

## Високотемпературната свръхпроводимост на 25: Все още в напрежение<sup>1</sup>

А. Ман

“Даже самохвалковците от нощните клубове в Ню Йорк осъзнаваха нашата известност”, казва Пол Грант, когато говорим за мартенското събрание от 1987 г. на Американското физическо дружество (APS).

Илюзията се градеше месеци наред, като вестниците, списанията и сутрешните блокове на телевизиите възвестяваха зашеметяващи новини от физичните лаборатории. Технологичната революция изглеждаше на една ръка разстояние, обещаваща ера на левитиращи влакове, компютри с размери на монета и електропреносни линии, които биха могли да обхванат континентите без никаква загуба на енергия. Когато най-накрая събранието бе свикано, казва Грант, физик от консултантската фирма по въпросите на енергетиката W2AGZ Technologies в Сан Хосе, Калифорния, всеки с бадж APS, който пристигаше пред модния клуб, сполучливо наречен “Светлините на рампата”, бе провоздан направо до челото на опашката.

Въпреки това, възбуждението на публиката беше нищо в сравнение екзалтацията на физиците. В сряда вечерта на 18 март повече от 1800 членове на APS се тъпчеха в балната зала на Ню Йоркския Хилтън (докато други 2000 се блъскаха отвън), за да присъстват на маратонските презентации, които продължиха повече от 7 часа. На шумния понякога симпозиум, наричан “Уудсток на физиката”<sup>2</sup>, учените поглъщаха последните данни за онова, което представляваше за поколения най-удивителното откритие в тяхната област: материали, които стават свръхпроводящи при високи температури.

“Висока температура” представляваше относително понятие: дори най-добрите материали на биха станали свръхпроводници, т.е. не биха изгубили електричното си съпротивление, ако не бъдат охладени до температури под 93 К (приблизително 200 С° под стайната температура). Но това бе почти четири пъти по-висока температура от температурата на прехода на който и да е от познатите до тогава свръхпроводящи материали, и подкопаваше доверието в една изглеждаща твърдо установено теоретична горна граница от 30 К. Всеки в балната зала знаеше това и каквото е да станеше по-нататък, това бе нещо фундаментално ново.

Нещо повече, те знаеха, че 93 К могат да се получат лесно с евтиния и намиращия се под път и над път течен азот като охладител, вместо скъпия и труден за работа течен хелий, необходим за дотогавашните свръхпроводници. Изведнъж започнаха да изглеждат икономически осъществими такива приложения на свръхпроводниците, като например електропреносни линии без загуби. В пространството витаеше даже още по-наелектризираща идея: не би ли могло да се намерят материали, които биха били свръхпроводници и въобще без охлаждане?

Но 25 години след публикуването на първата статия за високотемпературната свръхпроводимост [1], подобни материали остават мечта. Такива са и повечето от чудодейно звучащите приложения. А такава е и дълбокото ни разбиране относно това, какво всъщност става. Въпреки постоянно усъвършенстваните експериментални техники и почти 200 000 публикувани статии, физиците все още нямат пълно теоретично обяснение на високотемпературната свръхпроводимост. “Не, че няма теория; теории има много, но няма такава, с която да са съгласни повечето от хората.” – казва Джон Транкуада, физик в Брукхайвънската национална лаборатория в Ъптън, Ню Йорк.

<sup>1</sup> Превод със съкр. от сп. *Nature* **475**, 280-282 (2011).

<sup>2</sup> Woodstock – градче дало име на популярен летен музикален фестивал.

## Бавен напредък

Все пак, историята предлага известно успокоение. На физиците им трябваша цели 50 години, за да разберат обикновената свръхпроводимост, която бе открита преди 100 години в лабораторията на Хайке Камерлинг Онес от Лайденския университет в Холандия. На 8 април 1911 година, след измерване на електрическото съпротивление на образец от живак при 3 К, Онес записва “*Kwik nagenoeg nul* (Живакът е практически нула.)”, отбелязвайки първото наблюдение на свръхпроводник.

Крачка към обясняване на свръхпроводимостта е направена през 20-те години на миналия век с развитието на квантовата механика, която осигурява основния модел за структурата на обикновените метали. Металните атоми образуват правилна кристална решетка, здраво държаща се от плътно прилепналите сърцевини от вътрешните за атома електрони. Техните по-слабо свързани външни електрони обаче остават несвързани, колективизирайки се в едно подвижно “море от електрони”. Под влияние на външно поле този океан от свободни електрони дрейфува през решетката, образувайки основа на проводимостта.

В един нормален метал това движение не винаги е предсказуемо: независимо колко охладен е той, хаотичните топлинни флуктуации разсейват електроните, прекъсвайки тяхното насочено движение и създавайки по този начин електричното съпротивление. Но когато някои метали се охладят до температури, близки до абсолютната нула, електроните внезапно преминават в състояние с висока подреденост и се движат колективно без да се отклоняват от техния път. Под една критична температура, която е характерна за всеки от тези метали, електричното съпротивление пада до нула и всеки ток тече практически завинаги. Те стават свръхпроводници.

Защо обаче се образува това подредено състояние? През февруари 1957 г. трима физици – Джон Бардийн, Леон Купър и Робърт Шрифър, всички от Университета на Илинойс в Урбана, публикуваха първия пълен отговор на този въпрос [2]. Според тяхното предложение, известно днес като БКШ-теория, един движещ се през положително заредената решетка електрон оставя след себе си слаба следа, подобна на деформацията, предизвикана от топка за боулинг, търкаляща се по дюшек. Изкривяването привлича друг електрон и двата образуват това, което се нарича Куперова двойка. Ако се образуват много такива двойки, което се случва при ниски температури, техните квантовомеханични вълнови функции се подреждат, изтегляйки двойките в едно колективно състояние, познато като кондензат. Попаднали веднъж в това състояние, те се контролират взаимно, тъй като разкъсването на една двойка би повишило енергиите на останалите. Крайният резултат е, че те плуват заедно без прекъсване, създавайки свръхпроводимостта.

Теорията бе много успешна, правейки много предсказания, които бяха бързо потвърдени експериментално. В нея обаче се предполага, че силите, свързващи Куперовите двойки, са твърде слаби, така че би трябвало да се разрушават при всички температури, освен при най-ниските. “Армии от изследователи работеха през 50-те и 60-те години на миналия век, старейки се да разширят температурния интервал,” казва Жан Цанен, физик–теоретик в Лайденския университет. “Но те скоро осъзнаха, че не могат да повдигнат границата на свръхпроводимостта над 25 К или 30 К” – температури, които изискват сложни охладителни системи за течен хелий, който кипи при 4,2 К.

Това не спря използването на свръхпроводящи кабели и филми в някои скъпоструващи приложения като например в медицината за получаване на образи чрез метода магнитно-резонансния метод или в ускорителите на частици. Високата цена обаче изключваше каквото и да е по-широко приложение.

Тогава, през юни 1986 г. физиците Георг Беднорц и Алекс Мюлер от лабораторията на IBM в Цюрих, Швейцария, съобщиха [1], че са получили материал, който става свръхпроводящ при 35 К. Откритието бе драматично потвърдено през януари 1987 г., когато физици от САЩ намериха материал от същия клас, който става свръхпроводящ при 93 К [3]. Удвустокът на физиката започна само два месеца по-късно.

Един от многото изненадващи аспекти на работата на Беднорц и Мюлер бе, че те изследват не метали, а изолационни материали, наречени медни оксиди, които физиците скоро ще нарекат купрати. По-специално, те изследваха какво става, когато в купратите има добавка от други елементи като лантан или барий, внесени в равнини, успоредни на медта или кислорода, които определят структурата. Те установиха, че атомите на чуждите елементи освобождават външен електрон на някои медни атоми, които след това се движат през решетката. Ако след това купратът се охлади достатъчно – до температура, която зависи от това, как са внесени чуждите атоми – електроните ще се движат свободно и материалът ще стане свръхпроводник.

Тази странно явление – свръхпроводимост в изолатор – бързо накара физиците за преразгледа основните си идеи относно кондензираната материя. Доколкото обаче някои от експериментите бяха несъзнателно проведени с нечисти образци, хората имаха проблеми с възпроизвеждане на резултатите. Патрик Ли, физик от MIT в Кеймбридж, казва: “В тази област първите години бяха много объркани.” Хипотези, включващи странна и екзотична физика, се появяваха ненадейно, често без много данни, които да ги подкрепят.

В съответната област бързо се оформиха конкуриращи се лагери, всеки от тях подкрепящ различна теория. Често изследователите игнорираха данните, които не се съгласуват с тяхната любима теория, придържайки се с почти религиозна вяра към техните идеи и атакувайки онези, които вярваха в нещо друго.

Катрин Мюлер, физик от Университета Станфорд в Калифорния, припомня за един колоквиум, на който учен от аудиторията станал от мястото си и с насочен към докладчика пръст крещал: “Лъжец! Лъжец! Дами и господа, този човек е лъжец – не вярвайте на нито една от неговите думи!”.

Постепенно от какафонията се оформиха две теории, с които днес работят повечето физици. Първата, теорията на резонансните валентни връзки [4], е създадена преди всичко от Филип Андерсън, специалист по физика на кондензираната материя от Принстънския университет в Ню Джърси. Според тази теория механизмът на електронното сдвояване е запечатан в структурата на купратите. Съседните медни атоми може да се свържат с химични валентни връзки, в които те споделят електрони с противоположни спинове. Обикновено връзката задържа тези спинови двойки на едно място, предотвратявайки наличието на каквото и да е ток. Когато обаче в материала се вкарат съответните примеси, двойките стават подвижни и валентните връзки стават Куперови двойки, които кондензират в свръхпроводник.

Втората теория, наречена спинова флукутация [5], се радва на най-голяма поддръжка сред физиците. Създадена от Филип Монто от Единбург, Александър Балатски от Лос Аламос и Дейвид Пайн от Илинойс, тя твърди, че когато са без примеси, купра-

тите се намират в подредено състояние, наречено антиферромагнитно. Това означава, че спинът на външния електрон на всеки меден атом е ориентиран противоположно на спина на съседния атом: спинът на един електрон е нагоре, на съседа му – надолу, следващият – отново нагоре и т.н. Магнитното поле, създадено от тези спинове, свързва електроните неподвижно. При наличието на примеси, чуждите атоми разкъсват тази строга подредба, предоставяйки на спиновете пространство за вибриране. При това положение един преминаващ електрон може да предизвика пулсации на спиновете, аналогични на деформациите на решетката при обикновената свръхпроводимост. Това смущение тогава издърпва движещите се електрони, давайки им възможност да се свързват в Куперови двойки и да се стигне до свръхпроводящо състояние.

В началните години, казва Транкуада, привържениците на тези два механизма бяха в конфликт, както и всеки друг, работещ в тази област. Но след това, казва той, “стана по-лесно да се направи малка почивка и да се опита да се обсъдят пунктовете, в които има съгласие, и пунктовете, в които има разминаване. Ние бихме могли да загърбим мненията и да опитаем да направим известен напредък като се опрем на някои експерименти или на пресмятания, които могат да помогнат.” Повечето изследователи днес имат съгласие по много аспекти, като например за важността на магнитното взаимодействие.

Нещата се поуспокоиха и в лабораториите, тъй като усъвършенстваните техники помогнаха на изследователите да отхвърлят по-екзотичните теории и да усъвършенстват тези, които останаха. Добър пример в това отношение е ъглово-разделителната фотоемисионна спектроскопия (angle-resolved photoemission spectroscopy – ARPES), един метод, който използва фотони с висока енергия за установяване поведението на електроните “През 1993 г. най-доброто, което можехме да направим, бе да получим четири спектъра за 12 часа,” – казва Жи-Ксун Шен, физик в Станфордския университет, който работи с ARPES. “Сега един спектър с несравнимо по-високо качество се прави за 3 секунди.”

И през 2008 г. Хидео Хосоно и колегите му от Токийския технологичен институт в Япония откриха втори клас високотемпературни свръхпроводящи материали – този път базирани на желязо и арсен, наречени пниктиди [6]. Тези материали стават свръхпроводници при по-ниски температури – често едва под 40 К, но те дадоха на теоретичите нови възможности за проверка на техните идеи.

Томас Маер от Окридждката национална лаборатория в Тенеси казва, че пниктидите имат по-сложна структура от купратите, но могат да помогнат да се разкрие кои явления са съществени за високотемпературната свръхпроводимост и кои се дължат просто на структурата на медния оксид.

Нещо повече, откриването на пниктидите обнадежди учените, че може би те биха били в състояние да открият и други високотемпературни свръхпроводници, които да осигурят повече информация и дори път към неуловимия свръхпроводник при стайна температура. “Щом има два, има голяма вероятност да има и други,” казва Ендрю Милс от университета Колумбия в Ню Йорк.

Изследователите имат напредък в практическите приложения. През последните пет години, например, те успяха да изтеглят купратни материали в свръхпроводящо състояние, които могат да бъдат използвани в електропреносни кабели или MRI-скенери, охлаждаани с течен азот.

### **Коренът на нещата**

Никой не предсказва скорошно пълно разбиране на високотемпературната свръхпроводимост – не на последно място поради факта, че това би предизвикало огромен брой статии. “Една достатъчно пълна теория би трябвало да обясни всичко, а не

само най-важното или най-желаното.” – казва Дейвид Пайн от университета на Илинойс.

Не винаги обаче е ясно какво точно трябва да се обясни. Преди приблизително 15 години, например, изследователите откриха, че в някои високотемпературни свръхпроводници се образуват електронни двойки и над температурата на прехода. При този режим материалът спонтанно се самоорганизира в ивици: линейни области, които се държат като реки, по които електронните двойки “текат” през изолаторни области, в които електроните са неподвижни. “Това състояние е предшественик на свръхпроводящото състояние и поради това разбирането му е от фундаментално значение за разбиране на проблема,” казва Али Яздани от Принстънския университет. Не така мисли Пайн, според когото въпросното състояние “взаимодейства със свръхпроводящото, но не е отговорно за него.”

Както физиците трябваше да чакат създаването на високо развити квантовомеханични средства за разкриване тайните на обикновената свръхпроводимост, така и днес изследователите изискват бъдещи идеи за завършване на тяхната задача.

Ако не друго, ранните кавги между изследователите в тази област оставиха в нея само най-мотивираниите. Тези, които останаха, вероятно са смирени от собствения си опит. “Мисля, че най-големият ни проблем беше човешката склонност за правене на грешки.” – казва Андерсън. И вероятно тези начални трудности помогнаха да се създадат теории, които могат да устоят на времето. “В края на краищата онзи, който те прави силен, е твоят конкурент.” – казва Шен.

#### Литература:

1. Bednorz, J. G. & Müller, K. A. *Z. Phys.* **64**, 189-193 (1986).
2. Bardeen, J., Cooper, L. N. & Schrieffer, J. R. *Phys. Rev.* **106**, 162-164 (1957).
3. Wu, M. K. *et al. Phys. Rev. Lett.* **58**, 908-910 (1987).
4. Anderson, P. W. *Science* **235**, 1196-1198 (1987).
5. Monthoux, P., Balatsky, A. V. & Pines, D. *Phys. Rev. Lett.* **67**, 3448-3451 (1991).
6. Takahashi, H. *et al. Nature* **453**, 376-378 (2008).