1968 г. Май *Том 95, вып. 1*

УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК

537.312.62

ПРОБЛЕМА ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ СВЕРХПРОВОДИМОСТИ*)

В. Л. Гинзбург

1. ВВЕДЕНИЕ

При температурах, превосходящих некоторую критическую температуру T_c, металл не является сверхпроводящим даже при отсутствии магнитного поля и тока (под влиянием поля и тока сверхпроводимость исчезает при температурах $T < T_c$; для несверхпроводников можно сказать, что $T_c = 0$). Явление сверхпроводимости было открыто на примере ртути в 1911 г. Для ртути $T_c = 4{,}1°$ K. Для свинца, сверхпроводимость которого была обнаружена в 1913 г., $T_c = 7{,}2°$ K. Среди химических элементов наивысшим является значение $T_c = 9{,}2°$ K (ниобий; сверхпроводимость обнаружена в 1930 г.). Целый ряд сплавов и интерметаллических соединений обладает, однако, еще большей критической температурой. До недавнего времени «рекорд» в этом отношении принадлежал соединению Nb_3Sn (сверхпроводимость открыта в 1954 г.; критическая температура $T_c = 18{,}1°$ K и может быть повышена примерно на 0,1° K в результате соответствующей обработки). В 1967 г. было сообщено о том, что для твердого раствора соединений Nb_3Al и Nb_3Ge значение T_c достигает 20° K.

Для сравнения напомним, что гелий при атмосферном давлении кипит при $T_к = 4{,}2°$ K; для водорода $T_к = 20{,}4°$ K (твердый водород плавится при $T_{пл} = 14{,}0°$ K). Жидкий азот кипит при $T_к = 77{,}4°$ K, а для кислорода $T_к = 90°$ K.

То обстоятельство, что применение сверхпроводимости в настоящее время практически требует использования жидкого гелия, конечно, существенно ограничивает возможности употребления сверхпроводников. Совершенно очевидно, что создание высокотемпературных сверхпроводников — сверхпроводников с высокой критической температурой, лежащей в области температур жидкого воздуха ($T_c \sim 80-100°$ K) и особенно в области комнатных температур ($T_c \gtrsim 273°$ K $= 0°$ C),— имело бы огромное техническое значение. Нужно напомнить, что, помимо «температурного барьера», применение сверхпроводников в прошлом было ограничено также «магнитным барьером». Дело в том, что для целого ряда металлов сверхпроводимость исчезает уже в сравнительно слабых магнитных полях (термодинамическое критическое поле H_c, даже при $T \to 0$, составляет для Hg и Pb соответственно около 400 и 800 *э*). Оказалось, однако, что для ряда сплавов и соединений, особенно при их должном приготовлении, сверхпроводимость исчезает лишь в очень сильных полях и при не слишком слабых токах. В результате в настоящее время, как

*) В основу статьи положен доклад, прочитанный 28 сентября 1967 г. на сессии Отделения общей и прикладной физики АН СССР. Статья публикуется также на английском языке в журнале «Contemporary Physics».

известно, уже созданы сверхпроводящие магниты с полями, достигающими 100 000 и даже 200 000 *э* (см., например, [1, 2]). Если бы такие магниты могли работать при комнатной температуре, то обычные электромагниты с несверхпроводящими катушками почти вышли бы из употребления.

В общем, если речь идет об использовании более или менее известных физических явлений и принципов, можно утверждать, что проблема приготовления высокотемпературных сверхпроводников по своему возможному значению для техники уступает лишь проблеме создания термоядерных реакторов. Вместе с тем внимание, которое уделяется обеим этим задачам, совершенно непропорционально их важности и реальным перспективам их использования. Так, если управляемым термоядерным синтезом и относящимися сюда вопросами физики плазмы занимаются целые большие научно-исследовательские институты и лаборатории в разных странах, то проблеме высокотемпературной сверхпроводимости в общем и целом уделяется, насколько нам известно, весьма небольшое внимание, если говорить о затратах и вообще масштабах исследований. Такое положение частично является следствием моды, и в этом отношении его так же трудно объяснить, как понять критерии, применяемые при выборе длины модных юбок. Но частично все же недостаточное внимание к проблеме высокотемпературной сверхпроводимости до сравнительно недавнего времени можно было оправдать состоянием теории сверхпроводимости. До 1957 г. природа сверхпроводимости в целом не была выяснена, хотя некоторые правильные гипотезы на этот счет высказывались и ранее. Поэтому поиски новых сверхпроводников, и, в частности, сверхпроводников с возможно более высокой критической температурой, проводились вслепую или в лучшем случае на основе некоторых эмпирических соображений. В настоящее время, однако, положение явно изменилось. Именно, хотя полная ясность еще далеко не достигнута, сейчас уже можно дать правдоподобные ответы на два связанных между собой вопроса:

1) Почему для всех известных сверхпроводников $T_c \leqslant 20°$ К и получение более высоких значений T_c обычным путем явно затруднительно?

2) Можно ли, в принципе, создать высокотемпературные сверхпроводники и какие пути в этом направлении представляются перспективными?

В настоящей статье сделана попытка ответить на эти вопросы. Статья не претендует на полноту, а список литературы является несколько односторонним (в частности, не всегда оказалось возможным дать ссылки на источники некоторых идей, которые сейчас стали, можно сказать, общеизвестными).

2. ЯВЛЕНИЕ СВЕРХПРОВОДИМОСТИ

Напомним весьма кратко некоторые существенные для дальнейшего черты современной микротеории сверхпроводимости. При этом мы, конечно, отнюдь не стремимся к большой общности и строгости изложения.

Основными для понимания сверхпроводимости являются два момента. Во-первых, если электроны (или соответствующие им квазичастицы) вблизи поверхности Ферми вырожденной электронной системы (металла) притягиваются друг к другу, то в энергетическом спектре возникает щель и при температурах $T < T_c$ система оказывается сверхпроводящей. Во-вторых, существование притяжения между электронами вблизи поверхности Ферми вполне допустимо и может быть связано с рядом механизмов.

До 1957 г., когда впервые была построена в достаточной мере последовательная теория сверхпроводимости [3], оба эти обстоятельства, особен-

но первое из них, не были ясны. Но сейчас post factum они довольно очевидны. Отметим, например, что в трехмерной потенциальной яме, отвечающей притяжению между двумя частицами, энергетический уровень появляется только в том случае, если яма является достаточно глубокой. Так, для прямоугольной ямы (потенциал $V(r) = -V_0 < 0$ при $r = \sqrt{x^2+y^2+z^2} < a$ и $V = 0$ при $r > a$) уровень, т. е. состояние с энергией $E < 0$, появляется только при

$$V_0 > \frac{\pi^2\hbar^2}{8ma^2},$$

где m — масса частицы, движущейся в яме (в случае двух частиц m — их приведенная масса и V — потенциальная энергия для относительного движения частиц). В то же время для двумерной ямы, когда частица может двигаться лишь в плоскости x, y (или, что более физично, когда имеется глубокая потенциальная яма в направлении z, локализующая частицу вблизи плоскости $z = 0$), уровень существует для сколь угодно малой ямы. Энергия этого уровня

$$E \sim -\frac{\hbar^2}{ma^2}\exp\left\{-\frac{\hbar^2}{m\int\limits_0^\infty |V(r)|\, r\, dr}\right\},$$

где $V(r) = V\left(\sqrt{x^2+y^2}\right) < 0$ и a — характерный размер ямы (для прямоугольной ямы радиуса a, очевидно,

$$\int\limits_0^\infty |V(r)|\, r\, dr = V_0 a^2/2;$$

решение задачи см. в [4], стр. 192). Таким образом, в двумерном случае притягивающиеся частицы всегда должны «слипаться» — образовывать пары (то же имеет место в одномерном случае, где энергия уровня E зависит от V_0 степенным образом). Движение двух частиц вблизи поверхности Ферми вырожденного ферми-газа ограничено аналогичным образом, хотя и не в обычном пространстве, а в пространстве импульсов. Вполне естественно поэтому, что две частицы, находящиеся вблизи поверхности Ферми, даже в случае их сколь угодно слабого притяжения будут «спариваться». Установление этого факта [5] как раз и дало толчок к построению теории сверхпроводимости Бардином, Купером и Шриффером (ниже цитируется как теория БКШ; см. [3], а также [6-8]). При этом, конечно, электроны вблизи поверхности Ферми в металлах рассматриваются как некоторый коллектив и в количественном отношении речь не идет об образовании отдельных пар с последующей их бозе-эйнштейновской конденсацией (пара, состоящая из двух фермионов, является бозоном). В идейном смысле, однако, сверхпроводимость может трактоваться именно как следствие образования пар и их конденсации. На другом языке можно сказать, что неизбежность образования пар в случае притяжения частиц вблизи ферми-поверхности свидетельствует о неустойчивости в этом случае модели вырожденного ферми-газа частиц или квазичастиц. Новое и уже устойчивое основное состояние такой системы обладает некоторой щелью Δ для образования возбужденных фермиевских квазичастиц (электронов). В этом основном состоянии, а также в состояниях, достаточно близких к нему, металл является сверхпроводящим *).

*) Появление щели в спектре и сверхтекучесть (сверхпроводимость) конденсата имеют место, конечно, не только в случае образования электронных пар. Так, сверхтекучей должна в известном интервале плотностей быть и «нейтронная жидкость», могущая существовать в виде нейтронных звезд [9].

Основным результатом теории БКШ, существенным для дальнейшего, является формула для критической температуры

$$T_c = \Theta e^{-1/g}; \tag{1}$$

здесь $k_B\Theta$—некоторый интервал энергий вблизи поверхности Ферми, в котором квазичастицы (электроны) притягиваются друг к другу ($k_B = 1{,}38 \times \times 10^{-16}$ — постоянная Больцмана); параметр $g = N(E_F)V$ характеризует силу притяжения между частицами, $N(E_F)$ — плотность состояний вблизи поверхности Ферми в нормальном состоянии и V — матричный элемент потенциала притяжения между частицами (подробнее см. ниже и [3, 6-8]).

Природа и механизм притяжения между квазичастицами вблизи ферми-поверхности, в принципе, совершенно несущественны для появления сверхпроводящего состояния (или, в случае системы незаряженных фермионов, для появления сверхтекучего состояния). По этой причине автор не разделяет мнения, весьма распространенного в литературе и состоящего в том, что построение микротеории сверхпроводимости было в первую очередь связано с установлением возможности притяжения между электронами в результате их взаимодействия с фононами. Подобный вывод тем более неправилен, что возможность притяжения между электронами в металле ясна уже из простых классических соображений, а фононный механизм такого притяжения отнюдь не является единственно возможным. В самом деле, если два электрона (с зарядом e) находятся в некоторой среде с диэлектрической проницаемостью ε, то потенциал их взаимодействия $V(r) = e^2/\varepsilon r$. При $\varepsilon < 0$ потенциал $V < 0$ и электроны притягиваются. Правда, в постоянном во времени и однородном в пространстве поле в состоянии термодинамического равновесия всегда $\varepsilon > 0$. Однако для переменных полей и полей, пространственно неоднородных, отрицательные значения ε вполне обычны. Так, для электронной плазмы в однородном поле

$$\varepsilon = 1 - \frac{4\pi e^2 n}{m\omega^2},$$

где ω — частота поля и n — концентрация электронов (e и m — заряд и масса электрона). Для среды, состоящей из осцилляторов, движение которых описывается уравнением типа

$$\ddot{z} + \omega_i^2 z = \frac{e}{m} E,$$

в однородном поле с частотой ω проницаемость

$$\varepsilon = 1 + \frac{4\pi e^2 n}{m(\omega_i^2 - \omega^2)}$$

и $\varepsilon < 0$ в интервале частот

$$\omega_i < \omega < \sqrt{\omega_i^2 + \frac{4\pi e^2 n}{m}}.$$

Поле электронов в металле, поскольку они движутся, зависит от времени, а значит, в разложении потенциала V в ряд Фурье по частотам действительно присутствуют различные частоты. Но, кроме того, поле электрона, конечно, неоднородно в пространстве. Поэтому для описания взаимодействия между электронами нужно, вообще говоря, использовать диэлектрическую проницаемость $\varepsilon(\omega, \mathbf{k})$, зависящую и от частоты ω, и от волнового

вектора **k** *). При этом фурье-компонента потенциала V равна

$$V(\omega, \mathbf{k}) = \frac{4\pi e^2}{\varepsilon(\omega, \mathbf{k})\, k^2}.$$

При квантовомеханических расчетах приходится иметь дело со значениями $V(\omega, \mathbf{k})$ и $\varepsilon(\omega, \mathbf{k})$, для которых величины $\hbar\omega$ и $\hbar\mathbf{k}$ имеют смысл изменения энергии и импульса одного из взаимодействующих электронов.

В теории БКШ функция ε, а значит, и матричный элемент $V(\omega, \mathbf{k})$ обычно считаются постоянными и отрицательными в некотором интервале частот вблизи поверхности Ферми. Другими словами, полагают $V(\omega, \mathbf{k}) = -V < 0$ при $\omega < \omega_c$ и $V(\omega, \mathbf{k}) = 0$ при $\omega > \omega_c$, где $\hbar\omega_c = k_B\Theta$ — некоторый интервал энергий вблизи поверхности Ферми. Тем самым, разумеется, в теорию вводятся два эффективных параметра: $\Theta = \hbar\omega_c/k_B$ и g. Именно эти параметры и определяют значение T_c согласно формуле (1) **).

3. ПОЧЕМУ ДЛЯ ИЗВЕСТНЫХ СВЕРХПРОВОДНИКОВ КРИТИЧЕСКАЯ ТЕМПЕРАТУРА $T_c \lesssim 20°$ К?

Выше подчеркивалось, что с точки зрения самого появления сверхпроводимости или сверхтекучести вырожденной системы ферми-частиц природа и механизм притяжения между этими частицами несущественны. Но, разумеется, для каждой конкретной системы при оценке температуры T_c и других параметров сверхпроводника характер притяжения имеет определяющее значение. В частности, вполне очевидна большая роль, которую в случае сверхпроводимости металлов и сплавов играет фононный механизм притяжения между электронами. Волны в решетке — фононы могут распространяться в любом металле, и, кроме того, они обычно обусловливают некоторое притяжение между электронами вблизи поверхности Ферми. В самом деле, будем считать взаимодействие между электронами и фононами достаточно слабым, так что при вычислении взаимодействия между электронами можно ограничиться учетом обмена одним фононом. Согласно теории БКШ, в пары соединяются электроны с противоположными импульсами. Нужно поэтому вычислить матричный элемент энергии взаимодействия, отвечающий переходу двух электронов из состояния с импульсами $(\mathbf{p}, -\mathbf{p})$ в состояние с импульсами $(\mathbf{p}', -\mathbf{p}')$, причем

$$\mathbf{p}' = \mathbf{p} + \hbar\mathbf{k},$$

где $\hbar\mathbf{k}$ — импульс фонона, которым обмениваются электроны. Соответствующий матричный элемент (см., например, [8,10])

$$V_{фн}(\omega, \mathbf{k}) = \frac{2\,|M(\mathbf{k})|^2}{\hbar}\,\frac{\omega(\mathbf{k})}{\omega^2 - \omega^2(\mathbf{k})}; \qquad (2)$$

*) По определению электрическая индукция **D** в поле $\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 \exp\{-i(\omega t - \mathbf{kr})\}$ равна $\mathbf{D} = \varepsilon(\omega, \mathbf{k})\,\mathbf{E}$. Точнее, в общем случае, но в рамках обсуждаемого линейного приближения, $D_i = \varepsilon_{ij}(\omega, \mathbf{k})\,E_j$, причем тензор $\varepsilon_{ij}(\omega, \mathbf{k})$ является комплексным. Для простоты в тексте речь идет лишь о вещественной скалярной функции $\varepsilon(\omega, \mathbf{k})$.

**) Плотность состояний $N(E_F)$ в нормальном состоянии считается известной и действительно может быть определена из независимых измерений. Поскольку величины Θ и $V = g/N$ являются именно эффективными параметрами, введение в формулу (1) дополнительных численных множителей имеет чисто условный характер и совершенно не обязательно (например, часто встречающаяся запись

$$k_B T_c = 1{,}14\,\hbar\omega_c \exp\{-1/NV\}$$

отвечает просто несколько иному по сравнению с (1) определению величины ω_c или $\Theta = \hbar\omega_c/k_B$).

здесь $\hbar\omega = E(\mathbf{p}') - E(\mathbf{p})$ — изменение энергии электрона, $\hbar\omega(\mathbf{k})$ — энергия фонона с импульсом $\hbar\mathbf{k}$ и $M(\mathbf{k})$ — матричный элемент электрон-фононного взаимодействия. Очевидно, при $\omega < \omega(\mathbf{k})$ элемент $V_{\text{фн}} < 0$, что отвечает притяжению.

Помимо взаимодействия, обусловленного обменом фононами, электроны в рассматриваемом приближении взаимодействуют непосредственно, но это кулоновское взаимодействие ослаблено в результате экранировки, так что в простейшем случае

$$V_{\text{к}}(\omega, \mathbf{k}) = \frac{4\pi e^2}{k^2 + k_s^2},$$

$$k_s^2 = \frac{6\pi e^2 n}{E_F},$$

где n — концентрация электронов и E_F — их энергия на поверхности Ферми.

Полный матричный элемент

$$V(\omega, \mathbf{k}) = \frac{4\pi e^2}{\varepsilon(\omega, \mathbf{k})\, k^2} = \frac{4\pi e^2}{k^2 + k_s^2} + \frac{2\,|M(\mathbf{k})|^2}{\hbar}\,\frac{\omega(\mathbf{k})}{\omega^2 - \omega^2(\mathbf{k})}. \tag{3}$$

В некоторой простой модели (модель «желе»[7, 8, 10])

$$\frac{2\,|M(\mathbf{k})|^2}{\hbar\omega(\mathbf{k})} = \frac{4\pi e^2}{k^2 + k_s^2}$$

и

$$V(\omega, \mathbf{k}) = \frac{4\pi e^2}{k^2 + k_s^2}\left\{1 + \frac{\omega^2(\mathbf{k})}{\omega^2 - \omega^2(\mathbf{k})}\right\} = \frac{4\pi e^2}{k^2 + k_s^2}\,\frac{\omega^2}{\omega^2 - \omega^2(\mathbf{k})}. \tag{4}$$

В этом случае $V(\omega, \mathbf{k}) < 0$ при $\omega < \omega(\mathbf{k})$. Как уже указывалось, в теории БКШ обычно используется еще более простое приближение, в котором

$$\begin{aligned} &V(\omega, \mathbf{k}) = -V = \text{const} < 0, && \omega < \omega_D, \\ &V(\omega, \mathbf{k}) = 0, && \omega > \omega_D. \end{aligned} \tag{5}$$

Здесь $\omega_D = k_B\Theta_D/\hbar$ и Θ_D — дебаевская температура для рассматриваемого тела. Как известно, по порядку величины частота ω_D отвечает волнам в решетке (фононам) с длиной волны $\lambda_D = 2\pi u/\omega_D$, равной постоянной решетки a. Таким образом, $\omega_D \sim 2\pi u/a$, где u — скорость звука; при $u \sim 10^5$ *см/сек* и $a \sim 3\cdot 10^{-8}$ *см* частота $\omega_D \sim 10^{13}$ *сек*$^{-1}$ и $\Theta_D = \hbar\omega_D/k_B \sim 10^2$ °K.

Если воспользоваться обычным, более определенным понятием дебаевской температуры как величины, фигурирующей в законе теплоемкости решетки, то получаются, например, такие значения:

$$\Theta_D(\text{Hg}) = 70^\circ\,\text{K}, \quad \Theta_D(\text{Pb}) = 96^\circ\,\text{K}, \quad \Theta_D(\text{Sn}) = 195^\circ\,\text{K},$$
$$\Theta_D(\text{Nb}) = 252^\circ\,\text{K}, \quad \Theta_D(\text{Al}) = 375^\circ\,\text{K}, \quad \Theta_D(\text{Ti}) = 430^\circ\,\text{K}.$$

В реальном металле картина значительно сложнее, чем согласно приближению (3), не говоря уже о приближениях (4) и (5). Однако, как можно думать, выражения (3) — (5) правильно отражают особенно важный для нас в данном случае момент. Именно, из (3) и (4) ясно, что притяжение не может иметь места для частот $\omega > \omega_{\max,\ \text{фн}}$, где $\omega_{\max,\ \text{фн}}$ — наивысшая частота в фононном спектре, по порядку величины равная частоте $\omega_D = k_B\Theta_D/\hbar$. Отсюда следует, что для фононного механизма сверхпроводимости (т. е. в условиях, когда притяжение между электронами вблизи границы Ферми обусловлено их взаимодействием с фононами) в формуле (1) теории БКШ

$$\Theta \cong \Theta_D \quad \text{(фононная сверхпроводимость)}. \tag{6}$$

Таким образом, из формулы (1) заведомо следует, что в случае фононного механизма сверхпроводимости $T_c \lesssim \Theta_D$. Фактически же получается более сильное неравенство, ибо параметр связи, вообще говоря, невелик. Так, для простых моделей (см., например, [8], формула (4.39))

$$g = N(E_F)V < \frac{1}{2}. \tag{7}$$

Возможно, в некоторых случаях $g > 1/2$ (по мнению Ю. М. Кагана, это возможно при взаимодействии электронов с непродольными фононами). Однако некоторое ограничение типа $g \leqslant 1$ вполне естественно в весьма общем случае. Действительно, чем сильнее связь электронов с решеткой, тем сильнее электроны влияют на частоты фононов и, в частности, понижают эти частоты. Но если частота $\omega(\mathbf{k})$ обращается в нуль при $k \neq 0$, то решетка должна перестроиться, и для перестроенной решетки параметр g уменьшается. Именно такие соображения прямо или косвенно приводят для некоторых моделей к неравенству (7). В настоящее время нет особых оснований полагать, что усложнение модели радикально изменит ситуацию. Если $g < 1/2$, то $T_c = \Theta_D e^{-1/g} = 0{,}135\Theta_D$, и даже при относительно высокой дебаевской температуре $\Theta_D = 300°$ получаем $T_c \leqslant 40°$ K. В известных случаях значение g всегда меньше 1/2. Например, для свинца g (Pb) $= 0{,}4$. Далее, g (Sn) $= 0{,}25$ и g (Al) $= 0{,}18$. В силу экспоненциальной зависимости T_c от g температура T_c очень быстро падает с уменьшением g, и, например, при $g = 1/4$ уже $T_c = 0{,}018\Theta_D$; в этом случае даже при $\Theta_D \cong 10^3$ температура $T_c \cong 20°$ K.

Ответ на вопрос, стоящий в заголовке настоящего раздела статьи, сводится, таким образом, к следующему. Во всех известных случаях (или по крайней мере в большинстве случаев) сверхпроводимость металлов обусловлена фононным механизмом притяжения между электронами. Для этого механизма область вблизи поверхности Ферми, где электроны притягиваются,— порядка дебаевской энергии $k_B\Theta_D$. Кроме того, сила притяжения, характеризуемая параметром g, вообще говоря, не может быть большой и ограничена неравенством типа (7); во всяком случае вполне естественно полагать, что $g \leqslant 1$. Нужно к тому же добавить, что с ростом g частоты фононов понижаются, а это должно приводить к понижению дебаевской температуры Θ_D. Это и имеет место в действительности (см., например, приведенные выше значения Θ_D и g). В результате приходим к выводу, что для фононного механизма сверхпроводимости

$$T_c \lesssim 20-40° \text{ K} \quad \text{(фононная сверхпроводимость)}. \tag{8}$$

Разумеется, это заключение в количественном отношении носит весьма условный характер. Существуют сплавы с $\Theta_D \cong 10^3$ (см. [35]), и при $g = 1/2$ мы получили бы значение $T_c \cong 100-130°$ K. Кроме того, как уже подчеркивалось, само неравенство (7) в общем виде не доказано. Тем не менее, учитывая также довольно хорошо установленную эмпирически связь между Θ_D и g ($g \cong 0{,}3-0{,}4$ только при $\Theta_D \cong 100°$ K; с ростом Θ_D параметр g уменьшается), можно в общем уверенно полагать, что фононный механизм сверхпроводимости приводит к ограничению (8), а возможно, даже несколько более жесткому ($T_c \lesssim 25-30°$ K).

Повышение T_c даже до значений порядка 25—30° K, в принципе возможное на основе фононного механизма, тоже знаменовало бы большой шаг вперед, ибо тем самым был бы осуществлен переход в область температур жидкого водорода ($T_к = 20{,}4°$ K). Но для создания подлинно высокотемпературных сверхпроводников ($T_c \gtrsim 90°$ K) явно необходимо выйти за рамки использования фононного механизма сверхпроводимости.

4. МОЖНО ЛИ СОЗДАТЬ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ СВЕРХПРОВОДНИКИ? ЭКСИТОННЫЙ МЕХАНИЗМ СВЕРХПРОВОДИМОСТИ

Для того чтобы создать высокотемпературные сверхпроводники, нужно, как ясно из сказанного, найти для притяжения между электронами вблизи поверхности Ферми в металле нефононный механизм, который отвечал бы высоким значениям температуры Θ при не слишком малом значении параметра взаимодействия g (см. формулу (1)).

При этом, конечно, мы ограничиваемся рамками теории БКШ, как раз и приводящей к формуле (1). В принципе, конечно, между теорией БКШ и теорией сверхпроводимости в электронной системе нельзя ставить знак равенства. Область применимости теории БКШ, а тем более конкретной формулы (1) ограничена (полагают $g = NV \ll 1$ и учитывают, что $k_B T_c \ll E_F$ — энергии Ферми для электронов в металле; главное же, делается целый ряд предположений о характере взаимодействия $V(\omega, \mathbf{k})$ и других особенностях выбранной модели). Но, с другой стороны, за пределами приближения (1) теории БКШ мы не можем сказать ничего конкретного. Не исключая, таким образом, возможности выхода за рамки теории БКШ *), в дальнейшем мы будем опираться на выражение типа (1), зависящее от параметров Θ и g.

Итак, нужно перейти к обсуждению нефононных механизмов сверхпроводимости. Различные такие механизмы уже давно обсуждаются в литературе. Речь идет о притяжении между электронами проводимости, обусловленном обменом спиновыми волнами (магнонами), взаимодействием между электронами в разных зонах (s — d-взаимодействие) или взаимодействием между электронами проводимости и связанными электронами в атомах и молекулах, находящихся в металле или вблизи него **). Практически всегда при этом механизм притяжения между электронами вблизи поверхности Ферми можно назвать электронным в том смысле, что основную роль играет поляризация электронов, а не ионов. Иными словами, в этих случаях основной вклад в проницаемость $\varepsilon(\omega, \mathbf{k})$ для интересующей нас области частот ω и волновых векторов $\mathbf{k}$ вносят электроны (а не решетка или, иными словами, фононы, как это имеет место в случае фононного механизма сверхпроводимости при $\varepsilon < 0$). Термин «электронный механизм сверхпроводимости» имеет, однако, и другой смысл (тем самым подчеркивается, что сверхпроводящий ток переносится электронами), и поэтому мы будем пользоваться термином «экситонный механизм» сверхпроводимости, имея при этом в виду экситоны электронного типа.

Напомним, что экситонами обычно называют элементарные возбуждения, или квазичастицы, в твердом теле, подчиняющиеся статистике Бозе — Эйнштейна ***) и связанные преимущественно с распространением возбуждения, или возмущения (волны) в системе электронов [12, 13]. Если не сделать последней оговорки, то к числу экситонов пришлось бы причислить также фононы. С другой стороны, такие возбуждения, как магноны (спиновые волны) и плазмоны (плазменные волны), обычно также не

*) Особенно интересна такая возможность в случае квазидвумерных и квазиодномерных систем, где образование электронных пар не требует вырождения электронов и вообще картина может существенно отличаться от обычной для трехмерной системы.

**) Для неметаллов можно, конечно, привлечь и другие механизмы. Так, в случае нейтронной сверхтекучести в нейтронных звездах [9] речь идет о ядерных силах. В принципе не исключена даже сверхтекучесть вырожденной нейтринной системы, обусловленная слабым взаимодействием [11].

***) Точнее, речь идет о возможности применить статистику Бозе — Эйнштейна в некотором приближении (соответствующие ограничения особенно хорошо известны для случая спиновых волн).

относят к числу экситонов. В общем, здесь не существует вполне четкой и общепринятой терминологии. Практически же, когда говорят об экситонах в диэлектрике (полупроводнике), то имеют в виду различные электромагнитные волны, распространяющиеся в рассматриваемой среде. Для достаточно длинных непродольных волн существен при этом учет поперечного электромагнитного поля, и экситоны представляют собой «обычные» электромагнитные (например, световые) волны, распространяющиеся в данной среде (или на квантовом языке — фотоны в среде). Для коротких волн поперечное электромагнитное поле в волнах невелико, и речь в подавляющем большинстве случаев идет об учете только электростатического (кулоновского) взаимодействия (такие экситоны можно называть кулоновскими; см. [12]). С другой стороны, электронное возбуждение в молекулярных кристаллах в некотором приближении можно рассматривать как электронное возбуждение в отдельной молекуле или атоме, могущее бежать по кристаллу в силу взаимодействия между составляющими его молекулами (экситоны Френкеля). В случае полупроводников аналогичную роль играют экситоны Ванье — Мотта — движущиеся в кристалле квазиатомы, состоящие из электрона и «дырки». При учете трансляционной симметрии системы истинными «нормальными» (собственными) волнами в кристалле являются, однако, не локализованные возбуждения, а модулированные плоские волны. Локализованное же в молекуле возбуждение или локализованная пара электрон —«дырка» отвечают волновым пакетам, образованным из упомянутых «нормальных» волн. Как сказано, для коротких «нормальных» волн (длина волны λ сравнима с постоянной решетки a, хотя фактически и может достигать значений $\lambda \sim 10^{-6}$ *см*) учет поперечного электромагнитного поля обычно несуществен, и мы имеем дело с кулоновскими экситонами. Все сказанное можно изложить и на другом языке, используя тензор диэлектрической проницаемости $\varepsilon_{ij}(\omega, \mathbf{k})$ (см. [12]). Можно, наконец, вообще не вводить никаких экситонов в явном виде, оперируя с энергией взаимодействия и с тем же тензором $\varepsilon_{ij}(\omega, \mathbf{k})$ или, в простейшем случае, одной функцией $\varepsilon(\omega, \mathbf{k})$, входящей в выражение для матричного элемента

$$V(\omega, \mathbf{k}) = \frac{4\pi e^2}{\varepsilon(\omega, \mathbf{k})\, k^2}$$

(по сути дела, такой подход является более общим, ибо существуют типы электронного взаимодействия, которые лишь с большой натяжкой можно сводить к обмену экситонами; ниже мы отвлекаемся от этого обстоятельства).

Но удобнее всего, а в известном смысле и наиболее наглядно в настоящее время, пользоваться понятием об экситонах — электронных возбуждениях (волнах). В этом случае, по крайней мере на словах, переход от фононного механизма к экситонному механизму сверхпроводимости сводится к замене фононов на экситоны. Более того, для известной ориентировки (в рамках теории возмущений) можно опираться на выражение (3) для $V(\omega, \mathbf{k})$, но понимая под $\hbar\omega(\mathbf{k})$ энергию экситонов с импульсом $\hbar\mathbf{k}$.

Максимальная частота экситонов $\omega_{\max,\ \text{экс}}$ отвечает энергии электронного возбуждения и может быть весьма высокой. Для экситонов типичны значения $\hbar\omega_{\max,\ \text{экс}}$ в пределах 0,1—10 *эв*, что отвечает температуре $\Theta \sim \hbar\omega_{\max,\ \text{экс}}/k_B \sim 10^3$—$10^5$ °K. Именно такая температура Θ и будет в случае экситонного механизма сверхпроводимости фигурировать в формуле (1) для T_c. То же, конечно, относится к исходному для получения формулы (1) приближению типа (5): при переходе от фононов к экситонам в (5) нужно заменить ω_D на некоторую частоту $\omega_c \sim \omega_{\max,\ \text{экс}}$.

На первый взгляд, таким образом, все может показаться очень простым: достаточно заменить фононы экситонами, и мы получим высокотемпературную сверхпроводимость. Однако совершенно очевидно, что такая простота имеет место только на словах. На деле же проблема экситонной сверхпроводимости весьма сложна, и в настоящее время нет даже никакой гарантии в том, что на этом направлении действительно удастся достигнуть высоких значений T_c. Вместе с тем такой путь, и именно он, представляется нам все же весьма перспективным. К его несколько более конкретному обсуждению мы и переходим.

5. ОБ ЭКСИТОННОМ МЕХАНИЗМЕ СВЕРХПРОВОДИМОСТИ (ОБСУЖДЕНИЕ НЕКОТОРЫХ ВОЗМОЖНОСТЕЙ)

Фононный механизм взаимодействия в металлах является универсальным в том смысле, что этот механизм всегда играет какую-то роль. Другое дело, что в несверхпроводниках экранированное кулоновское отталкивание превалирует над притяжением, обусловленным взаимодействием электронов с фононами. Экситонный же механизм, по крайней мере в «чистом виде», заведомо не универсален, ибо в большинстве металлов достаточно слабо затухающие электронные экситоны вообще, вероятно, не могут распространяться или во всяком случае не вносят никакого заметного вклада во взаимодействие между электронами.

Таким образом, первая трудность на пути использования экситонного механизма сверхпроводимости состоит в необходимости создать в этом случае металл или какую-то другую проводящую систему с явно выраженным экситонным спектром.

Допустим, что это затруднение преодолено и электроны испытывают некоторое притяжение, обусловленное обменом экситонами. Энергетическая «ширина» (параметр $\Theta = \hbar\omega_c/k_B$) для такого взаимодействия вполне может быть велика и, скажем, достигать значения $\Theta \sim 10^4$ °K. Но здесь возникает вторая трудность, вероятно, наиболее серьезная. Дело в том, что экситонный механизм приведет к высокотемпературной сверхпроводимости, только если можно обеспечить не слишком слабое взаимодействие между экситонами и электронами проводимости. Так, например, при $g \leqslant 1/6$ и $\Theta = 10^4$ °K согласно (1) $T_c = \Theta e^{-1/g} \leqslant 25°$ K. Таким образом, только в том случае, если экситонный механизм не связан с каким-то слишком жестким ограничением на g, типа $g \leqslant 1/5$, можно надеяться получить высокие значения T_c. На примере фононного механизма, где для простой модели имеет место условие (7), мы знаем, что некоторые ограничения на g вполне возможны и даже естественны. Вероятно, и для экситонного механизма притяжения между электронами $g \leqslant 1$ (см. в связи с этим [39]). Но даже если допустить, что подобные ограничения на g практически несущественны (последнее имело бы место, например, даже в случае неравенства $g \leqslant 1/3$, так как при этом и $\Theta = 10^4$ °K значение $T_c = \Theta e^{-1/g} \leqslant 500°$ K), то все равно реализовать на опыте достаточно сильное взаимодействие между электронами будет нелегко. В частности, нужно иметь в виду, что взаимодействие с фононами является неблагоприятным фактором с точки зрения проявления притяжения, обусловленного обменом экситонами. В самом деле, как ясно из (3), при $\omega > \omega(\mathbf{k})$ взаимодействие электронов с фононами будет приводить к дополнительному отталкиванию, а не притяжению. Для экситонного механизма по самой идее $\omega > \omega_D = k_B\Theta_D/\hbar$, и, значит, взаимодействие электронов с фононами как раз и будет приводить к некоторому отталкиванию в интересующей нас области частот. С этой точки зрения, очевидно, при исполь-

зовании экситонного механизма нужно стремиться одновременно к максимальному ослаблению взаимодействия электронов с фононами.

Вполне возможно, кстати, что в некоторых сверхпроводящих металлах и сплавах (*особенно в переходных металлах*) *нефононный механизм* сверхпроводимости играет заметную роль. Выяснить этот вопрос не так-то просто. Правда, в простой модели фононного взаимодействия параметр $\Theta \sim \Theta_D$ и, следовательно, температура T_c зависит от массы изотопа *) по закону $T_c = \mathrm{const} \cdot M^{-1/2}$. На опыте же для некоторых переходных металлов изотопный эффект меньше, чем согласно такому закону (для Ru и Os, например, изотопный эффект почти отсутствует, а в U даже растет с ростом массы M). В этой связи высказывалось мнение, что в соответствующих случаях действует нефононный механизм сверхпроводимости. Оказалось, однако, что при некотором усложнении теории БКШ изотопный эффект может быть незначительным и в том случае, когда за притяжение между электронами ответственно их взаимодействие с фононами (см., например, [8], гл. 4.4). Если, таким образом, роль нефононного механизма для известных сверхпроводников в целом остается неясной, то из эмпирических данных все же можно заключить, что этот механизм в «обычных» металлах **) скорее всего неэффективен. В самом деле, проверке «на сверхпроводимость» подвергалось огромное количество металлических соединений и сплавов. Поэтому, если бы нефононный механизм с одновременно высокими значениями Θ и g мог в таких условиях реализовываться и проявляться, то это, вероятно, наблюдалось бы. В рамках наглядных представлений об обмене экситонами «обычный» металл также не представляется благоприятным примером, для которого экситонный механизм может быть значителен, как это уже отмечалось выше. Но такой вывод, конечно, не слишком убедителен, и введение в металл примесей с высокой электронной поляризуемостью ***), а также учет взаимодействия между s- и d-электронами в соответствующих металлах в принципе все же не исключает возможности создания высокотемпературных сверхпроводников «обычного» трехмерного типа (см. [15, 35, 36]).

Соображения, упомянутые выше, побуждают, однако, обратить особое внимание на «необычные» проводящие системы, а именно нитевидные соединения, слоистые соединения и «сэндвичи» типа диэлектрик — металл — диэлектрик.

Исторически, насколько нам известно, такого типа системы стали обсуждаться в плане проблемы высокотемпературной сверхпроводимости на примере одномерных [16, 17] и двумерных [18–20, 27] сверхпроводников.

Если бы одномерная сверхпроводимость вообще могла существовать, то экситонный механизм в этом случае мог бы, вероятно, проявиться довольно ярко. Действительно, длинную проводящую «нить» (молекулу, полимер) можно окружить другими («боковыми») молекулами, связанными с нитью химическими связями. Электронная поляризация «боковых» молекул должна привести к некоторому притяжению между электронами в основной «нити». На языке теории экситонов речь идет о том, что электроны в «нити» обмениваются экситонами, распространяющимися по

*) Переход от фононного механизма к экситонному взаимодействию можно проиллюстрировать, заменяя в выражении $\Theta_D = \mathrm{const} \cdot M^{-1/2}$ массу иона M на электронную массу m. В результате получаем $\Theta/\Theta_D \sim (M/m)^{1/2} \gtrsim 100$. Однако такая оценка не дает, разумеется, ничего больше, чем использование и без того хорошо известных значений для энергий фононов и электронных экситонов.

**) Тем самым мы хотим исключить лишь нитевидные, слоистые и другие возможные «экзотические» проводящие (металлические) соединения.

***) Для той же цели можно применять также водородсодержащие примеси и включения с расчетом использовать взаимодействие электронов в металле со сравнительно высокочастотными колебаниями атомов водорода в молекулах примесей (см. [14]).

«боковым» молекулам. Такая модель (правда, без использования экситонной терминологии, что несущественно) впервые рассматривалась Литтлом [16] и достаточно широко известна; она многократно обсуждалась [17,21-23].

Основное возражение против одномерной модели состоит в том, что в этом случае (как и вообще в одномерных системах) флуктуации — отклонения состояния системы от среднего значения — очень велики и сверхпроводимость существовать не может (формально это значит, что $T_c = 0$). Такой вывод казался вероятным с самого начала, поскольку появление расходимостей и исчезновение дальнего порядка в бесконечных одномерных системах давно известно (см., например, [24]). Более детальное рассмотрение в применении к одномерным сверхпроводникам [21, 22, 25] привело к такому же заключению.

Интересно, что в этом случае оказывается плодотворной аналогия с идеальным бозе-газом. Как известно, бозе-эйнштейновская конденсация идеального газа формально является следствием того факта, что при равном нулю химическом потенциале число частиц в состояниях, отличных от основного (нижнего) состояния, оказывается конечным. Соответствующий интеграл для трехмерного газа имеет вид

$$n = \text{const} \cdot \int_0^\infty \frac{p^2\,dp}{\exp\left(\frac{p^2}{2mk_BT}\right) - 1},$$

и этот интеграл сходится, поскольку при $p^2/2mk_BT \ll 1$ подынтегральная функция есть $\text{const} \cdot dp$. Для одномерного газа, однако, число состояний пропорционально dp вместо p^2dp, и при малых p интеграл ведет себя как

$$\int_{p_{\min}} \frac{dp}{p^2} \sim \frac{1}{p_{\min}}.$$

В двумерном случае число состояний пропорционально $p\,dp$ и зависимость от $p_{\min}$ является логарифмической:

$$\int_{p_{\min}} \frac{dp}{p} \sim |\ln p_{\min}|.$$

Для бесконечной системы, конечно, $p_{\min} \to 0$ и получается расходящееся выражение. Такой результат означает, что состояние с нулевым химическим потенциалом не будет достигнуто, т. е. конденсация не происходит. Поскольку явление сверхпроводимости есть в известном смысле бозе-эйнштейновская конденсация электронных пар, естественно, что упомянутый результат переносится на явление сверхпроводимости. Значительно менее очевидно, что взаимодействие между частицами не меняет вывода об отсутствии конденсации. Но именно это и показано в работе [25]. Такое заключение, впрочем, не может вызвать удивление, если вспомнить, что взаимодействие не препятствует также появлению в бозе-системе макроскопического числа частиц, находящихся в состоянии с импульсом $\mathbf{p} = 0$ (под влиянием взаимодействия меняется лишь число таких сконденсированных частиц).

Итак, одномерная сверхпроводимость в собственном смысле слова оказывается, по всей вероятности, невозможной. Тем самым, правда, не исключается возможность «квазисверхпроводимости» (сверхпроводимость для одномерной системы конечной длины; крайне низкое, хотя и отличное от нуля сопротивление бесконечной системы). Но и в подобных

весьма проблематичных условиях одномерность является минусом: критическая температура под влиянием флуктуаций понижается, а в одномерном случае флуктуации особенно велики. Мы уже не говорим о том, что использовать отдельные макромолекулы в качестве проводников было бы весьма трудно с точки зрения создания контактов с другими проводниками и т. п.

Единственное практически интересное направление, связанное с идеей об одномерной сверхпроводимости, которое мы видим в настоящее время, состоит в использовании нитевидных структур [26]. Речь идет о химических соединениях, представляющих собой как бы совокупность проводящих нитей, «вложенных» в трехмерную непроводящую матрицу. Проводимость таких соединений в одном направлении $\sigma_{\parallel}$ значительно больше проводимости $\sigma_{\perp}$ в перпендикулярных направлениях (в нормальном состоянии при $T \to 0$ возможен, в принципе, случай $\sigma_{\parallel} \neq 0$, $\sigma_{\perp} = 0$). Такие структуры, с одной стороны, могут обладать преимуществом одномерных систем (типа длинных молекул, рассматривавшихся в [16]) в отношении возможности окружить проводящую нить со всех сторон молекулами с соответствующей электронной поляризуемостью (или, на экситонном языке, с подходящей экситонной зоной). С другой стороны, флуктуации в системе нитей (в нитевидной структуре) будут подавлены. Последнее в качественном отношении вполне понятно уже на упомянутом примере одномерного бозе-газа, а также на ряде других примеров (см., например, [21, 24]). Дело в том, что расходимость выражения для числа частиц n (или, например, для смещений атомов в одномерной цепочке) связана с учетом сколь угодно длинных волн ($p_{\min} \to 0$). Если же исключить из рассмотрения длинные волны за счет конечности длины цепочки (при этом цепочка может быть замкнутой и не иметь границ), то расходимость исчезает. Той же цели можно достичь, переходя от одной нити к совокупности параллельных нитей, находящихся друг от друга на некотором расстоянии порядка d. Тогда для волн с длиной $\lambda \gg d$ структура фактически является трехмерной (конечно, если между нитями имеется некоторое взаимодействие). Результат соответствующего количественного расчета [26] нам неизвестен. Ясно, однако, что какую-то «плату» за квазиодномерность нужно «заплатить», т. е. какое-то снижение критической температуры под влиянием флуктуаций будет иметь место. С этой точки зрения слоистые структуры выгоднее, но они могут оказаться менее благоприятными с точки зрения возможности достижения максимальных значений g. Прежде чем коснуться этого вопроса, остановимся на двумерной (поверхностной) сверхпроводимости.

6. ПОВЕРХНОСТНАЯ (ДВУМЕРНАЯ) СВЕРХПРОВОДИМОСТЬ

Независимо от проблемы высокотемпературной сверхпроводимости (и до появления статьи [16], посвященной одномерной сверхпроводимости) было обращено внимание [18] на возможность появления сверхпроводимости в двумерной (поверхностной) электронной системе. Особенно существенно при этом, что такую систему можно, в принципе, реализовать на основе электронного газа, заполняющего поверхностные уровни в кристалле (речь идет о так называемых уровнях Тамма — состояниях, в которых электрон локализован вблизи поверхности кристалла, но может двигаться вдоль этой поверхности). Поскольку в двумерном случае притягивающиеся между собой электроны всегда образуют пары (см. выше), вырождение поверхностного электронного газа для появления сверхпроводимости может быть и не обязательно. Но это другая сторона проблемы. Вообще же желательно иметь побольше электронов

на поверхностных уровнях, в силу чего газ будет вырожден и формально можно применять теорию БКШ. В результате получается выражение типа (1) (подробнее см. [18]). Если не касаться трудностей технического характера (создание чистых поверхностей с проводимостью поверхностного типа весьма затруднительно), то возможность поверхностной сверхпроводимости *) встречает лишь одно возражение: в бесконечной двумерной системе дальний порядок, вообще говоря, невозможен, так как он разрушается в результате флуктуаций. Например, как мы видели, двумерный бозе-газ не конденсируется. Но это возражение все же отнюдь не закрывает возможности получить поверхностные (двумерные) сверхпроводники макроскопических, хотя и конечных размеров (то же можно сказать о поверхностных кристаллах; см. [24], § 147). Дело в том, что критическая температура для конечной двумерной системы (размер L) меняется по закону типа

$$T_c \sim \frac{\text{const}}{\ln(L/a)}. \tag{9}$$

Здесь a — некоторый атомный размер (предполагается, что электроны локализованы в области порядка a вблизи поверхности, характерный размер которой L). Например, для идеального бозе-газа в пленке (толщина d, длина и ширина L) температура конденсации (см. [28])

$$T_c = \varkappa T_{c,\infty}, \qquad \varkappa \sim \frac{n^{1/3} d}{\ln(L^2 n d)} \qquad (\text{при } \varkappa \ll 1). \tag{10}$$

Здесь $T_{c,\infty}$ — температура конденсации для бесконечного трехмерного газа и n — концентрация бозонов. Если $d \sim a$ и $n = a^3$, то приходим к выражению (9), где a — среднее расстояние между частицами. При $d \sim n^{-1/3} = a \sim 3 \cdot 10^{-8}$ *см* коэффициент $\varkappa \sim 1/\ln(L/a) \sim 1/25$ для $L \sim 300$ *см*. В то же время для нити диаметром d и длиной L

$$T_c = \varkappa T_{c,\infty}, \qquad \varkappa \sim \frac{d^2 n^{1/3}}{L} \qquad (\text{при } \varkappa \ll 1). \tag{11}$$

При $d \sim n^{-1/3} = a \sim 3 \cdot 10^{-8}$ коэффициент $\varkappa \sim a/L \sim 1/25$ для $L \sim 10^{-6}$ *см*. Подобное колоссальное различие значений L достаточно ясно иллюстрирует преимущества пленок по сравнению с нитями. Таким образом, хотя с увеличением размеров критическая температура T_c поверхностного сверхпроводника зависит от величины и формы поверхности, само значение T_c может оставаться не таким уж малым даже для поверхностей с вполне макроскопическими размерами. Поэтому вопрос о поверхностной сверхпроводимости сам по себе (даже если значения $T_c \leqslant 10°$ K) заслуживает пристального внимания. Интересно, в частности, что поверхностным сверхпроводником мог бы быть непроводящий кристалл (т. е. кристалл, обладающий только поверхностной проводимостью) или нормальный металл (предполагается, что в объеме сверхпроводимость вообще не возникает или для нее критическая температура ниже, чем для поверхностной сверхпроводимости). К сожалению, нам не известно о каком-либо прогрессе в этом направлении (см., однако, [37]).

---

*) В литературе (см., например, [8]) поверхностной сверхпроводимостью часто называют явление макроскопического характера, состоящее в появлении сверхпроводимости в некотором слое сверхпроводника вблизи его поверхности. Такую сверхпроводимость, быть может, лучше называть сверхпроводимостью III рода (см. [27]). Во всяком случае, в настоящей статье термин «поверхностная сверхпроводимость» употребляется в совсем другом смысле — речь идет о локализации электронов на микроскопических расстояниях вблизи поверхности.

Если поверхностная сверхпроводимость обусловлена, в смысле механизма притяжения между электронами, обменом фононами (при учете также поверхностных рэлеевских волн, т. е. поверхностных фононов), то соответствующее значение T_c должно, конечно, быть ограничено условием (8). Но как раз в случае поверхностной сверхпроводимости особенно удобно, с принципиальной точки зрения, привлечь экситонный механизм. Так, даже в случае поверхности металла, взаимодействия электронов на этой поверхности с экситонами можно достичь, покрывая поверхность диэлектриком [19, 20]. В этом случае, очевидно, экситоны распространяются в основном в диэлектрике, но могут обусловливать притяжение между электронами, находящимися на поверхностных уровнях металла (рис. 1)

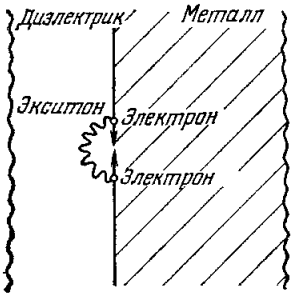

Рис. 1.

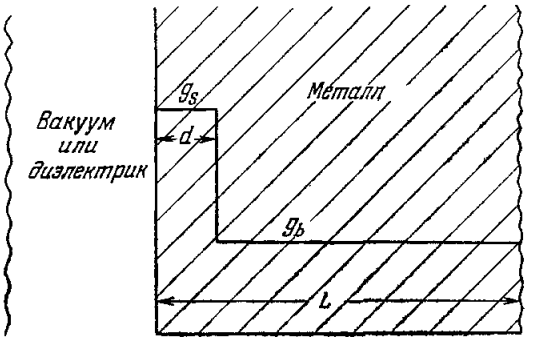

Рис. 2.

или другого диэлектрика. Однако трудности, связанные с самим созданием поверхностных проводников (а следовательно, и сверхпроводников), делают в этом случае проблему использования экситонного механизма и повышения T_c несколько академичной.

Вышеуказанные соображения все же представляют интерес, так как они без труда переносятся на более реальные системы. Прежде всего, можно задать вопрос о влиянии диэлектрических покрытий на объемную сверхпроводимость в металле. Так, допустим, что в глубине металла притяжение между электронами характеризуется параметром $g = g_b$, но вблизи поверхности значение g повышено за счет действия некоторого дополнительного механизма взаимодействия. В простейшей модели, например, можно считать, что вблизи поверхности в слое, толщиной d, параметр $g = g_s > g_b$ (рис. 2). Разумеется, критическая температура при этом повысится, но этот эффект ничтожен [27, 29, 30], если только L (толщина сверхпроводящей пластины) значительно превышает d. Дело в том, что для системы с параметром g, меняющимся в согласии с рис. 2, в грубом приближении, при $d \ll \xi_0 \sim \hbar v_F / k_B T_c$ (v_F — скорость на поверхности Ферми, ξ_0 — длина когерентности),

$$T_c \sim \Theta e^{-1/\bar{g}},$$

где

$$\bar{g} = \frac{g_s d + g_b L}{d + L}.$$

Очевидно, в этом случае $\bar{g} \cong g_b$ при $L \gg d$. Такой результат физически понятен, ибо электроны проводят лишь небольшое время в слое толщиной d и увеличение притяжения между ними в этом слое не сказывается на энергии связи электронных пар.

Ясно, таким образом, что для использования поверхностного эффекта (увеличения g вблизи поверхности) нужно применять тонкие металлические слои *). Так мы приходим к модели «сэндвича», которая, по нашему мнению, является наиболее многообещающей [28] наряду со слоистыми или нитевидными химическими соединениями.

7. СВЕРХПРОВОДЯЩИЕ «СЭНДВИЧИ»

«Сэндвичем» мы называем слоистую структуру диэлектрик — металл — диэлектрик (рис. 3). Проводимость «сэндвича» обеспечивается наличием металлической пленки (толщина d, концентрация электронов n), а притяжение между электронами, по идее, повышается за счет обмена экситонами, распространяющимися в основном в диэлектрических областях (пластинах) «сэндвича». В такой системе не приходится беспокоиться об обеспечении самой проводимости, в отличие от случая весьма капризной поверхностной проводимости, обусловленной наличием поверхностных уровней. Точнее, требование, чтобы пленка проводила ток, является условием, которое можно и нужно контролировать. Известно, что можно создать пленки, хорошо проводящие ток вплоть до толщин порядка 30Å. Возможно, что более тонкие пленки не проводят ток только потому, что металл при напылении пленки собирается в капельки и не удается создать равномерный металлический слой. Автор некомпетентен в этом вопросе, но позволит себе заметить, что не видит причин, мешающих, в принципе, создать проводящие пленки толщиной в 2—4 атомных слоя, т. е. толщиной ~5—10Å. Этот вопрос, разумеется, очень важен, ибо металлическая пленка в «сэндвиче», по всей вероятности, должна быть сделана возможно более тонкой. В противном случае взаимодействие между электронами и экситонами будет заметно экранироваться, что поведет к самому опасному для «сэндвичей» результату — к уменьшению параметра связи g.

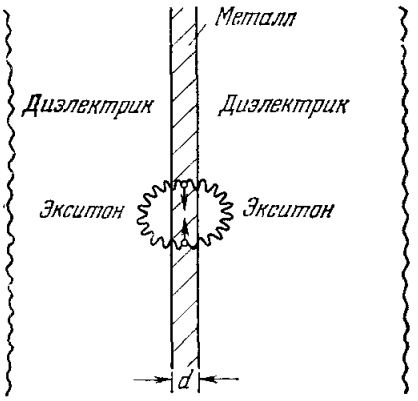

Рис. 3.

Для идеального электронного газа

$$E_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m}, \qquad n = \frac{k_F^3}{3\pi^2} = \frac{(2mE_F)^{3/2}}{3\pi^2\hbar^3},$$
$$D_s = \frac{1}{k_s} = \left(\frac{E_F}{6\pi e^2 n}\right)^{1/2} = \pi^{1/2}\hbar^{3/2}\,(2^{5/4} e m^{3/4} E_F^{1/4})^{-1}; \tag{12}$$

здесь D_s — характерный радиус экранировки (остальные обозначения очевидны, но все же напомним, что $\hbar k_F$ и E_F — импульс и энергия на

*) Поверхностный эффект можно попытаться использовать и в ряде других случаев. Например, Д. Брюер поставил вопрос о возможности изменять критическую температуру для предполагаемого перехода He^3 в сверхтекучее состояние в результате взаимодействия атомов He^3 с материалом подложки. Хотя такое направление по ряду причин не является особенно обещающим, оно представляется интересным, поскольку в качестве подложки можно использовать вещества с весьма разнообразными свойствами (металлы, диэлектрики, поляризованные сегнетоэлектрики; в последнем случае на пленку гелия будет действовать также макроскопическое электрическое поле).

границе Ферми). Для хороших металлов ($E_F \sim 1-10$ *эв*) длина $D_s \sim (1 \div 3)\cdot 10^{-8}$ *см*, и ясно, что экранирование действительно может быть не слишком велико ($d/D_s \sim 1-2$) только для самых тонких пленок. Использование так называемых полуметаллов и полупроводников (см. [23, 31]), пока электронный газ вырожден, вряд ли позволяет существенно повысить значение D_s, зависящее от E_F по закону $E_F^{-1/4}$, если только не использовать материалы с высокой неэлектронной частью проницаемости ε_0 (в этом случае $D_s = \sqrt{E_F\varepsilon_0/6\pi e^2 n}$). Не нужно также забывать, что уменьшение экранировки увеличивает кулоновское отталкивание между электронами (однако опасаться полного отсутствия экранировки, как это имеет место в одномерном случае [32], не приходится).

Для того чтобы экситонный механизм притяжения между электронами мог проявиться в полную силу, нужно, как уже указывалось, стремиться одновременно к максимальному ослаблению взаимодействия электронов с фононами. С этой точки зрения трехмерные структуры обещают мало хорошего. В случае же «сэндвичей» можно надеяться на известное подавление фононных степеней свободы (этот важный вопрос, однако, остается недостаточно ясным).

Электронный газ в пленке становится двумерным, когда расстояние между уровнями, отвечающими поперечному движению электронов, превосходит энергию Ферми E_F. В самом деле, движение вдоль перпендикулярной к пленке оси z ограничено и

$$E = \frac{\hbar^2}{2m}(k_x^2 + k_y^2) + E_{\perp,\, l}, \quad \text{где} \quad E_{\perp,\, l} \sim \frac{\hbar^2 l^2}{2md^2}, \qquad l = 0,\ 1,\ 2,\ \ldots$$

При

$$E_{\perp,\,1} \sim \frac{\hbar^2}{2md^2} > E_F = \frac{\hbar^2}{2m}(k_{x,\,F}^2 + k_{y,\,F}^2), \quad kT < E_F, \quad kT_c < E_F$$

энергия электронов зависит практически лишь от k_x и k_y, т. е. электронный газ является двумерным в импульсном пространстве (именно о такой двумерности и идет речь; то же относится и к газу на поверхностных уровнях). При $d \sim 10^{-7}$ *см* $E_{\perp,\,1} \sim \hbar^2/2md^2 \sim 10^{-13}$ *эрг* $\cong 0{,}01$ *эв* $\cong 10^2$ °K, а при $d \sim 3\cdot 10^{-7}$ *см* уже $E_{\perp,\,1} \sim 10^0$ K. Если вспомнить, что даже двумерная сверхпроводящая система вполне может иметь макроскопический размер, становится ясным, что для «сэндвичей» опасаться сильного влияния флуктуаций нет оснований, особенно при $T_c \gtrsim 100°$ C.

К сожалению, все эти соображения не носят количественного характера. В то же время зависимость T_c от g в рамках теории БКШ является экспоненциальной (формула (1)), а выражения типа (9) и (12) пригодны лишь для ориентировки. В связи с этим может оказаться, что даже для оптимально выбранных параметров критическая температура для «сэндвичей» не может быть сделана высокой, скажем большей 20—40° K. Но по меньшей мере с таким же основанием можно надеяться подобрать параметры системы таким образом, что будет достигнута высокотемпературная сверхпроводимость.

В простейшей модели подбору подлежат значения d, n, ω_c и $\Delta\omega$ (для полупроводниковой пленки существенно также значение неэлектронной части проницаемости ε_0). Здесь d и n относятся к металлической пленке (см. выше), а ω_c и $\Delta\omega$ характеризуют положение и ширину экситонной зоны в диэлектрических пластинах. Очевидно, $\hbar\omega_c/k_B \sim \Theta$ в формуле (1); от ширины зоны $\Delta\omega$ должен зависеть параметр g. В более сложных моделях T_c будет зависеть от всего экситонного спектра в диэлектрике

(т. е. от вида тензора $\varepsilon_{ij}(\omega, \mathbf{k})$ *)), от граничных условий на границе металл — диэлектрик и от характеристик металлической пленки.

Некоторые простые модели «сэндвичей» сейчас исследуются теоретически, но в силу отмеченного характера задачи трудно сказать, насколько надежны будут соответствующие оценки не только самого значения T_c, но даже вида зависимости T_c от d, n, ω_c и $\Delta\omega$. Вместе с тем и без детальных расчетов вряд ли можно сомневаться в том, что с учетом практических возможностей нужно выбирать параметры «сэндвича» в пределах

$$d \sim 10-30\ \text{Å}, \quad n \sim 10^{18}-10^{23}\ см^{-3}, \quad \hbar\omega_c \sim 0{,}3-3\ эв,$$
$$\hbar\,\Delta\omega \sim 0{,}1-0{,}3\ эв, \quad \varepsilon_0 \sim 1-30.$$

Одновременно нужно стремиться к максимальному ослаблению взаимодействия электронов с фононами.

Заметим, что изучение влияния диэлектрических покрытий на критическую температуру пленок уже не раз проводилось. На опыте приходилось фактически иметь дело и с системами типа «сэндвич». Природа наблюдавшихся в этих исследованиях изменений T_c остается, однако, недостаточно ясной. Пленки сверхпроводника обычно были довольно толстыми, а характер экситонного спектра в диэлектрических пленках оставался невыясненным. По всем этим причинам мы не будем здесь обсуждать имеющийся экспериментальный материал (см., например, [33,34,37, 38] **)).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Неопределенность выводов, касающихся параметров и самой возможности создания высокотемпературных сверхпроводников, может вызвать чувство неудовлетворенности. Нам представляется, однако, что для этого не больше оснований, чем в случае большинства других проблем физики твердого тела. В частности, критическая температура T_c для известных сверхпроводников может быть лишь довольно грубо оценена и о ее надежном и точном вычислении говорить еще не приходится. Довольно естественно с этой точки зрения, что еще не получено надежных оценок T_c для «сэндвичей» и проводников с нитевидной или слоистой структурой (слоистые проводники, по существу, представляют собой стопки «сэндвичей»).

То обстоятельство, что высокотемпературные сверхпроводники еще не были получены, также ни в какой мере не может дискредитировать саму подобную возможность. Подходящие нитевидные и слоистые проводящие структуры, насколько нам известно, как синтезированы, так и исследованы лишь в очень небольшом количестве случаев. «Сэндвичи» с благоприятными параметрами в контролируемых условиях еще не создавались. В то же время уже из качественных соображений, на которых мы останавливались, представляется очевидным, что экситонный

---

*) На границе диэлектрика могут существовать поверхностные экситоны, которые описываются тензором $\varepsilon_{ij}(\omega, \mathbf{k})$ лишь в длинноволновом пределе (см. [12]). Впрочем, в кристаллах и для описания объемных экситонов при $k \sim 2\pi/a$ (a — параметр решетки) ограничиться использованием тензора $\varepsilon_{ij}(\omega, \mathbf{k})$ уже не представляется возможным.

**) Заметим, что представляется соблазнительным попытаться создать «сэндвичи» на основе расколотых в вакууме непроводящих кристаллов, как это предложил в разговоре с автором С. Адкинс. При этом предполагается, что на получающиеся при раскалывании поверхности наносятся тонкие металлические пленки, после чего поверхности вновь соединяются.

механизм сверхпроводимости, если и приведет к высоким значениям T_c, то только в особенно благоприятных случаях. Это связано, в рамках приближения теории БКШ, с необходимостью создать условия, в которых параметр взаимодействия $g \geqslant 1/4$. Наибольшие значения g должны достигаться, по-видимому, для химических соединений нитевидного или слоистого типа. Но управлять составом и свойством таких соединений достаточно трудно. Между тем для систем типа «сэндвич» можно надеяться со значительно большей легкостью подбирать и контролировать различные параметры. Поэтому «сэндвичи» представляются нам заслуживающими пристального внимания, хотя перспективы получения достаточно высоких значений g в этом случае, видимо, хуже, чем для химических соединений слоистого и нитевидного типов.

Нет сомнений в том, что задачу создания высокотемпературных сверхпроводников нужно пытаться решать на всех возможных направлениях. Настоящая статья написана для того, чтобы убедить читателей в существовании таких достаточно перспективных направлений.

Только в итоге очень большой, преимущественно экспериментальной работы можно будет сказать, оправданы или, наоборот, беспочвенны имеющиеся надежды на возможность создания высокотемпературных сверхпроводников.

Физический институт
им. П. Н. Лебедева АН СССР

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Э. Линтон, Сверхпроводимость, М., «Мир», 1964.
2. У. Сэмпсон, П. Крейг, М. Стронгин, УФН **93** (4), 703 (1967).
3. J. Bardeen, L. N. Cooper, J. R. Schrieffer, Phys. Rev. **106**, 162; **108**, 1175 (1957).
4. Л. Д. Ландау и Е. М. Лифшиц, Квантовая механика, М., Физматгиз, 1963.
5. L. Cooper, Phys. Rev. **104**, 1189 (1956).
6. Дж. Бардин, Дж. Шриффер, Новое в изучении сверхпроводимости, М., Физматгиз, 1962.
7. J. R. Schrieffer, Theory of Superconductivity, Benjamen, New York, 1964.
8. P. G. de Gennes, Superconductivity of Metals and Alloys, Benjamen, New York, 1966.
9. В. Л. Гинзбург, Д. А. Киржниц, ЖЭТФ **47**, 2006 (1964).
10. Д. Пайнс, Элементарные возбуждения в твердых телах, гл. 5, М., «Мир», 1965.
11. В. Л. Гинзбург, Г. Ф. Жарков, Письма ЖЭТФ 5, 275 (1967).
12. В. М. Агранович, В. Л. Гинзбург, Кристаллооптика с учетом пространственной дисперсии и теория экситонов, М., Физматгиз, 1965.
13. Р. Нокс, Теория экситонов, М., «Мир», 1966.
14. В. З. Кресин, ДАН **165**, 1059 (1965).
15. Б. Т. Гейликман, УФН **88** (2), 327 (1966).
16. W. A. Little, Phys. Rev. **A134**, 1416 (1964).
17. Ю. А. Бычков, Л. П. Горьков, И. Е. Дзялошинский, ЖЭТФ **50**, 738 (1966).
18. В. Л. Гинзбург, Д. А. Киржниц, ЖЭТФ **46**, 397 (1964).
19. В. Л. Гинзбург, ЖЭТФ **47**, 2318 (1964).
20. В. Л. Гинзбург, Phys. Lett. **13**, 101 (1964).
21. R. A. Ferrel. Phys. Rev. Lett. **13**, 330 (1964).
22. T. M. Rice, Phys. Rev. **A140**, 1889 (1965).
23. Л. В. Келдыш, УФН **86** (2), 327 (1965).
24. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, Статистическая физика, М., Физматгиз, 1964.
25. P. C. Hohenberg, Phys. Rev. **158**, 383 (1967).
26. И. Е. Дзялошинский, Выступление на научной сессии ООПФ АН СССР 28 сентября 1967 г.

27. W. Silvert, Physics 2, 153 (1966).
28. В. Л. Гинзбург, Д. А. Киржниц, ДАН СССР **176**, 553 (1967).
29. L. Cooper, Phys. Rev. Lett. **6**, 689 (1961).
30. Д. А. Киржниц, Е. Г. Максимов, Письма ЖЭТФ **2**, 442 (1965).
31. В. З. Кресин, Б. А. Тавгер, ЖЭТФ **50**, 1689 (1966).
32. C. Kuper, Phys. Rev. **150**. 189 (1966).
33. Е. Г. Максимов, УФН **88** (3), 587 (1966).
34. M. Strongin, O. F. Kammerer, D. H. Duglass, M. H. Cohen, Phys. Rev. Lett. **19**, 121 (1967).
35. Н. Е. Алексеевский, Доклад на сессии ООПФ АН СССР 28 сентября 1967 г., УФН **95** (2) (1968).
36. С. В. Вонсовский, М. С. Свирский, ЖЭТФ **47**, 1354 (1964).
37. D. G. Naugle, Phys. Lett. **A25**, 688 (1967).
38. F. R. Gamble, H. M. McConnell, Phys. Lett. **A26**, 162 (1968).
39. Ю. И. Балкарей, Д. И. Хомский, Письма ЖЭТФ **3**, 281 (1966).