивление которого невозможно отличить от нуля самым точным из существующих методов измерения.
4. Температуру, ниже которой проявляется сверхпроводимость, называют критической.
5. Не путать с железо-содержащими сверхпроводниками, которые были открыты около 40 лет назад. Fe-содержащие, в отличие от сверхпроводников на основе железа, легко описываются классической теорией БКШ. Yoichi Kamihara, Hidenori Hiramatsu, Masahiro Hirano, Ryuto Kawamura, Hiroshi Yanagi, Toshio Kamiya, and Hideo Hosono, Iron-Based Layered Superconductor: LaOFeP / J. Am. Chem. Soc, т. 128, № 31, p. pp. 10012–10013 (2006).
6. R.M. Fernandes et. al. What drives nematic order in iron-based superconductors?/ Nature Physics, 10 (2014).
7. Qisi Wang et. al Strong interplay between stripe spin fluctuations, nematicity and superconductivity in FeSe / Nature Materials, 15, 159–163 (2015).

Иллюстрации

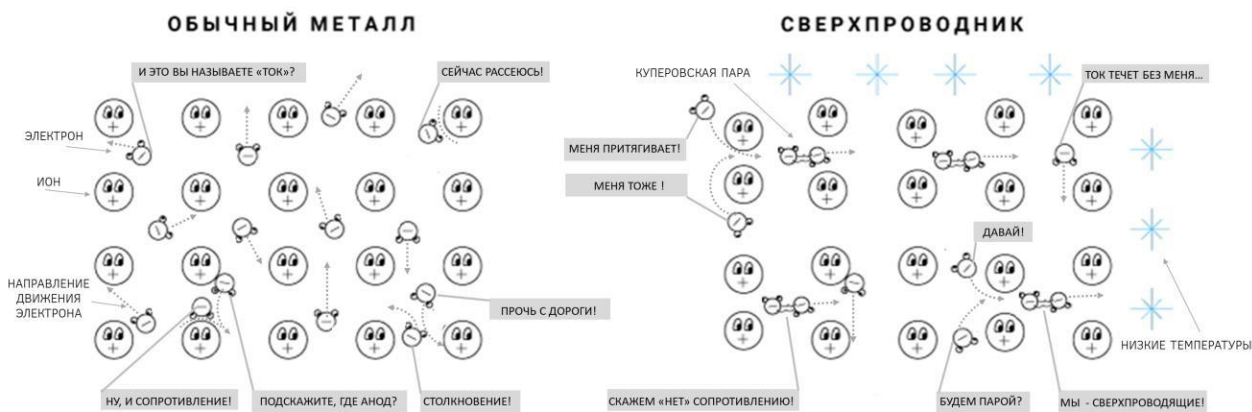


Рис.1. Иллюстрация электрон-фононного механизма сверхпроводимости. Автор – Козлякова Е.С.

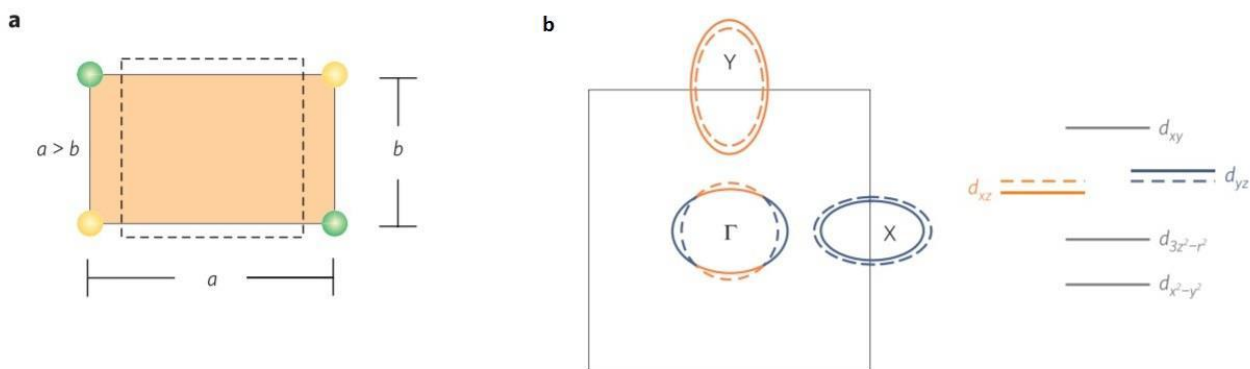


Рис.2 (а) Структурный нематический переход из тетрагональной симметрии (пунктиром обозначены стороны $a = b$) в орторомбическую (сплошными линиями); (b) электронный нематический переход (пунктиром обозначены поверхности Ферми и энергетические уровни до перехода, сплошными – в нематической фазе) [6].

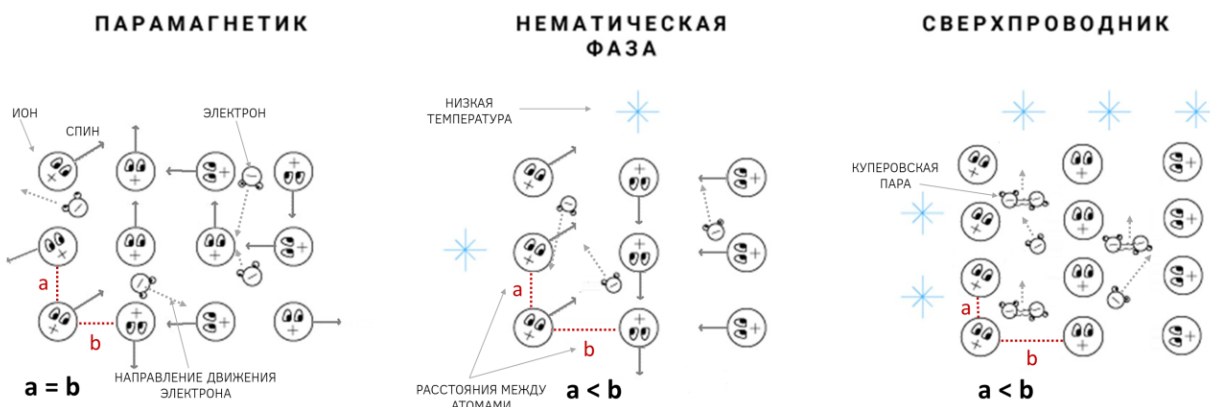


Рис.3. Иллюстрация возникновения сверхпроводимости в соединениях, испытывающих нематический фазовый переход. Автор – Козлякова Е.С.