

МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА СВЕРХПРОВОДЯЩИХ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ

Л. В. Шубников, В. И. Хоткевич, Ю. Д. Шепелев и Ю. Н. Рябинин

Содержание: 1. Методы измерений. — 2. Чистые металлы. Поликристаллы свинца. Монокристалл свинца. Монокристалл олова. Поликристалл ртути. — 3. Сверхпроводящие сплавы. Свинец — талий. Свинец — висмут. Свинец — индий. Ртуть — кадмий.

1. Методы измерений

Сверхпроводники обладают достаточно большим магнитным моментом, поэтому все измерения могут быть произведены баллистическим методом. Опыты производились с поликристаллическими и монокристаллическими стержнями диаметром около 5 мм и длиной от 50 до 80 мм. Во всех опытах ось образца точно совпадала с направлением магнитного поля. Для того чтобы гистерезисные явления, существующие в сверхпроводнике, не искажали наблюдения, кривая намагничивания снималась один раз, и образец затем поднимался из жидкого гелия и нагревался до температуры выше критической, где явление сверхпроводимости полностью отсутствует. Для измерений мы пользовались или криостатом, наполняемым жидким гелием из ликвифактора, или специальным прибором, работающим по методу, предложенному Симоном [1] (адиабатическое расширение). Мы пользовались двумя баллистическими методами.

Первый метод. Измерялась величина $\Delta B/\Delta H$, т. е. изменение индукции, вызванное внезапным изменением внешнего поля на небольшую величину. Поле изменялось небольшими скачками от 0 до полей H_k и обратно до полей выше $-H_k$. При суммировании полученных значений ΔB при изменении поля на ΔH получалась непрерывная кривая зависимости индукции B от внешнего поля H . Таким образом получался весь цикл намагничивания. На середину исследуемого стержня наматывалась катушечка 150—700 витков тонкой лакированной проволоки (толщина 0,05 мм). Эта катушка была соединена с баллистическим гальванометром Н&В (период колебания 7 сек.), который для усиления отбросов соединялся через моллевское термореле с моллевским гальванометром (период колебаний 0,2 сек.). Такое включение обеспечивало большую чувствительность измерения. При каждом измерении константа гальванометра измерялась с помощью нормального соленоида. При вычислении результатов измерения необходимо было принять в расчет небольшой просвет для магнитных силовых линий между стержнем и катушечкой, вызванной толщиной изоляции и самой проволоки. В наших опытах 98% площади катушечки было занято свинцовым стержнем. Понятно, этот метод дает верные результаты только в том случае, когда процессы в образце протекают при изменении поля значительно быстрее четверти периода колебания

гальванометра. В начале работы мы считали, что это условие имеет место как в сверхпроводнике, где возбужденные токи не затухают, так и в обычном проводнике, где затухание происходит очень быстро. Однако, уже первые измерения показали нам, что как процесс разрушения сверхпроводимости, так и в особенности процесс наступления сверхпроводимости в убывающих полях протекает медленно по сравнению с периодом колебания гальванометра, и поэтому этот метод измерения дает неверные результаты.

Второй метод. Измерялся магнитный момент сверхпроводящего образца в постоянном наперед заданном магнитном поле. Измерения производились баллистическим методом. Измерялся отброс баллистического гальванометра, который происходил при быстром удалении (или внесении) стержня далеко за пределы окружающей его катушки (высота поднятия 70—80 мм). При своих передвижениях образец всегда находился в поле одинаковой интенсивности. Катушечка, состоявшая из 800 витков тонкой лакированной проволоки, соединялась непосредственно с баллистическим гальванометром периодом колебания 14,4 сек. Применять усилитель в этом методе необходимости не было, так как, в отличие от первого метода, тут измерялось лишь изменение индукции через катушечку, которое вызывало достаточно большие отбросы гальванометра. Константа гальванометра измерялась с помощью нормального соленоида. Измерения магнитного момента производились при различных полях от 0 до полей выше H_c . Таким образом проходилась весь цикл намагничивания. Затем путем вычислений получалась кривая зависимости индукции B от внешнего поля H . При вычислении результатов необходимо было учесть влияние довольно широкой щели между стержнем и катушечкой а также и влияние формы образца. Эта поправка определялась экспериментально. Все публикуемые в настоящем сообщении измерения были произведены этим методом.

Магнитное поле создавалось соленоидом, на концах которого находились добавочные катушки [2], благодаря чему достигалось однородное поле на длине в 24 см. Соленоид охлаждался жидким воздухом, что давало возможность получать поля до 4500 гауссов при малых размерах соленоида.

2. Чистые металлы

Поликристалл свинца. Измерения были произведены над тем образцом, что и ранее [3] (Pb I 33). На рис. 1 дана зависимость индукции от поля H при 4,24 и 3,76° К. При увеличении

Таблица 1

$T^{\circ}K$	H_a	H_c
4,22	547	557
3,76	602	614
3,28	656	664

поля индукции остается равной нулю (с точностью до 0,2%) в большом интервале поля. При дальнейшем возрастании поля наблюдается небольшое возрастание индукции, переходящее затем в резкий скачок. Небольшое возрастание индукции перед резким скачком было нами замечено на всех сверхпроводниках и, надо думать, вызвано побочными причинами. За начало и конец разрушения сверхпроводимости мы берем поля H_a и H_c , которые находим из пересечения вертикальной части кривой с осью абсцисс и прямой $\mu = 1$. Таблица 1 дает значения H_a и H_c при различных температурах.

В полях выше H_c проницаемость μ всегда точно (до 0,2%) равна единице. При обратном уменьшении поля наблюдается резкий скачок при том же критическом поле, однако индукция не уменьшается до нуля. 1) В полях, обозначенных черточками.

1) На всех рисунках, за исключением рис. 1б, точки, измеренные в убывающих полях, обозначены черточками.

кристалле нами был найден сильный гистерезис и большой остаточный магнитный момент при поле, равном нулю.

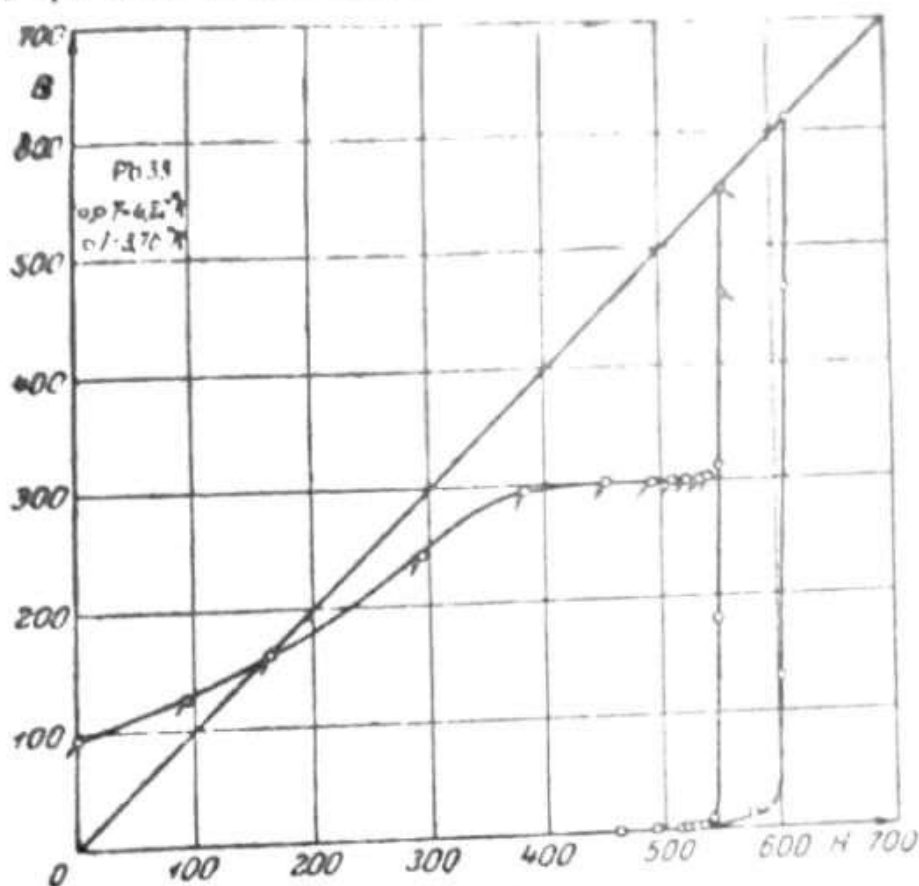


Рис. 1.

Монокристалл свинца (Pb II 34). Образец был изготовлен из свинца Kalilbaum zur Analyse. Его размеры были: длина 81 мм и диаметр 85 мм. Однокристалльность проверялась по травлению поверхности уксусной кислотой. На рис. 2

приведены результаты измерения при 4,2° К. Из сравнения рис. 1 и 2 следует, что процесс разрушения сверхпроводимости в поликристалле и монокристалле одинаков. Резкое возрастание индукции начинается довольно точно при том же кристаллическом поле H_c и у поликристалла. Необходимо отметить, что на рисунках и в таблицах даны поля соленоида, на самом деле истинное поле у поверхности сверхпроводника, благодаря его сильной полярности, несколько отличается. Оно равно

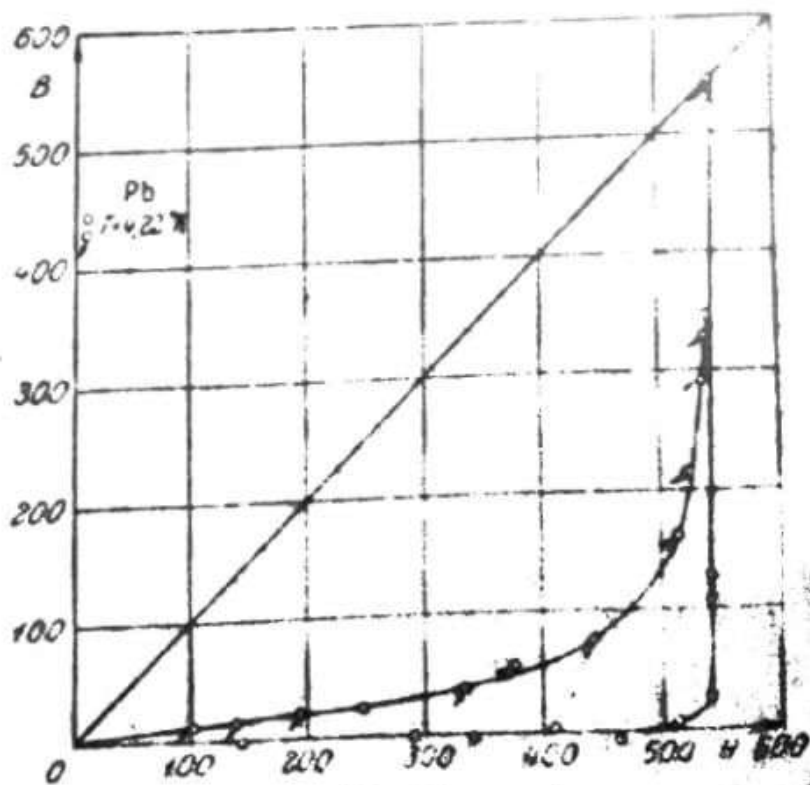


Рис. 2.

$$H = H' - N \frac{B - H}{\mu_0}$$

где H — поле соленоида, а N — фактор размагничивания. Поле в различных местах стержня не однородно, однако для стержней с большим отношением длины к диаметру неоднородность не столь велика, и можно довольно точно определить намагничивающее поле по формуле для оvoida. Для нашего монокристалла фактор N был около 0,12. Произведя подсчет, мы нашли, что истинное поле в момент начала разрушения сверхпроводимости на несколько гаусс больше поля соленоида; понятно, в момент окончания разрушения сверхпроводимости истинное поле равно полю соленоида. В табл. 2 приведены результаты измерения критического поля при различных температурах,

Таблица 2

$T^{\circ}K$	H_a	H_e	$H_{a\text{ согт}}$
4,22	551	558	558
3,76	606	613	613
3,31	654	660	662
2,65	711	720	720
2,49	724	733	733
2,41	730	788	733

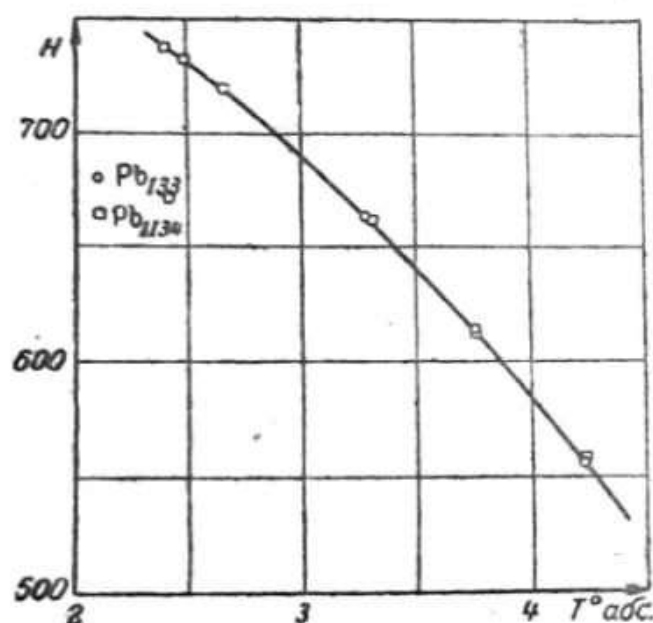


Рис. 3.

причем H_a обозначает поле соленоида, при котором начался процесс. $H_{a\text{ согт}}$ — истинное поле в этот момент и H_e — поле, при котором сверхпроводник целиком переходит в нормальное состояние.

Из табл. 2 следует, что разрушение сверхпроводимости происходит в очень узком интервале полей. Точность наших измерений позволяет утверждать, что переход из сверхпроводящего состояния в нормальное происходит в интервале полей не более 1—2 гаусса. Понятно, более точно этот интервал может быть определен лишь измерениями на образцах такой формы, при которой поле всюду остается равномерным. Возможно, что и в этих идеальных условиях опыта переход будет происходить не при постоянном поле, а в некотором интервале полей. На рис. 3 дана зависимость H_c от температуры для моно- и поликристалла, причем в обоих случаях отложены поля H_e , так как они не зависят от формы образца. Точки для моно- и поликристалла ложатся хорошо на одну и ту же кривую.

Обратный процесс наступления сверхпроводимости при переходе от высоких полей к полям ниже H_c найдены различными в моно- и поликристалле. Оказалось, что при этом переходе индукция в кристалле медленно следует за изменением внешнего поля, и процесс сильно зависит от времени. Одно из таких измерений приведено на рис. 4, где по оси абсцисс отложено время

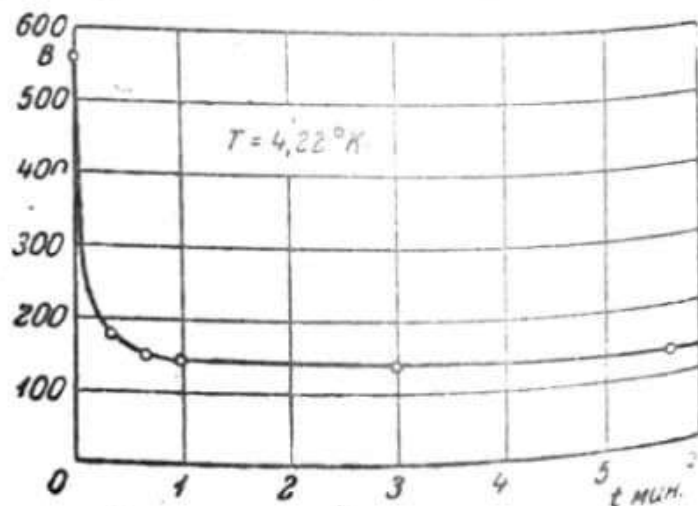


Рис. 4.

в минутах, а по оси ординат — индукция. Образец находился при $T = 4,22^{\circ}\text{K}$ в поле выше H_c и затем поле было внезапно снижено до 511,3 гаусс, т. е. значительно ниже критического. Начиная с этого момента, наблюдалась зависимость индукции от времени. Как видно из рисунка, индукция вначале убывает быстро, затем более медленно приближается к пределу. После получасового ожидания уменьшения индукции со временем уже почти не наблюдалось. Производя измерения в убывающих полях, мы смогли установить, что резкое уменьшение индукции начинается при тех же полях, при которых перед этим происходило разрушение сверхпроводимости (рис. 2). Зависимость от времени различна в различных областях. Так, при переходе от полей выше критического к полям лишь на немного ниже критического мы наблюдаем чрезвычайно медленное уменьшение индукции; наоборот, при полном выключении поля до нуля процесс протекает чрезвычайно быстро. В этом случае наблюдается остаточное намагничение, которое в различных опытах составляет от 0 до 2% от максимального значения B в переходной области.

На рис. 2 мы привели кривую зависимости B от H в убывающих полях через точки с наименьшими наблюдаемыми нами значениями индукции.

Нас интересовал вопрос, сколь непрерывен переход из менее устойчивого состояния в более устойчивое, а также переход из сверхпроводящего состояния в обычное. Известно, что в ферромагнитных веществах на кривой намагничения наблюдается скачкообразное изменение индукции, связанное с быстрым перекидыванием намагничения в отдельных небольших областях кристалла.

Это явление впервые было обнаружено Баркгаузенем с помощью телефона и усилителя. Мы воспользовались подобной же аппаратурой. На свинцовый стержень наматывалось около 2500 витков тонкой лакированной проволоки, и концы катушечки присоединялись через трехламповый усилитель низкой частоты к телефону. Образец находился в аппарате с жидким гелием, и путем передвижения соленоида поле могло постепенно усиливаться от 0 до полей выше H_c или уменьшаться. Предварительно аппаратура была проведена со стержнем тех размеров, отлитым из никеля. При изменении магнитного поля в телефоне хорошо были слышны щорохи и отдельные щелчки. Опыты с моно- и поликристаллом свинца, произведенные при различных температурах (температура понижалась до 2°K для того, чтобы увеличить H_c) при различных скоростях увеличения и уменьшения поля не дали каких-либо заметных признаков движения мембраны телефона. Не исключена возможность того, что области, в которых происходит внезапное изменение индукции в сверхпроводнике, малы, и явление не может быть замечено с подобной аппаратурой.

Монокристалл олова. (SnI35) был изготовлен из олова „Kahlbaum zug Analyse“. Его размеры были: длина 72 мм и средний диаметр 5,79 мм (сечение образца было слегка эллиптическое). Однокристалльность проверялась по травлению поверхности соляной кислотой. На рис. 5 приведены результаты измерений $2,40^{\circ}\text{K}$.

Измерения показали, что зависимость магнитной индукции от поля в кристаллах олова такова же, как и в кристаллах свинца. Подобные кривые нами были получены при других температурах. На рис. 6 дана зависимость H_c от температуры. Кривая хорошо совпадает с лейденской кривой для критического поля „threshold value field“, при котором у сверхпроводника появляется электрическое сопротивление¹⁾.

¹⁾ Кляй, Мендельсон и Мур [4] нашли, что интервал полей для разрушения сверхпроводимости в олове составляет 10—20% от „threshold value field“, причем всегда лежит выше последнего. Это расхождение следует приписать несовершенству опыта этих авторов или, сильному загрязнению металла.

Интересно отметить, что при всех температурах, даже при температурах, лежащих очень близко к критической T_c , зависимость индукции от поля

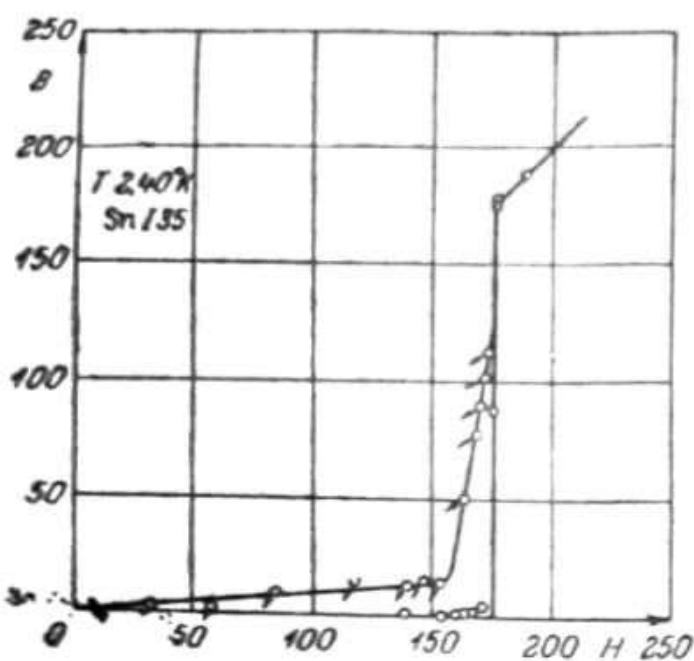


Рис. 5.

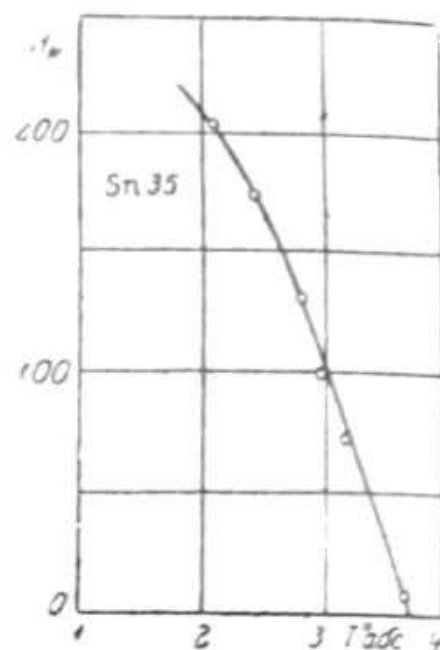


Рис. 6.

остается подобной; при температурах немного выше T_c проницаемость равна единице, и в пределах чувствительности баллистического метода магнитные аномалии обнаружены не были.

Поликристалл ртути. Стеклообразные цилиндрические трубочки наполнялись ртутью и медленно равномерно охлаждались. Медленное охлаждение должно вызвать крупно-кристаллическое строение образцов. Образцы не были свободны от внутренних натяжений; в нескольких случаях замораживание

ртути влекло за собой разрыв тонкостенного стекла. Измерения

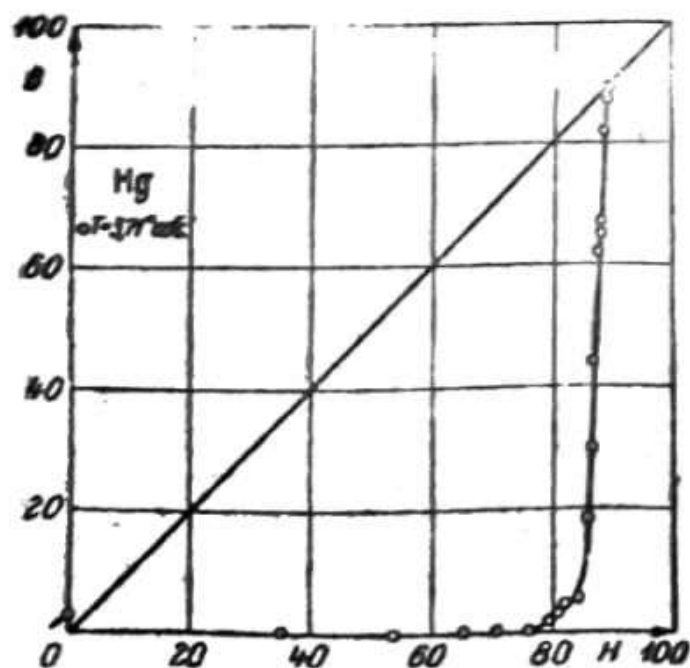


Рис. 7.

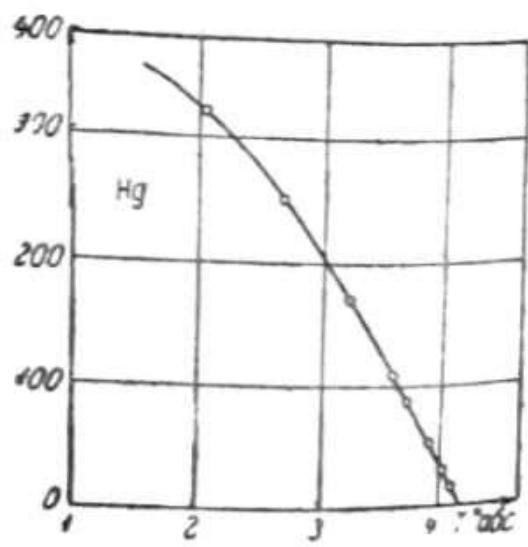


Рис. 8.

были произведены с двумя сортами ртути: Hg I изготовлен из обычной лабораторной ртути, подвергнутой очистке и шестикратной дистилляции в вакууме. Диаметр стержня 6,0 мм и длина 65 мм. Ртуть Hg II была изготовлена из той же ртути, но была трижды дистиллирована.

На рис 7 приведены измерения с Hg I при температуре 3,71° К. Измерения при других температурах дают аналогичную зависимость индукции от

поля. Рис. 8 дает зависимость критического поля от температуры. Наша кривая хорошо совпадает с лейденской кривой „threshold value field“. Измерения с Hg II дают в увеличивающихся полях ту же зависимость, что и Hg I; в уменьшающихся полях наблюдается большой гистерезис, что очевидно следует приписать меньшей чистоте ртути Hg II. Для обоих образцов ртути наблюдается разница между H_e и H_a , существенно большая, чем изменение поля у поверхности сверхпроводника. Вызвано ли это поликристалличностью и натяжением внутри металла, или это является свойством ртути, в настоящее время мы сказать не можем. Для ртути также, как и для олова, при температурах немного выше T_k магнитные аномалии обнаружены не были.

Интересно отметить, что Hg I дает по сравнению с другими сверхпроводниками очень малую петлю гистерезиса, что очевидно в первую очередь следует приписать большой чистоте ртути.

3. Сверхпроводящие сплавы

Измерение магнитных свойств сверхпроводящих сплавов представляет большой интерес, так как в них сверхпроводимость разрушается, в отличие от чистых металлов, лишь в очень сильных магнитных полях. Если бы зависимость индукции от поля в сплавах была такова же, как и чистых металлов, т. е. оставалась равной нулю до некоторого критического поля H_k , то следовало ожидать громадного магнетокалорического эффекта, который давал бы скачок теплоемкости в точке T_k , в десятки раз превышающий нормальную теплоемкость. Произведенные нами измерения теплоемкости [5] со сплавом, состоящим из 65% свинца и 35% висмута, показывают, что подобные аномалии теплоемкости в сверхпроводящих сплавах отсутствуют. Несколько ранее Мендельсоном [4] было опубликовано указание на отсутствие заметных аномалий теплоемкости в сплаве $PbTi_2$ и недавно результаты измерений подтверждают то же самое [6]. Так как скачок теплоемкости в сплавах мал, то следует, что магнитное поле в сплавы проникает. Де-Гааз и Казимир Джонкер [7] впервые нашли, что для сплавов $PbTi_2$ и Bi_5Ti_8 существует критическое магнитное поле, которое проникает в сплав, но не разрушает сверхпроводимости, почему оно значительно ниже критического магнитного поля, при котором сплав приобретает омическое сопротивление.

Одновременно нами было произведено полное исследование зависимости индукции от поля для сплавов $PbTi_2$ и $PbBi$, опубликованное несколько позже [8]. Мы нашли, что до определенного критического значения поля H_k проницаемость остается равной нулю, затем при повышении поля проницаемость постепенно увеличивается и достигает единицы при поле H_{k_2} . Часть этих результатов была подтверждена в более поздней работе Мендельсона и Мура [9].

Представляло интерес расширить эти измерения, продолжив их на других сплавах, и исследовать явление в зависимости от состава сплава. Мы произвели исследование на сплавах свинец — таллий, свинец — висмут, свинец — индий и ртуть — кадмий. В сплавах свинец — таллий было произведено систематическое изучение магнитных свойств от состава сплава. Для измерения мы пользовались той же аппаратурой, на которой были исследованы магнитные свойства чистых металлов.

Свинец — таллий. В настоящее время имеется довольно обширное металлографическое и рентгенографическое исследование этого сплава, однако достоверных сведений о диаграмме состояния мы до сих пор не имеем главным образом потому, что рентгеновский анализ не может дать точных сведений, так как свинец и таллий одинаково рассеивают рентгеновые лучи. Диа-

грамма плавления, полученная Курнаковым и Пушиным [10], находится в противоречии с измерениями параметра решетки различного состава, произведенными Оландером [11]. Можно с несомненностью утверждать, что в сплавах с содержанием таллия больше 55% мы имеем дело с упорядоченным твердым раствором. Образуется ли упорядоченная фаза из расплава (следовательно диаграмма плавления неверна), как то предполагает Еникке [12], или происходит переход в упорядоченную фазу при более низких температурах, в настоящее время сказать трудно. Как бы то ни было, можно с уверенностью утверждать, что до 50% Тl мы имеем дело с твердым раствором. Мы произвели систематическое исследование магнитных свойств этих твердых растворов и кроме того исследовали сплав состава $PbTi_2$, так как сверхпроводящие свойства этого сплава в настоящее время наиболее хорошо изучены.

Измерения производились на монокристаллических образцах. При изготовлении сплава и в процессе кристаллизации металл всегда находится в атмосфере водорода. Изготовленные образцы подвергались 100-часовому отжигу при 20—40° С, ниже температуры плавления. Однокристалльность проверялась по отражению света от мелких плоскостей, образовавшихся на поверхности стержня, а для образцов с 15 и 30% Тl также в рентгеновых лучах.

На рис. 9 дана зависимость между индукцией B и магнитным полем H для сплава состава $PbTi_2$ при температуре 2,11° К. Измерения указывают на следующие главные особенности сверхпроводящего сплава.

1. До определенного критического поля H_{k1} , которое зависит от температуры, B остается почти равным нулю. В этой области поведение сплава и чистого металла одинаково.

2. В интервале полей от H_{k1} до H_{k2} индукция возрастает с полем, постепенно приближаясь к значению, характерному для несверхпроводящего металла. Электрические измерения, произведенные с проволочкой из той же самой плавки, показали, что разность потенциалов остается равной нулю до полей, близких к H_{k2} . Не доходя несколько до этой силы поля, мы наблюдаем измеримую разность потенциалов, которая растет с полем и при поле

H_{k2} принимает нормальное положение, характерное для несверхпроводников. Было observed также, что индукция в этом интервале зависит от времени лишь очень слабо, приближаясь к вполне определенному пределу, что означает, что возбужденные на поверхности металла токи не загухают со временем.

3. При уменьшении магнитного поля наблюдается слабый гистерезис в интервале полей $H_{k2} - H_{k1}$, заметно усиливающийся при приближении к полю H_{k1} . При поле, равном нулю, наблюдается остаточное намагничение, которое не зависит от времени.

Критическая температура T_k , при которой начинается сверхпроводимость, была определена путем измерения электропроводности и магнитных свойств; оба метода дали один и тот же результат $T_k = 3,75^\circ$ К. При всех температурах ниже T_k соотношение между B и H остается подобным. При температурах выше T_k магнитная проницаемость равна единице, что означает, что в сплаве отсутствовали зерна свободного свинца.

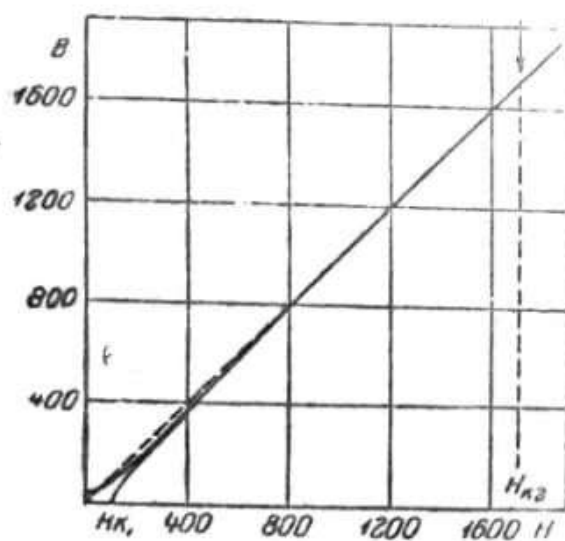


Рис. 9.

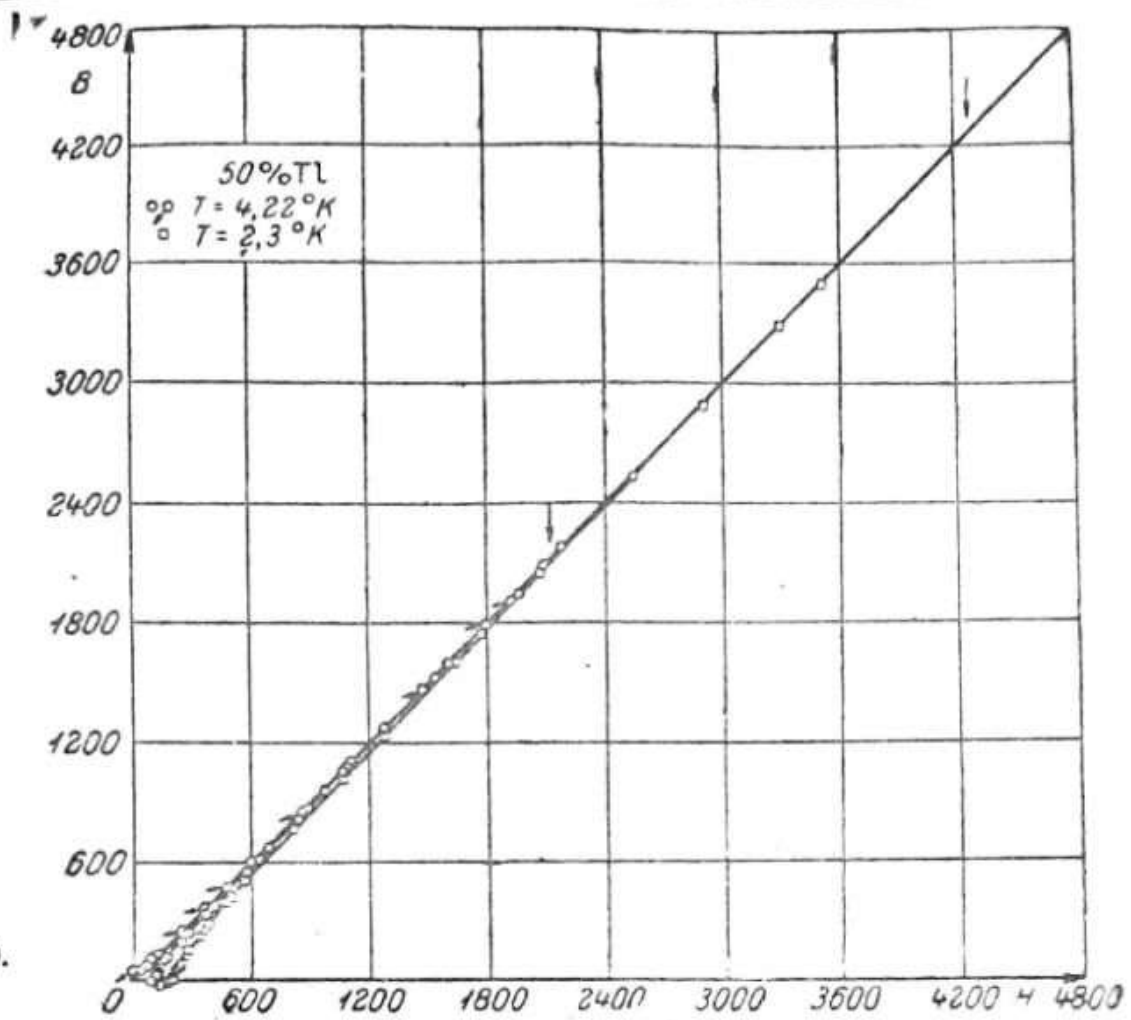


Рис. 10.

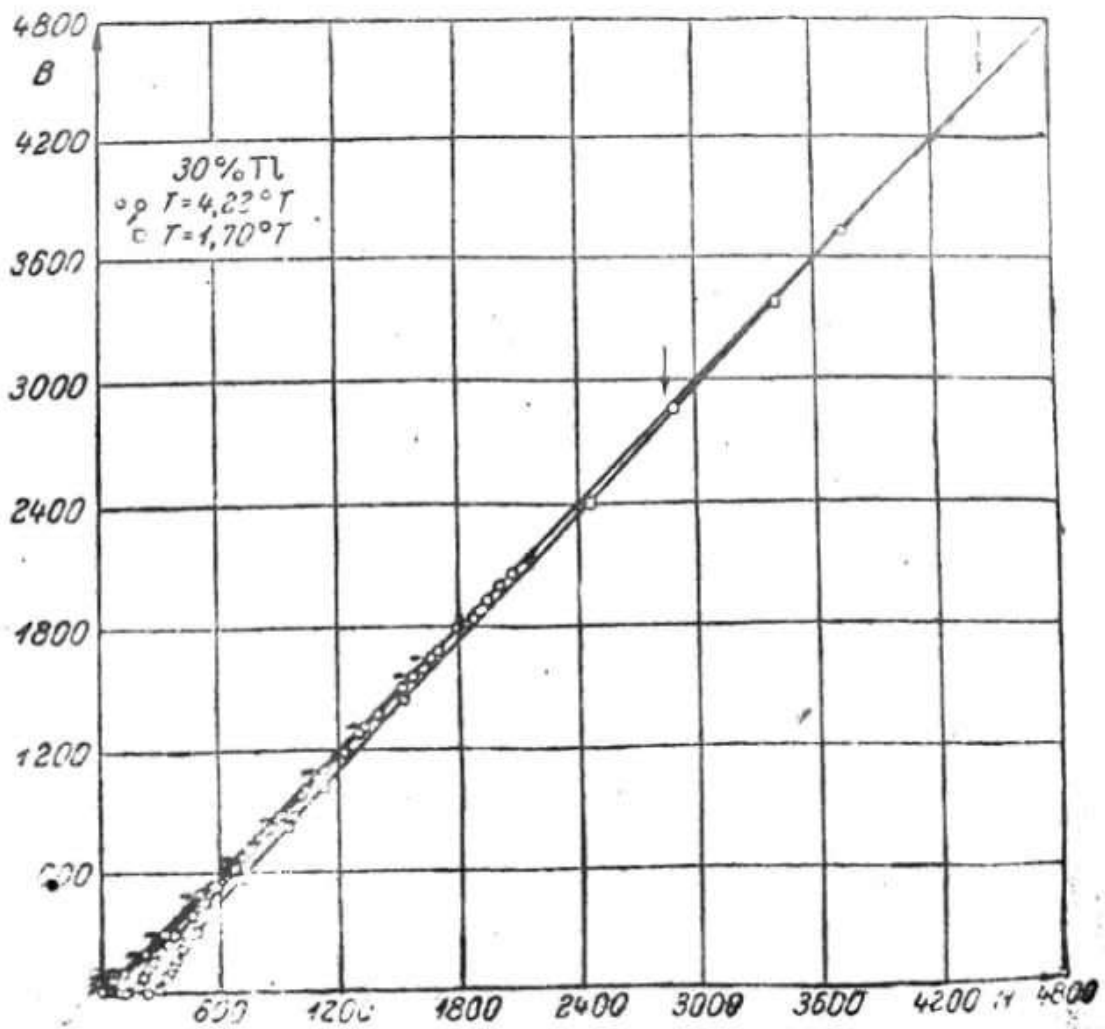


Рис. 11.

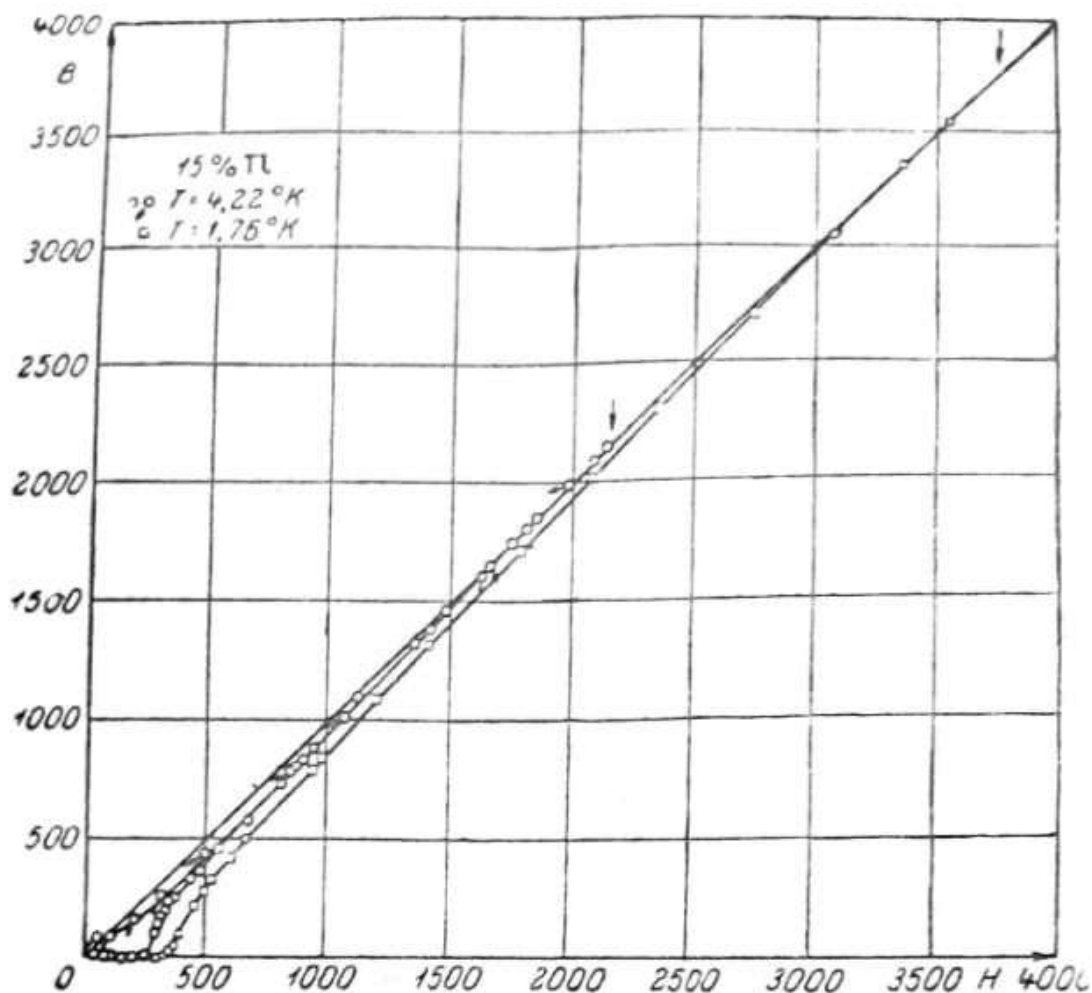


Рис. 12.

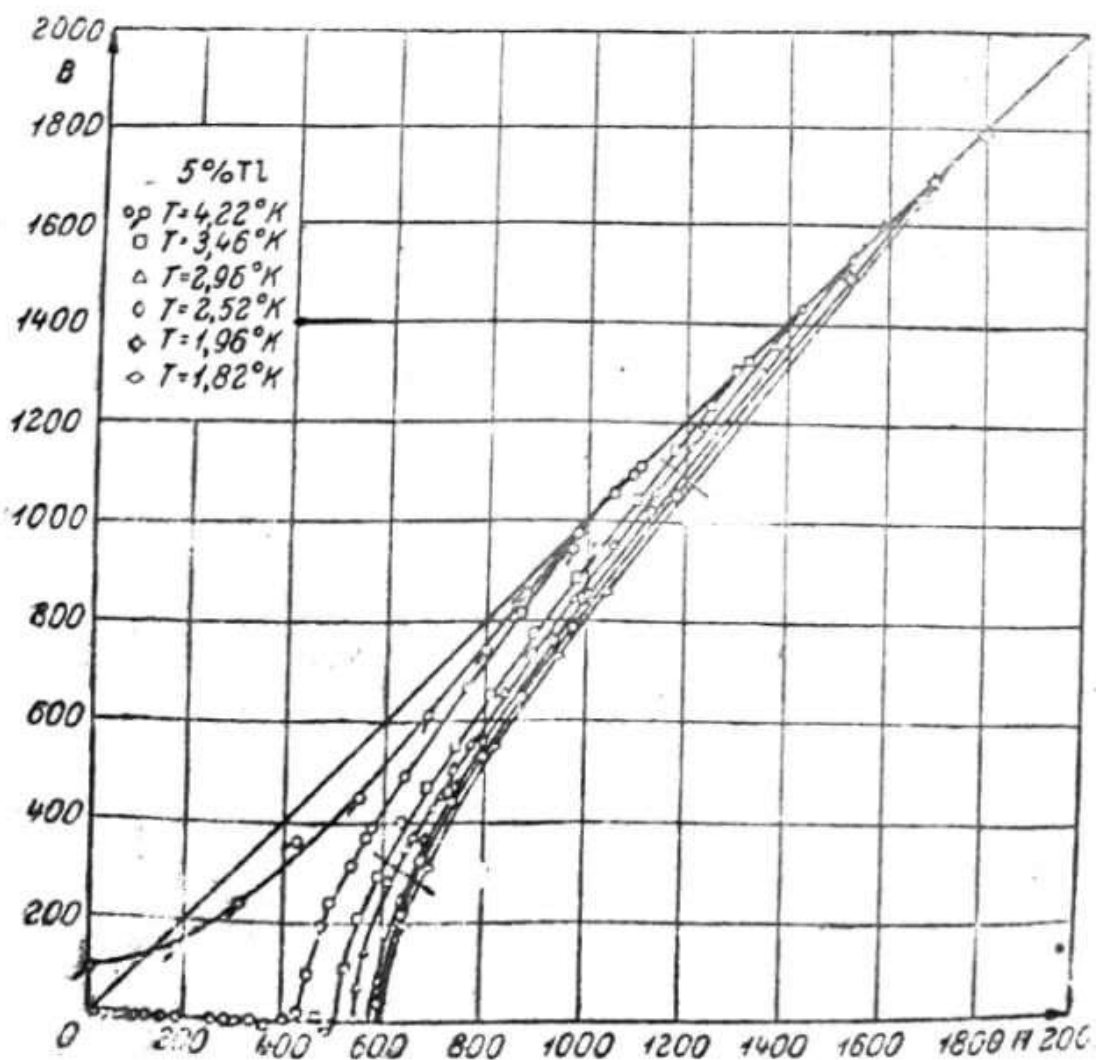


Рис. 13.

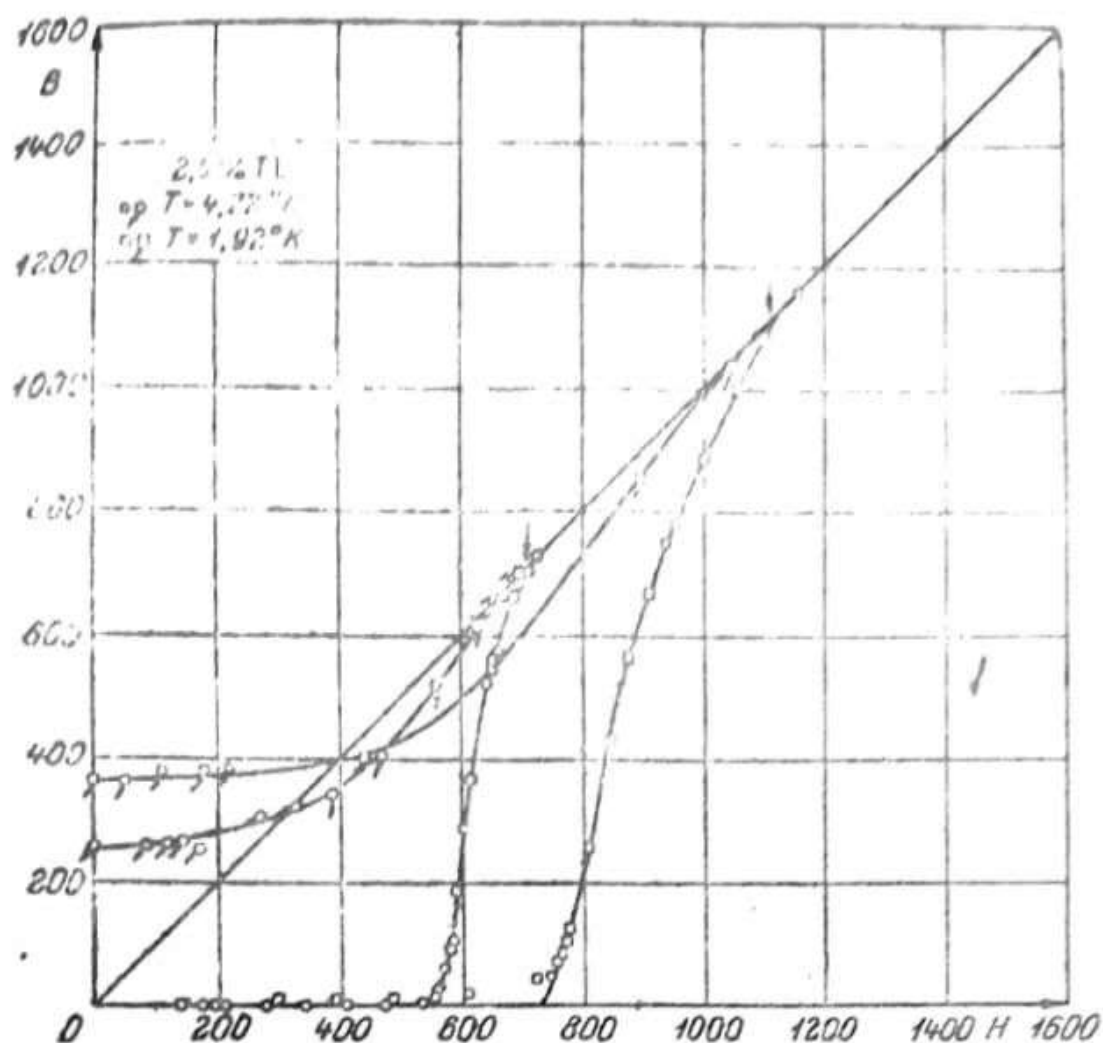


Рис. 14.

На рис. 10, 11, 12, 13, 14, 15 дана зависимость индукции от поля для сплавов с 50, 30, 15, 5, 2,5 и 0,8% весовых процентов таллия. Главные особенности, наблюдаемые нами для сплава $PbTl_2$, являются также характерными и для сплавов других составов. Интересно отметить, что уже сравнительно небольшие примеси таллия в количестве 2,5 и 5% дают зависимость индукции от поля, характерную для сплава. Так, в кристалле с 2,5% таллия при 1,92°K разрушение сверхпроводимости происходит в интервале полей 734 — 1110 гаусс; при этом H_k лишь весьма немного отличается от значений для чистого свинца, становясь несколько меньше последних при понижении температуры. Очевидно влияние примесей сказывается лишь с некоторой границы, так как сплав с 0,8% Tl ведет себя в магнитном поле как чистый свинец. Так как столь малые примеси могли быть вытеснены при кристаллизации из металла на поверхность, то мы исследовали состав сплава химическим анализом в трех местах: на конце стержня, с которого начался рост кристалла, в середине и на другом конце стержня, где кристаллизация была

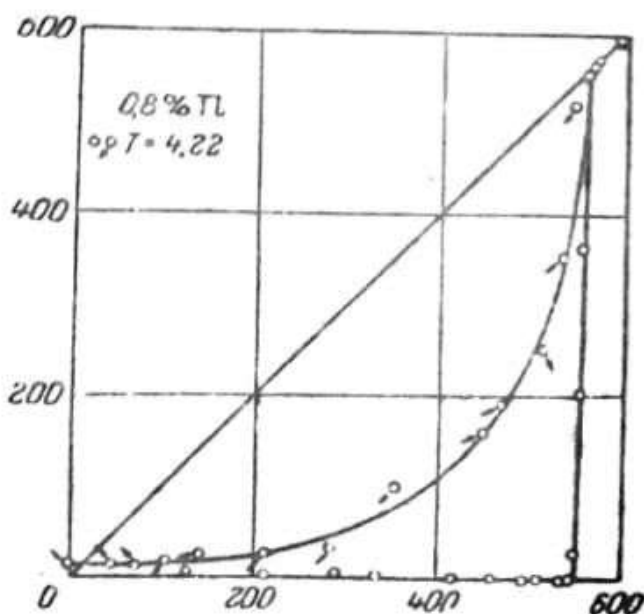


Рис. 15.

закончена. Анализ дал соответственно 0,84, 0,78 и 0,80% таллия, т. е. довольно равномерно распределение таллия в образце. На рис. 16 дана зависимость критических полей H_{k1} и H_{k2} от температуры для всех сплавов Рb—Тl; для сравнения там же дана зависимость чистого свинца из наших наблюдений.

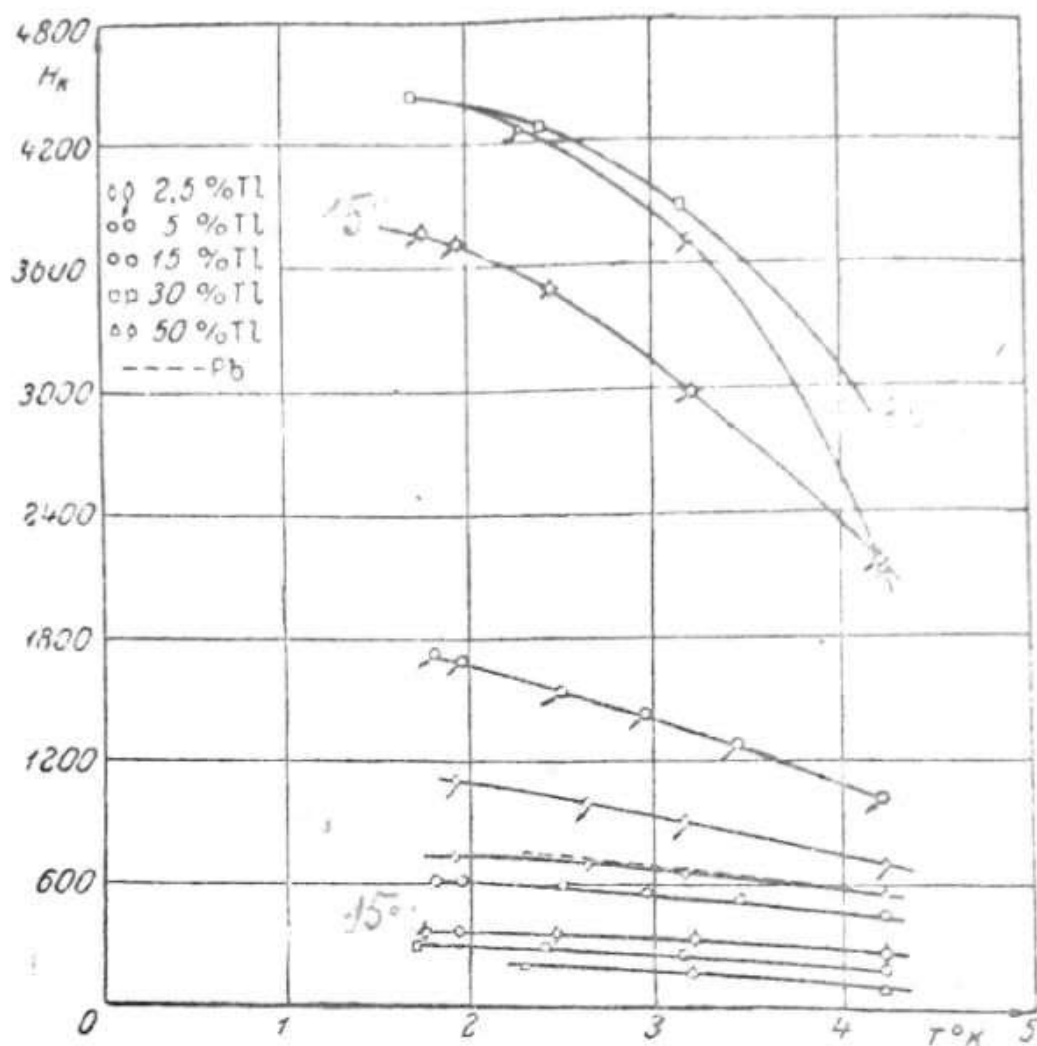


Рис. 16.

Свинец—висмут. Рентгенографическое исследование структуры сплавов различного состава было произведено Соломоном и Джонсом [1]. Они нашли, что до 20% висмута имеется твердый раствор со структурой куба с центрированными гранями, от 25 до 33% Вi существует новая фаза с плотной гексагональной упаковкой и выше 33% сплав состоит из кристаллов двух сортов с гексагональной плотной упаковкой и ромбоэдрическими кристаллов с центрированными гранями. Рентгенографическое исследование находится в противоречии с известными в настоящее время диаграммами плавления. Так как эта система в настоящее время изучена недостаточно полно, то мы ограничили наши исследования магнитных свойств лишь сплавом с 35% Вi, на котором мы ранее произвели измерение теплоемкости при гелиевых температурах, и который замечателен тем, что электрическое сопротивление появляется в нем лишь в громадных полях. Так, на основании лейденских данных сверхпроводимость разрушается при 1,88° К лишь полем в 27 000 гаусс. Измерения зависимости индукции от силы поля до 20 гаусс показали, что этот сплав ведет себя совершенно аналогично сплаву Рb—Тl. Мы не приводим результатов измерений, так как с имеющимся у нас соленоидом мы не смогли получить полей, достаточных для полного разрушения сверхпроводимости.

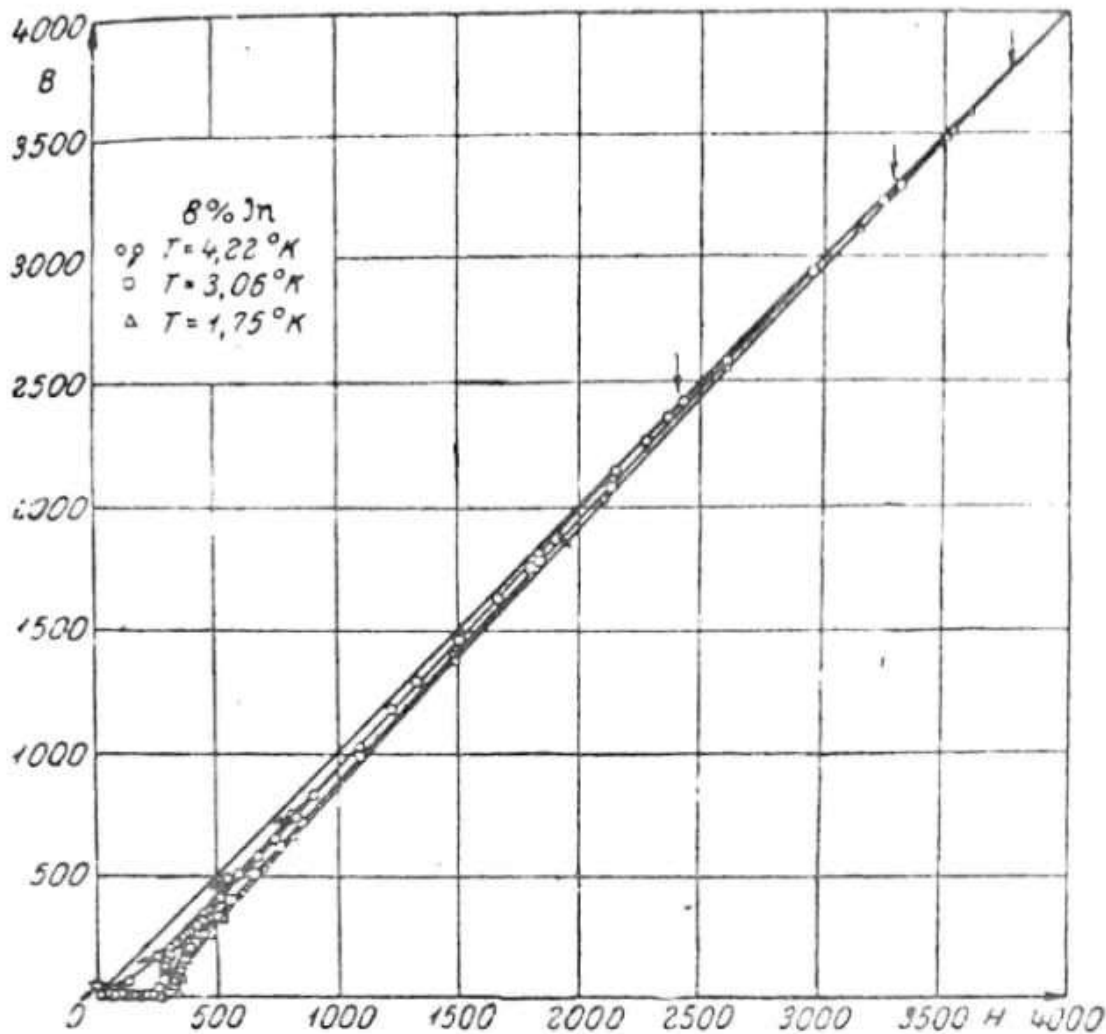


Рис. 17.

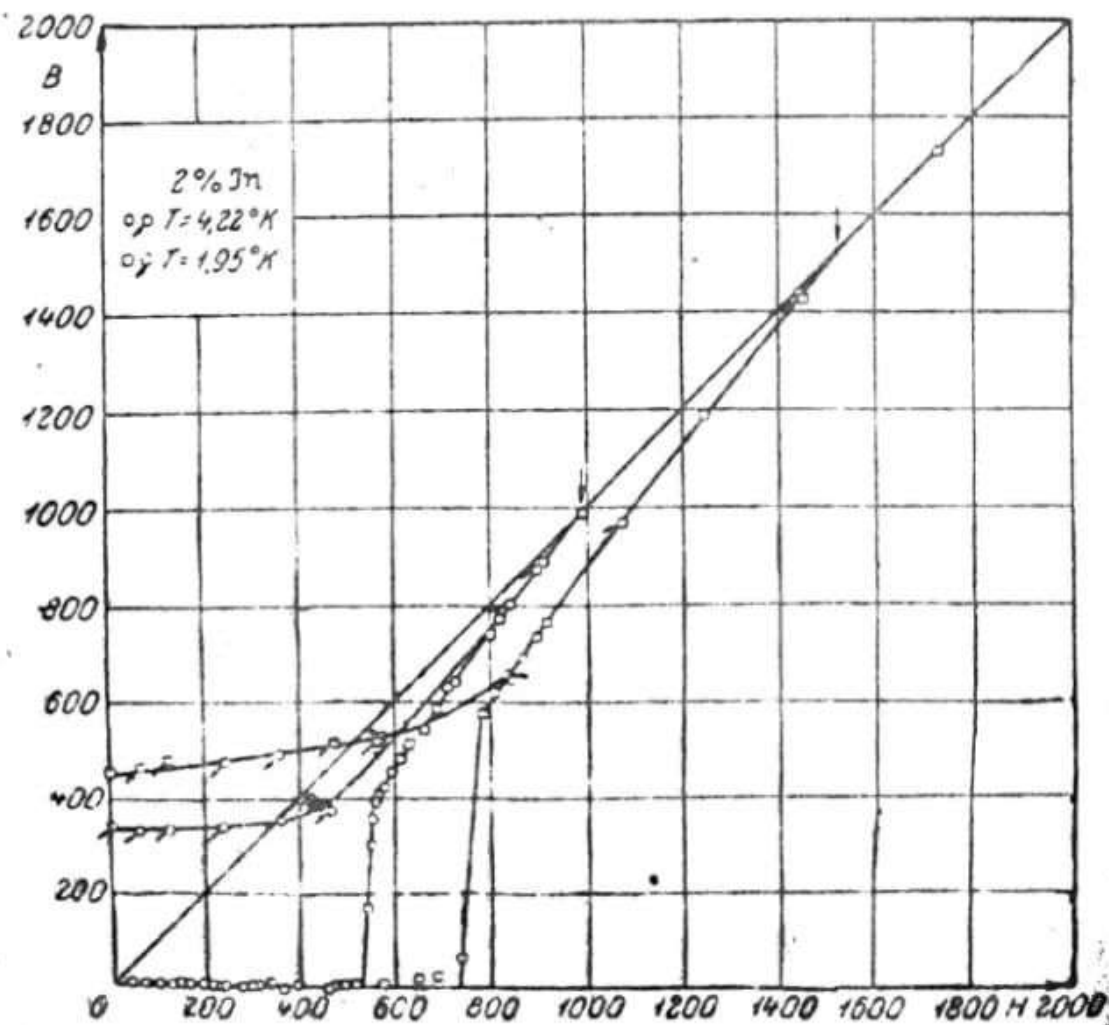


Рис. 18

Свинец—индий. Согласно диаграмме плавления, определенной Курнаковым и Пушиным [14], Pb—In образует непрерывный ряд твердых растворов; достоверность этой диаграммы весьма сомнительна. Мы произвели измерения с двумя сплавами с количеством индия в 2 и 8% весовых.

Измерения производились на монокристаллических образцах, изготовленных из свинца „Kahlbaum zur Analyse“ и индия, чистота которого нам неизвестна. Однокристаллическость проверялась по отражению света от мелких кристаллических плоскостей (пузырьки) на поверхность стержня. По изготовлении образцы были подвергнуты 100-часовому отжигу при температуре 250—270° С.

Эти сплавы (рис. 17, 18) дают зависимость индукции от поля, весьма похожую на наблюдаемую у сплава Pb—Ti. Измерения с 2% индия указывают на чрезвычайно большую роль сравнительно небольших примесей. Так, в этом сплаве при 1,95° К $H_k = 735$ гаусс, т. е. весьма мало отличается от значений для чистого свинца, тогда как H_k достигает значений 1540 гаусс

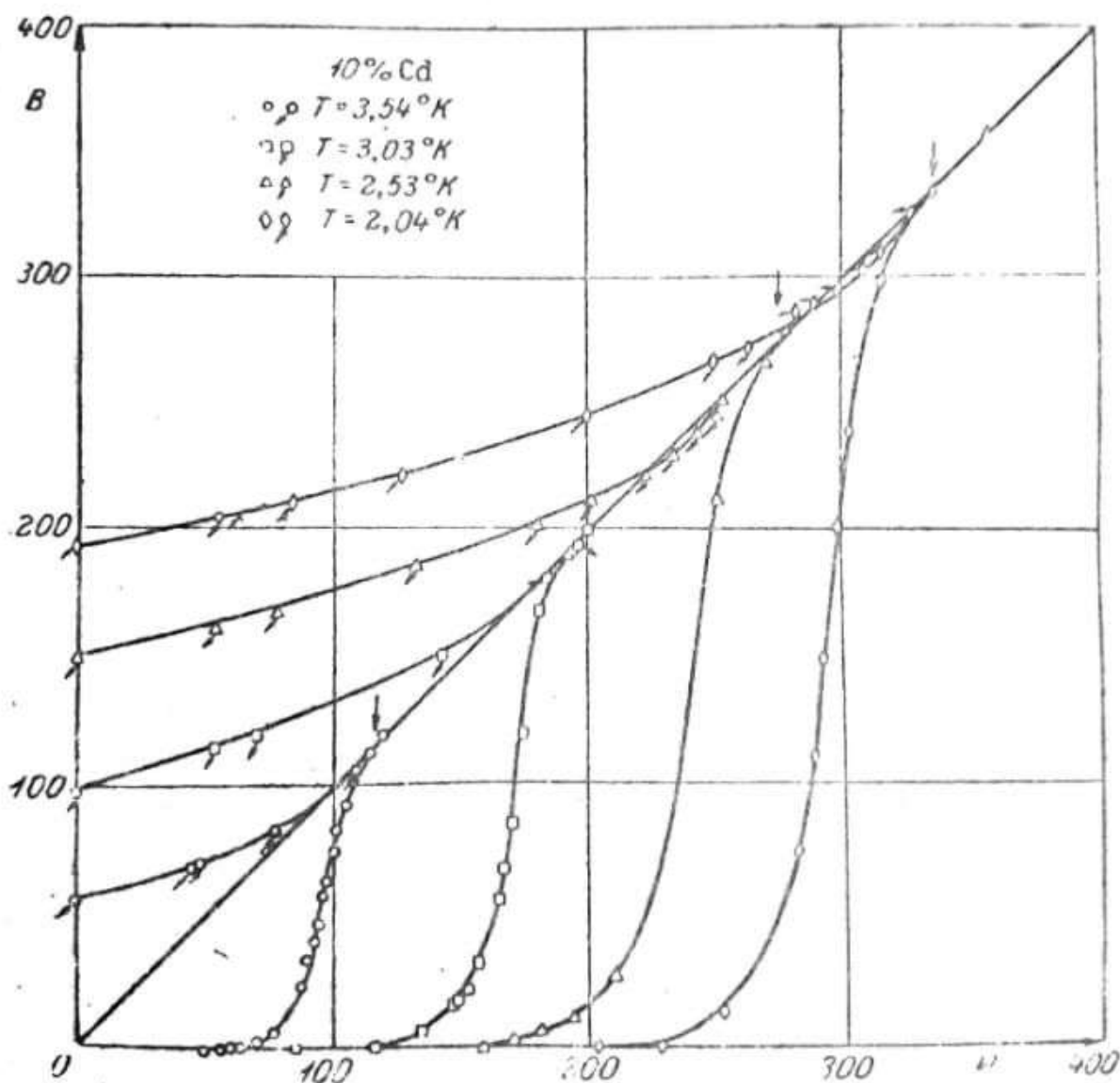


Рис. 19.

Ртуть—кадмий. Диаграмма плавления определена Бриилем [15] и Мелем и Барнеттом [16]. С результатами исследований последних авторов мы, к сожалению, не могли познакомиться. Брииль указывает, что до 51% кадмия имеется твердого раствора. Мы привели исследование сплавов с 5 и 10% кадмия. Жидкая амальгама наполнялась в тонкостенные стеклянные трубочки, размер которых был приблизительно равен обычному размеру стержней.

Образцы быстро охлаждались до температур жидкого гелия, таким образом измерения производились на поликристаллических не отожженных образцах. Увеличение концентрации примеси в этом (рис. 19, 20) сплаве так же, как и в других сплавах, ведет к увеличению интервала полей $H_{k_1} - H_{k_2}$; ол-

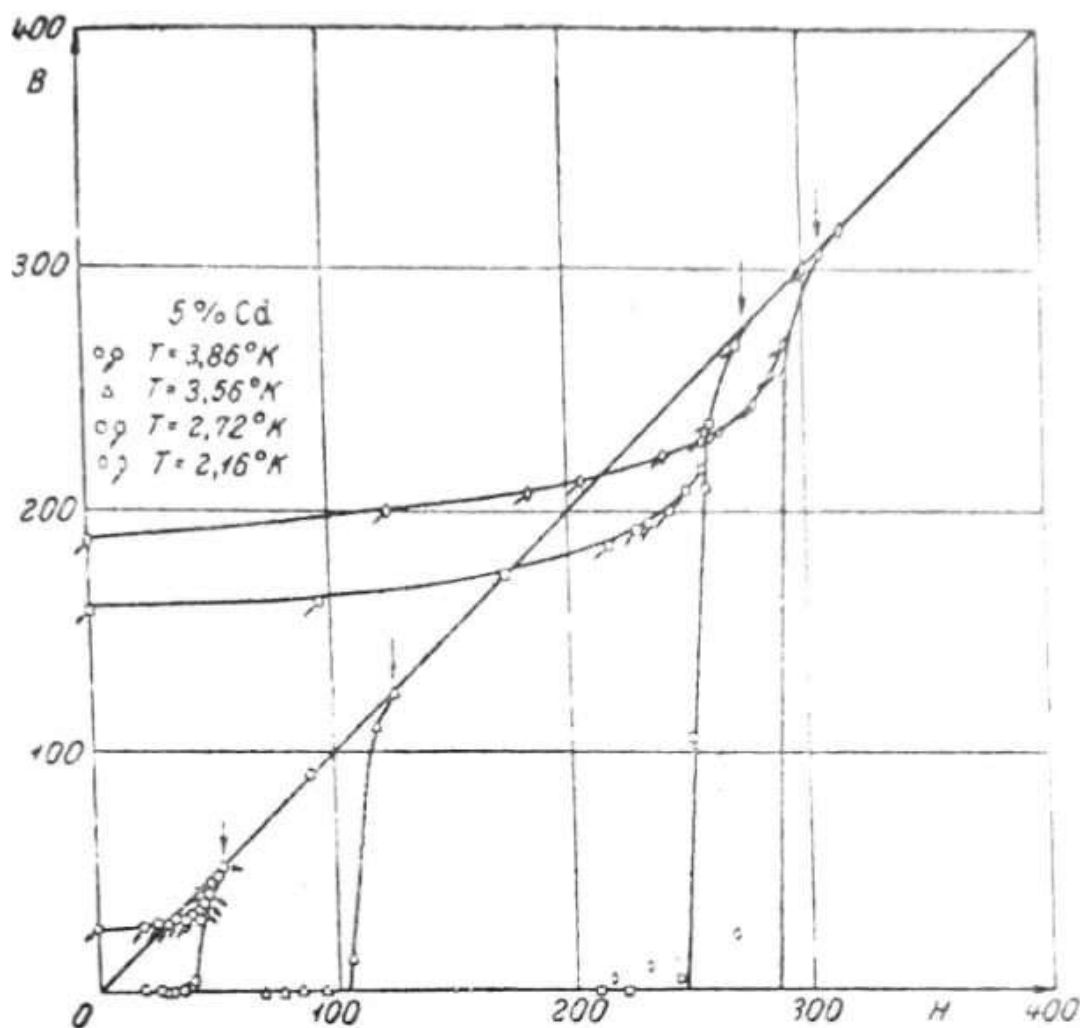


Рис. 20.

нако в отличие от предыдущих сплавов роль примеси тут не велика. Так, сплав с 5% Cd ведет себя почти как чистая ртуть. Прибавка примеси лишь сильно увеличивает гистерезис; величина же H_{k_2} всего на 10—20% больше, нежели H_{k_1} .

Результаты исследований различных сплавов, большинство которых дает твердые растворы, показывают нам, что во всех случаях наблюдается весьма одинаковая зависимость индукции от поля. До некоторой границы поля H_{k_1} проницаемость остается близкой к нулю, затем при повышении поля она растет и постепенно приближается к значению, равному единице. Интервал полей $H_{k_1} - H_{k_2}$ увеличивается с увеличением примеси в сверхпроводящем металле. Столь необычные магнитные свойства сверхпроводников не могут быть объяснены гистерезисными явлениями, так как как раз при высоких увеличивающихся и уменьшающихся полях явление довольно хорошо обратимо, и гистерезис довольно мал.

Рутгерс [17] дал соотношение между производной критического поля по температуре и скачком теплоемкости в точке T_k , которое хорошо оправдывается для ряда сверхпроводящих металлов. Гортер [18] дал вывод этой формулы, предположив существование двух фаз: сверхпроводящей с проницаемостью $\mu = 0$ и нормальной с $\mu = 2$. Мы хотим указать на то, что вывод этой формулы совершенно не связан с предположением о существовании

двух фаз, так как магнетокалорический эффект в сверхпроводниках так же, как и в ферромагнетиках, где нет оснований принимать за реальное существование двух фаз, определяется лишь формой кривой намагничивания и температурной зависимостью намагничивания. Разность свободной энергии намагниченного и нормального сверхпроводника дается площадью кривой

$$\Delta F = \int \frac{H dB}{4\pi}$$

а разность энтропии производной

$$\Delta S = - \frac{dF}{dT}$$

Для чистых металлов магнитный момент σ меняется довольно резко скачком от σ_k до нуля, благодаря чему термодинамические величины могут быть связаны с критическими магнитными величинами. Для сплавов соответствующие площади могут быть подсчитаны графически, причем за равновесную кривую так же, как и для чистых металлов, мы принимаем кривую в возрастающих полях. Подсчет разности энтропии, произведенный для сплавов, показывает, что в этом случае так же, как и в случае чистых металлов, мы имеем величину одинакового порядка, подобным образом зависящую от температуры.

Скачок теплоемкости для сплава $PbTi_2$ в точке T_c ($3,75^\circ K$), подсчитанный таким образом, равен приблизительно $3,5 \cdot 10^{-3}$, что составляет при этой температуре около 7% от теплоемкости. Понятно, подсчет не очень точен, так как при определении второй производной площади намагничивания по температуре возможна значительная ошибка. К сожалению измерения теплоемкости $PbTi_2$, произведенные Мендельсоном и Муром [9], недостаточно точны для того, чтобы было возможно сравнение вычисленной величины с экспериментом.

В нашей первой работе по исследованию сверхпроводящих сплавов мы указали на возможность объяснения необычных магнитных свойств сверхпроводящих сплавов тем, что твердые растворы при низкой температуре распадаются. В настоящей работе нам пока не удалось получить каких-либо указаний на распад твердых растворов. Так, независимо от скорости охлаждения и времени выдерживания образца при низкой температуре, найдено, что явление хорошо по-

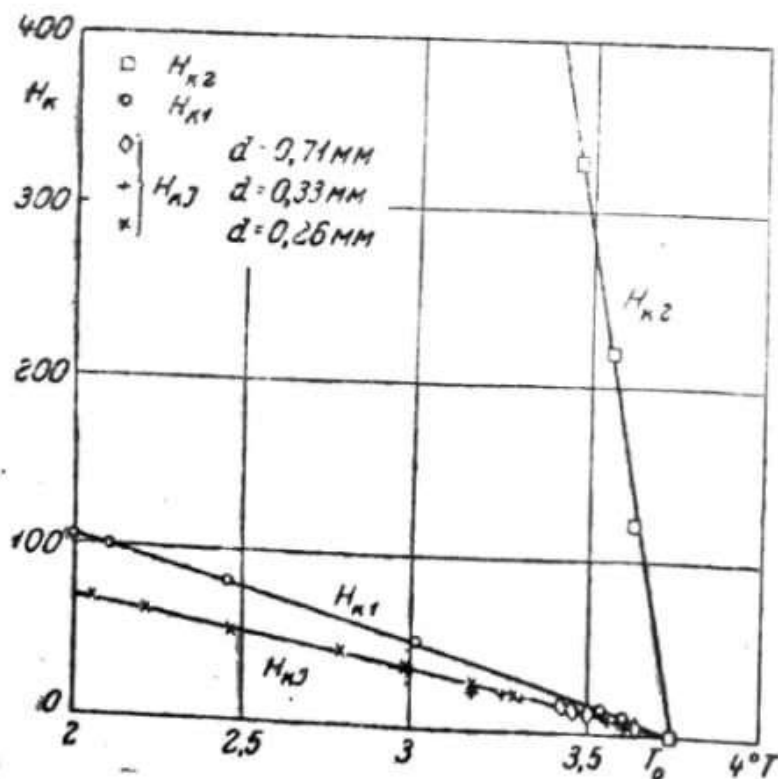


Рис. 21.

вторяемо. Рентгеновские исследования, произведенные при комнатной температуре на образцах, охлажденных до гелиевой температуры, не дали признаков распада твердого раствора. Рентгеновские исследования при низких температурах пока произведены еще не были.

Интересные результаты были нами получены для разрушения сверхпроводимости в сплавах током. Кезом [19] нашел, что сверхпроводящие сплавы

не пригодны для получения высоких магнитных полей с помощью соленоида, так как незначительный ток вызывает разрушение сверхпроводимости. Одновременно нами были опубликованы подробные исследования разрушения сверхпроводимости в сплаве $PbTi_2$ током [8].

Измерения производились на проволочках диаметром 0,71, 0,33 и 0,26 мм. Проволочки после приготовления должны быть очень хорошо отожжены и медленно охлаждены, так как только после тщательного отжига исчезает тепловой гистерезис. Измерения на различных проволочках показали, что при постоянной температуре критический ток, разрушающий сверхпроводимость, пропорционален диаметру проволочки. Отсюда следует, что разрушение сверхпроводимости происходит тогда, когда магнитное поле, или, что то же самое, поверхностная плотность тока, достигает на поверхности критического значения. На рис. 21 отложены критические значения поля тока $H_{kj} = 2j/R$ для различных температур. Вычисленные таким образом точки прекрасно ложатся на одну кривую. На том же рисунке для сравнения отложены в зависимости от температуры критические значения H_{k1} и H_{k2} .

Мы видим, что H_{kj} всегда несколько ниже, чем H_{k2} и составляет приблизительно 65% последнего. Этот результат был полностью подтвержден в последней работе Де-Гааза и Казимир-Джонкера [20]. Интересно сопоставить все три критические значения. Так, при $2,11 K^2 H_{kj}$ составляет около 68 гаусс, H_{k1} — значение продольного поля, при котором поле начинает проникать в образец, равно 100 гаусс, а H_{k2} — значение продольного магнитного поля, при котором проницаемость становится равной 1, и полностью восстанавливается нормальная электропроводность, равная 1700 гаусс. Для чистых сверхпроводящих металлов лейденские измерения дают приблизительно одинаковые величины критических значений поля тока и внешнего продольного поля, при которых образец приобретает нормальное омическое сопротивление. Для сплавов же критическое значение циркулярного магнитного поля в десятки раз ниже критического значения продольного поля.

Литература

1. Simon und Ahlberg. ZS. f. Phys. 81, 816, 1934.
2. A. Bühl und F. Coeterier, Phys. ZS. 33, 773, 1932.
3. J. M. Rjabinin und L. W. Schubnikow, Sow. Phys. 6, 557, 1934.
4. T. C. Keeley, K. Mendelsohn and J. R. Moor, Nature, 134, 773, 1934.
5. L. W. Schubnikow und W. J. Chotkewitsch, Sow. Phys. 6, 605, 1934.
6. K. Mendelsohn and J. R. Moore, Proc. Roy. Soc. [A] 151, 334, 1935.
7. W. J. de Haas and J. M. Casimir-Jonker, Leiden Comm. 233.
8. J. N. Rjabinin und L. W. Schubnikow, Sow. Phys. 7, 122, 1935.
9. K. Mendelsohn and J. R. Moore, Nature, 135, 626, 1935.
10. Kurnakow und Puschin, ZS, f. anorg. Chem. 52, 431, 1907.
11. A. Ölander, ZS. f. Phys. Chem. [A] 168, 274, 1934.
12. E. Jädicke, ZS. f. Metal kunde, 26, 153, 1934.
13. D. Solomon and W. Jones, Phil. Mag. 11, 1090, 1931.
14. N. S. Kurnakow und N. A. Puschin, ZS. f. anorg. Chemie, 52, 444, 1907.
15. Brijl, ZS f. phys. Chemie, 41, 641, 1902;
16. Mehl and Barrett. Mining and Metallurgy; August 1929.
17. A. Rutgers, Comm. Leiden, Suppl 55b, 1933.
18. G. J. Gorter, Arch. Mus. Teyler, 7, 378, 1933.
19. W. H. Keesom, Physica, 2, 85, 1935.
20. J. M. Casimir-Jonker and W. J. de Haas, Physica, 2, 943, 1935.