

УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК

537.312.62

НОВЫЕ СВЕРХПРОВОДНИКИ *)

Н. Е. Алексеевский

Явление сверхпроводимости в настоящее время все более и более привлекает внимание широкого круга физиков. Это связано главным образом с тем, что появилась реальная возможность его практического использования. Одним из направлений в изучении сверхпроводимости является получение новых сверхпроводников и исследование их свойств. В последние годы было обнаружено много сверхпроводников

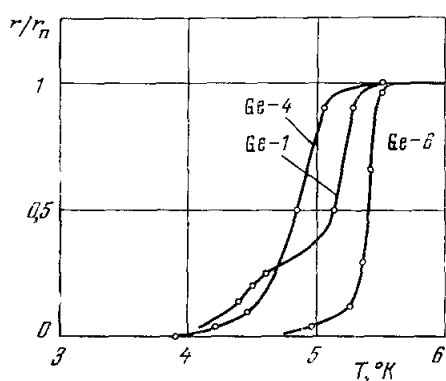


Рис. 1. Кривые перехода образцов германия при давлении 120 кбар (по ⁵).

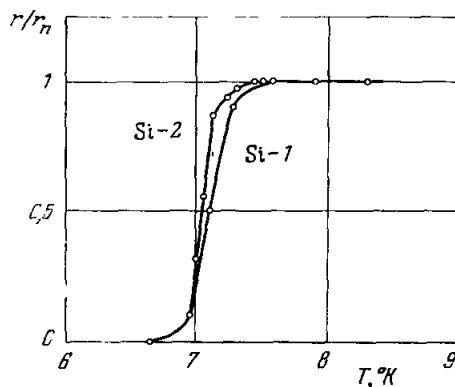


Рис. 2. Кривые перехода образцов кремния при давлении 120—130 кбар (по ⁵).

с различными критическими температурами. Подробные сведения о многих из них содержатся в обстоятельном обзоре Робертса ¹ и статье Маттиаса и др. ². Мы кратко остановимся лишь на некоторых новых типах сверхпроводников, обнаруженных в последние 3—4 года.

Если начать с чистых элементов, то следует отметить открытие сверхпроводимости у германия и кремния. Как известно, при обычных условиях оба эти элемента являются полупроводниками, и сверхпроводимость появляется у них лишь под давлением 120 кбар, подобно тому как это имеет место у Se и Te ³⁻⁵. При таком давлении эти элементы испытывают полиморфное превращение. На рис. 1 и 2 приведены кривые перехода образцов Ge и Si в сверхпроводящее состояние. Из-за хрупкости Ge и Si в исходном состоянии для измерения под давлением их предварительно

*) Дополненный текст доклада, прочитанного 28 сентября 1967 г. на сессии Отделения общей и прикладной физики АН СССР.

растирали в порошок и измеряли сопротивление спрессованного порошка в зависимости от температуры при постоянном давлении. Оба элемента

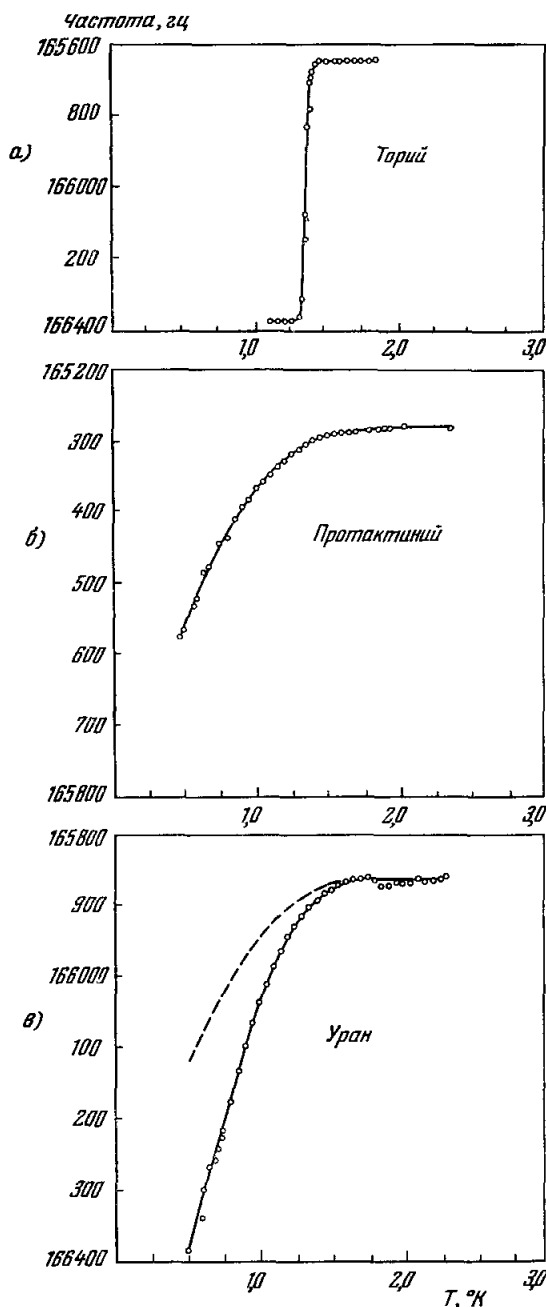


Рис. 3. Кривые перехода, полученные в ^{8,9} для образцов тория (а), протактиния (б) и урана (в).

при $T = 0,7 - 0,8$ °К. Необходимо, однако, заметить, что α -уран переходит в сверхпроводящее состояние под давлением 8—10 кбар ¹⁰.

Исследование пленок чистых металлов показало, что в ряде случаев пленки переходят в сверхпроводящее состояние при существенно более

ходу проводимости. Величина $\rho_{300} \text{ } ^\circ\text{K} / \rho_{4,2} \text{ } ^\circ\text{K}$ у Ge варьировалась от 18 до 27, а у Si — от 2 до 5,1. К сожалению, полиморфные превращения Ge и Si являются обратимыми, и после снятия давления эти элементы, так же как Te и Se, перестают быть сверхпроводниками, превращаясь вновь в полупроводники, которые, как правило, при обычных условиях в сверхпроводящее состояние не переходят. Исключением является Ge, легированный Te. Так, например, сплав Ge с Te состава $\text{Ge}_{0,83}\text{Te}$, как известно ⁶, переходит в сверхпроводящее состояние и обнаруживает при этом зависимость критической температуры от концентрации носителей ^{6, 7}.

Весьма интересна сверхпроводимость протактиния. Протактиний ⁸ переходит в сверхпроводящее состояние при $T = 1,4$ °К. Его можно рассматривать как первый элемент 5f-серии. Исследованный в ⁸ протактиний получался редукцией PaF_4 парами Li при 1300° С. На рис. 3 приведены кривые перехода тория, протактиния и урана из работ ^{8, 9}. К сожалению, единообразие сверхпроводящих свойств актинидов, которое следует из приведенных кривых, несколько нарушается тем, что у α -урана сверхпроводимость, по-видимому, отсутствует, и он переходит в сверхпроводящее состояние лишь в β - и γ -фазах, присутствие следов которых в образцах и приводит к появлению сверхпроводимости

высоких температурах, чем соответствующие массивные металлы. Так, например, в ¹¹ были исследованы пленки вольфрама, критическая температура которых достигала $4,1^\circ$ (толщина таких пленок была $2 \cdot 10^{-5}$ см).

Такое резкое возрастание критической температуры авторы склонны рассматривать как следствие проявления «поверхностной» сверхпроводимости, рассмотренной в работе В. Л. Гинзбурга ¹², которая возникает из-за образования на поверхности пленки слоя окисла. В работе ¹³, однако, было показано, что у пленок вольфрама, рения и молибдена на поверхности может образоваться слой субокисла M_3O (в случае W) или субнитрида (в случае Mo и Re). Поэтому весьма вероятно, как это отмечают авторы ¹³, что критическую температуру пленки определяет сверхпроводимость этих соединений. Полученные в этой работе критические температуры имели следующие значения:

для пленок вольфрама $3,35^\circ K$, для пленок молибдена $5^\circ K$ и для пленок рения $7^\circ K$, при этом для всех пленок, имевших такие значения критической температуры, на рентгенограммах наблюдались линии, характерные для структуры β -W (рис. 4) или гранецентрированного субнитрида. Проведенные нами исследования сверхпроводимости пленок рения ¹⁴ показали, что в том случае, когда пленки получают испарением в замкнутом вакуированном сосуде и их сверхпроводимость исследуется таким образом, что сосуд с пленкой не

вскрывается и пленка не соприкасается с атмосферой, критическая температура пленки практически не отличается от критической температуры массивного рения. Если же пленка приготовлена при испарении рения, нагреваемого электронным лучом, а затем, перед помещением в криостат, выносится на воздух, ее критическая температура оказывается существенно выше и обычно составляет $3,5^\circ K$. Эти данные подтверждают влияние контакта пленки с атмосферой воздуха на возрастание ее критической температуры.

В некоторых работах делалась попытка объяснить возрастание критической температуры пленок алюминия и ее зависимость от толщины образованием оксидного слоя и связанной с ним поверхностной сверхпроводимостью (см., например, ¹⁵). Данные ¹⁶ говорят, однако, о том, что образование оксидного слоя является, во всяком случае, не единственной причиной повышения T_K пленки. Не исключено, что в случае алюминия увеличение критической температуры пленки может быть связано с эффектом квантования, рассмотренным в ¹⁷. Следует заметить, что эффект квантования не исключает возможности влияния оксидного слоя на T_K .

Число открытых в последние годы сверхпроводников среди соединений существенно больше, чем среди чистых элементов. К металлическим соединениям со структурой β -W ^{*}, как известно, относятся самые высокотемпературные сверхпроводники, например, Nb_3Sn ($T_K = 18,05^\circ K$), V_3Si ($T_K = 17,1^\circ K$). Однако ряд соединений с такой решеткой не обладает

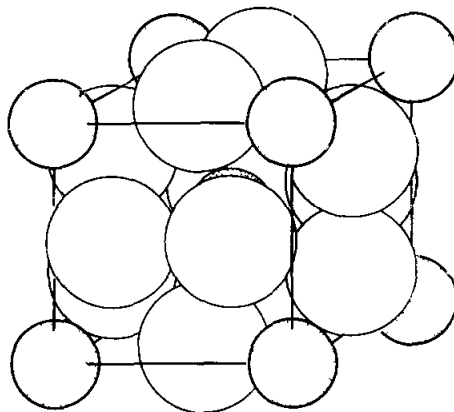


Рис. 4. Кристаллическая структура β -W ($A = 15$).

Большими светлыми кружками обозначены атомы переходного металла.

^{*}) Как известно, структура β -W в действительности является структурой W_3O .

сверхпроводимостью вообще, например V_3Ir ($T_K < 0,3^\circ K$), либо имеет низкую T_K — V_3Sb ($T_K = 0,8^\circ K$). Краткая сводка данных по этим соединениям приведена в табл. I (в скобках указана критическая температура 18 в $^\circ K$).

V_3Si имеет полиморфное превращение в области температур $20-30^\circ K$, переходя в тетрагональную фазу 19 . Степень тетрагональности на протяжении нескольких градусов ниже точки превращения увеличивается до своего предельного значения, при котором $c/a = 1,0025$. Полиморфное превращение, подобное тому, которое имеет место у V_3Si , по-видимому, происходит также у других соединений, имеющих структуру β -W, например, Nb_3Sn 20,21 . Высокие критические температуры соединений, имеющих структуру β -W, стимулируют поиски новых сверхпроводников среди соединений с такой структурой. Однако такие поиски могут приводить и к ошибочным результатам.

Недавно в печати появилось сообщение 22 о том, что обнаружена сверхпроводимость у соединения V_3In с $T_K = 13,9^\circ K$. В этой же работе авторы сообщают, что они получили ряд других соединений на основе V, имеющих структуру β -W. Образцы готовились путем диффузионного отжига ванадиевой проволоки в кварцевой ампуле при $T = 1000-1200^\circ C$ в течение 20 часов. Н. Н. Михайловым и автором была сделана попытка получить V_3In и V_3Al путем спекания прессованных образцов в высокочастотной печи, подвешенных на ванадиевой фольге в кварцевой ампуле 23 . При этом была обнаружена сверхпроводимость у V_3In при $T_K = 10^\circ K$ и у V_3Al при $T_K = 15^\circ K$. Однако, как выяснилось в дальнейшем, если стенки кварцевой ампулы покрыть ванадиевой фольгой (в случае V_3In) или провести спекание в алуновом тигле (в случае V_3Al), то T_K резко снижается (до $1,9^\circ K$). Проведенный спектральный анализ показал, что у всех образцов, сверхпроводящих при $T \geq 10^\circ K$, наблюдалась интенсивная линия Si, тогда как у образцов, имевших низкие T_K , линии Si не были обнаружены. Все это заставляет предположить, что и в 22 происходило раскисление поверхности кварца парами металлов и образование тройных систем $V_3In_xSi_{1-x}$, которые и имели решетку типа β -W 23 . Весьма вероятно, что соединения V_3In и V_3Al либо вообще не существуют, либо они образуются лишь при определенных специальных условиях 24 .

По мнению ряда авторов, для соединений, имеющих структуру β -W, существенно то, что атомы переходного металла образуют трехмерную сетку, состоящую из трех взаимно перпендикулярных линейных цепочек атомов (например, ниобия). Такая сетка позволяет рассматривать движение электрона вдоль линейной цепочки как квазиодномерное 25 ; нарушение порядка в этой цепочке, т. е. замена атома переходного металла на вторую компоненту, снижает T_K 26 . По-видимому, с этим связано повышение T_K у Nb_3Ge при приближении состава к стехиометрическому 27 . В последнее время появились соображения о существенной роли низколежащих оптических ветвей колебаний решеток типа β -W в появлении сверхпроводимости 28 . С этим связывают также полиморфизм V_3Si 19 . Опыты по измерению скорости звука в области $4,2-300^\circ K$ показали, что кристалл V_3Si теряет жесткость по отношению к сдвиговым колебаниям, распространяющимся в направлении $[110]$ $^{29, 30}$. Модуль упругости, отвечающий такой деформации, резко уменьшается при уменьшении температуры. При $30^\circ K$ этот модуль столь мал, что кристалл становится для звука непрозрачным. Колебания решетки, распространяющиеся вблизи бинарных осей, имеют аномально низкую скорость. Смещение T_K при одностороннем сжатии оказывается сильно анизотропным; так, $\left(\frac{\partial T_K}{\partial P}\right)_{(100)} = -5 \cdot 10^{-4}$ град/атм 31 , а при гидростатическом сжатии $\left(\frac{\partial T_K}{\partial P}\right) = +2 \cdot 10^{-4}$ град/атм 32 .

Все сказанное говорит о большой роли фононного спектра; однако следует все же заметить, что высокие T_K имеют лишь соединения с большой

Таблица 1

					¹³ Al	¹⁴ Si	¹⁵ P
					Nb ₃ Al (17,5) Mo ₃ Al (0,58)	V ₃ Si (17,4) Cr ₃ Si Mo ₃ Si (1,30)	
²⁶ Fe	²⁷ Co	²⁸ Ni	²⁹ Cu	³⁰ Zn	³¹ Ga	³² Ge	³³ As
	V ₃ Co				V ₃ Ga (16,5) Cr ₃ Ga Nb ₃ Ga (14,5) Mo ₃ Ga (0,76)	V ₃ Ge (6,01) Cr ₃ Ge Nb ₃ Ge (6,90) Mo ₃ Ge (1,43)	V ₃ As
⁴⁴ Ru	⁴⁵ Rh	⁴⁶ Pd	⁴⁷ Ag	⁴⁸ Cd	⁴⁹ In	⁵⁰ Sn	⁵¹ Sb
Cr ₃ Ru (3,3)	V ₃ Rh (0,38) Cr ₃ Rh Nb ₃ Rh (2,50)				Nb ₃ In (9,2)	V ₃ Sn (7,0) Nb ₃ Sn (18,05) Ta ₃ Sn (6,4)	Ti ₃ Sb (5,8) V ₃ Sb (0,80) Nb ₃ Sb
⁷⁶ Os	⁷⁷ Ir	⁷⁸ Pt	⁷⁹ Au	⁸⁰ Hg	⁸¹ Tl	⁸² Pb	⁸³ Bi
Nb ₃ Os (1,05) Mo ₃ Os (7,2)	Ti ₃ Ir (5,4) V ₃ Ir Cr ₃ Ir (0,45) Nb ₃ Ir (1,7) Mo ₃ Ir (8,8)	Ti ₃ Pt (0,58) V ₃ Pt (2,83) Cr ₃ Pt Nb ₃ Pt (9,2)	Ti ₃ Au V ₃ Au (0,74) Zr ₃ Au (0,92) Nb ₃ Au (11,5)			Zr ₃ Pb (0,76)	

электронной теплоемкостью, т. е. с большой плотностью состояний электронов на поверхности Ферми. В табл. II приведены данные о коэффициенте γ при линейном члене теплоемкости для пяти соединений, имеющих структуру β -W³³.

Таблица II

	T_K , °K	$\gamma \cdot 10^4$, $\frac{\text{кал}}{\text{моль} \cdot \text{град}}$	Θ_D , °K
Nb ₃ Sn	18,05	150	290
V ₃ Ga	16,6	244	310
V ₃ Si	17,1	186	330
V ₃ Ge	6,1	73	405
Mo ₃ Ir	8,5	30	325

Из сравнения приведенных данных о γ у первых трех соединений с величинами γ , полученными для других сверхпроводников, отчетливо видно, что у соединений, имеющих высокую T_K , γ существенно выше. Высокие значения плотности состояний таких соединений вполне достаточны для того, чтобы обеспечить их высокие T_K , и поэтому не исключено, что отмеченная выше специфика упругих свойств решетки не играет

основной роли. Весьма вероятно, однако, что как высокое значение плотности состояний, так и особенности упругих свойств таких соединений являются следствием того, что у них уровень Ферми расположен очень близко от узкого максимума плотности состояний³².

Наиболее актуальным вопросом при исследовании сверхпроводимости, естественно, является вопрос о выяснении возможности увеличить верхний предел критической температуры, т. е. подняться выше значения T_K , которое имеет Nb₃Sn (18,05 °K). В последнее время появились работы, показавшие, что такое повышение возможно. При исследовании четырехкомпонентной системы Nb — Sn — Al — Ge³⁴ было обнаружено, что в то время как в квазибинарных системах Nb₃Sn — Nb₃Al и Nb₃Sn — Nb₃Ge критическая температура плавно уменьшается от $(T_K)_{\text{Nb}_3\text{Sn}}$ к T_K второго компонента, в системе Nb₃Al — Nb₃Ge зависимость T_K от содержания компонентов C имеет максимум в области концентраций, примерно соответствующих $(\text{Nb}_3\text{Al})_4\text{Nb}_3\text{Ge}$. Дальнейшие исследования таких сплавов показали, что путем специальной термообработки критическая температура сплава, соответствующего максимуму зависимости T_K от C может быть доведена до 19° K³⁵, а по данным³⁶ — даже до 20° K. Проведенное авторами работы³⁵ в последнее время измерение

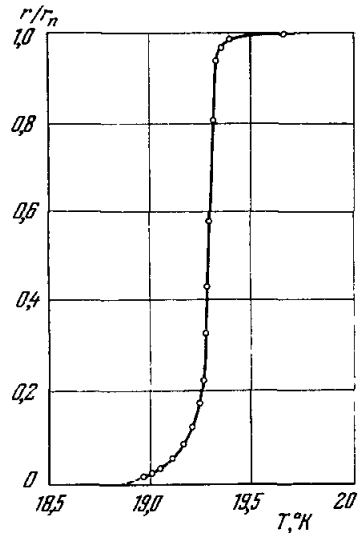


Рис. 5. Кривая перехода образца сплава системы Nb — Al — Ge.

По оси ординат отложено отношение электросопротивления образца к его электросопротивлению в нормальном состоянии.

критических полей сплавов этой системы показало, что $\frac{\partial H_{K2}}{\partial T}$ имеет достаточно высокие значения и составляет ≈ 20 кэ/град для образца с $T_K = 19,45^\circ$ K, если за H_{K2} брать значение магнитного поля, при котором сопротивление начинает отличаться от нуля. На рис. 5 приведено изменение сопротивления одного из образцов сплава Nb — Al — Ge при переходе в сверхпроводящее состояние для $H = 0$.

Увеличение степени гомогенности образца, по-видимому, позволит поднять значение $\frac{\partial H_{K2}}{\partial T}$. Оценка знака $\frac{\partial T}{\partial p}$ при давлении ≈ 2000 атм

показала, что подобно Nb_3Al ³⁴ у сплава Nb — Al — Ge производная $\frac{\partial T_K}{\partial \rho}$ имеет также положительный знак.

Увеличение предельной критической температуры при использовании многокомпонентных систем является вполне вероятным (см., например,³⁷), однако следует заметить, что высокотемпературные сверхпроводники с решеткой типа β -W имеют достаточно большую константу ρ в выражении $T_K = 1,14\Theta_D \cdot e^{-1/\rho}$. И не исключено, что попытка увеличить ρ приведет к нестабильности решетки^{64, 65}.

Как известно¹, висмут образует большое число сверхпроводящих соединений с целым рядом несверхпроводящих металлов. В последнее время³⁸ были проведены работы по синтезу под давлением таких соединений висмута, которые не образуются при обычных условиях. При этом было подтверждено существование соединения $CuBi$, которое было получено ранее электролитически при большом перенапряжении на катоде. Это соединение, как было показано ранее³⁹, переходит в сверхпроводящее состояние при $T_K = 2,2^\circ K$ и распадается при нагревании до $120^\circ C$. Кроме $CuBi$, в^{38 *} были получены соединения висмута с серебром, магнием и кобальтом и некоторыми другими металлами, также оказавшиеся сверхпроводящими. Подобно $CuBi$ эти соединения являются метастабильными. Синтез под давлением позволил открыть новые соединения висмута с несверхпроводящими металлами. Они имеют следующий состав: $AgBi_2$ с $T_K = 2,78^\circ K$, $MgBi_4$ с $T_K \approx 1^\circ K$ и $CoBi$ с $T_K \approx 0,50^\circ K$. В³⁸ отмечается, что, по-видимому, ближайшие соседи $Bi - Bi$ дают сверхпроводимость в любой немагнитной металлической матрице, независимо от структуры, симметрии и состава; предполагается, что это является общим свойством для атомов с пятью валентными электронами, в том числе и для ниобия. Не обсуждая, в какой мере правдоподобна такая точка зрения, следует заметить, что висмут имеет нестабильные при обычных условиях β - и γ -модификации, которые переходят в сверхпроводящее состояние при 8 и $5^\circ K$ ⁴⁰, и, возможно, именно с этим связано то, что он образует много сверхпроводящих соединений. Аналогами висмута в этом смысле являются Ga и Be¹. Все эти металлы при конденсации на поверхность, имеющую $T = 4,2^\circ K$, как известно, образуют слои, переходящие в сверхпроводящее состояние при достаточно высоких температурах. Эти металлы также образуют большое число сверхпроводящих соединений. Так, например, недавно было изучено соединение Ag_3Ga , оказавшееся сверхпроводящим⁴¹. Оно представляет собой электронное соединение, у которого $n \approx 1,5$ электрона на атом. Сверхпроводимость электронных соединений, имеющих меньше двух электронов на атом, лишней раз показывает, что эмпирическое правило¹, согласно которому для сверхпроводников n должно быть больше двух, является слишком примитивным.

Большое число соединений бериллия также переходит в сверхпроводящее состояние. Первыми сверхпроводящими соединениями бериллия^{**}) были $AuBe$, имеющее $T_K = 2,64^\circ K$ ¹, и $Be_{13}W$, у которого $T_K = 4,1^\circ K$ ³⁷. В настоящее время появились новые данные о сверхпроводимости соединений бериллия. Наиболее высокую критическую температуру среди этих соединений имеет $Be_{22}Re$, у которого $T_K = 9,6^\circ K$ ⁴². Характерной особенностью соединений бериллия является то, что они, по-видимому, имеют высокую температуру Дебая; например, $Be_{22}Re$ имеет $\Theta_D = 990^\circ K$ ⁴², что значительно выше Θ_D других сверхпроводников.

*) Следует заметить, что, в отличие от³⁹ $CuBi$, полученный в данной работе, переходит в сверхпроводящее состояние при $1,4-1,33^\circ K$.

***) Сверхпроводимость пленок бериллия, конденсированных на подложку, находящуюся при $T = 4,2^\circ K$, была обнаружена Б. Г. Лазаревым с сотрудниками¹.

Электронная теплоемкость Be_{22}Re лишь в три раза превышает величину, полученную для чистого бериллия, и имеет значительно меньшее значение, чем у всех других известных сверхпроводников. В последнее время были получены дополнительные сведения о сверхпроводимости сплавов бериллия⁴³⁻⁴⁵. Так, например, было показано, что в системе $\text{Be} - \text{Ca}$ наблюдается сверхпроводимость при $T_K = 6,5^\circ\text{K}$ ⁴⁵. Соединения с большим содержанием бериллия представляют особый интерес. У этих соединений плотность состояний (определяемая из величины электронной теплоемкости) значительно меньше, чем у других известных сверхпроводников. Поэтому можно надеяться, что увеличение плотности состояний может привести к существенному увеличению T_K таких сплавов*).

Интересный класс сверхпроводников представляют соединения щелочных металлов с углеродом. Среди них, как известно, существуют соединения состава C_8M и C_{16}M . В работе⁴⁶ были исследованы соединения, в которых в качестве металла M использовались K , Rb , Cs . При этом наиболее высокую температуру перехода имела система $\text{C} - \text{K}$; эта температура варьировалась при изменении состава, и ее максимальное значение доходило до $0,55^\circ\text{K}$. Следует заметить, что такая температура соответствовала не точному стехиометрическому составу, а несколько смещенному в сторону K . В образцах системы $\text{C} - \text{Rb}$ T_K изменялось от $0,023$ до $0,151^\circ\text{K}$, а в системе $\text{C} - \text{Cs}$ — от $0,020$ до $0,135^\circ\text{K}$. При этом T_K возрастало с избытком щелочного металла, а также зависело от качества исходного графита. Ширина перехода исследованных сверхпроводников обычно составляла лишь несколько миллиградусов.

Приготовление образцов производилось путем нагрева в вакууме чистого щелочного металла и пиролитического графита. Меняя соотношение компонент, можно было получить либо зеленую модификацию, соответствующую C_8M , либо синюю, соответствующую C_{16}M . Среди соединений состава C_{16}M не было обнаружено сверхпроводимости вплоть до $0,011^\circ\text{K}$. До этой же температуры проверялось отсутствие сверхпроводимости у чистых компонент. Структура таких соединений очень анизотропна и имеет слоистый характер (рис. 6). Средняя длина пробега электронов в гексагональной плоскости много больше, чем в направлении, перпендикулярном к ней. Этим обстоятельством авторы пытаются объяснить большую анизотропию критического магнитного поля у образцов системы $\text{C} - \text{K}$. Так, например, для образца $\text{C} - \text{K}$, имевшего $T_K = 0,55^\circ\text{K}$ при $T = 0,32^\circ\text{K}$, H_K для H , перпендикулярного к направлению $[0001]$, равно 160 э, а для H , параллельного $[0001]$, — 7300 э. Еще большую анизотропию H_K обнаруживают образцы $\text{C} - \text{K}$, у которых $T_K = 0,39^\circ\text{K}$. В этом случае при поле, перпендикулярном к гексагональной оси, $H_K = 25$ э, при поле, параллельном ей, — 250 э.

При обсуждении полученных в^{38б} результатов отсутствие сверхпроводимости у соединений состава C_{16}M рассматривается как указание на то, что двумерная сверхпроводимость невозможна. Такое заключение делается на основании того, что в C_{16}M и C_8M слои металла практически тождественны, но в первом случае они разделены двумя слоями, не содержащими металла, а во втором — одним; в первом случае обмен между слоями металла невозможен, в то время как во втором такой обмен весьма вероятен. Следует, однако, заметить, что сверхпроводящие соединения C_8M , у которых, по-видимому, как электронный, так и фононный спектры сильно анизотропны (что проявляется в сильной анизотропии сверхпрово-

*) В работе⁴⁴ обсуждается возможность влияния виртуальных связанных состояний Фриделя на появление сверхпроводимости в сплавах бериллия. Там отмечается также, что на величину электрон-фононного взаимодействия могут влиять локальные моды колебаний, вызванные присутствием тяжелых атомов.

дящих свойств), могут все же рассматриваться как квазидвумерные сверхпроводящие системы; при этом отсутствие сверхпроводимости в $C_{16}M$ может быть вызвано тем, что их фоннный спектр несколько отличается от спектра C_8M .

Недавно была обнаружена сверхпроводимость у Ag_2F ⁴⁷. Это соединение также имеет слоистую структуру, состоящую из гексагональных плотно упакованных слоев Ag и F, наложенных друг на друга в такой последовательности: F — Ag — Ag — F — Ag — Ag. Ag_2F обладает металлической проводимостью вдоль гексагональной оси. Это соединение

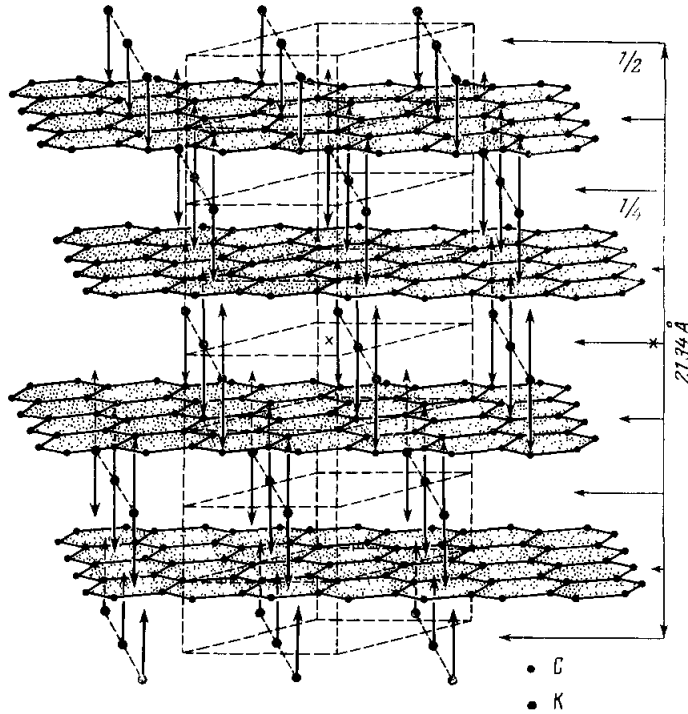


Рис. 6. Кристаллическая структура соединения C_8M (по³⁸)

переходит в сверхпроводящее состояние при $T_K = 0,066 \text{ }^\circ\text{K}$ и его критическое поле $H_{K0} = 2,5 \text{ э}$. Из значения H_{K0} и T_K было определено γ , которое оказалось равным $0,62 \cdot 10^{-3} \frac{\text{дж}}{\text{мол} \cdot \text{град}}$ (у Ag $\gamma = 0,67 \cdot 10^{-3} \frac{\text{дж}}{\text{мол} \cdot \text{град}}$).

Следует упомянуть еще об одном классе сверхпроводящих соединений, в состав которых входят щелочные и щелочноземельные металлы, — это вольфрамовые бронзы состава M_xWO_3 , где M — щелочной или щелочноземельный металл (Na, K, Rb, Cs, Ca, Sr, Ba), а x изменяется от 0,1 до 0,5^{48, 49}. Критические температуры таких соединений заключены в интервале от 0,1 до 0,5 $^\circ\text{K}$. Сверхпроводимость наблюдается для соединений, имеющих тетрагональную либо гексагональную решетку, в то время как для бронз со структурой WO_3 или структурой типа перовскита сверхпроводимость не обнаружена.

Весьма интересным классом сверхпроводников являются титанаты стронция⁵⁰, которые после термообработки в водороде или в вакууме переходят в сверхпроводящее состояние при $T \approx 0,4 \text{ }^\circ\text{K}$; при этом величина их критической температуры зависит от концентрации носителей. В первых опытах использовались монокристаллы, однако сверхпроводимость

была обнаружена и у керамических образцов (а также у керамических образцов смешанных соединений⁵¹). Недавно⁵² были проведены эксперименты по выяснению влияния всестороннего сжатия на критическую

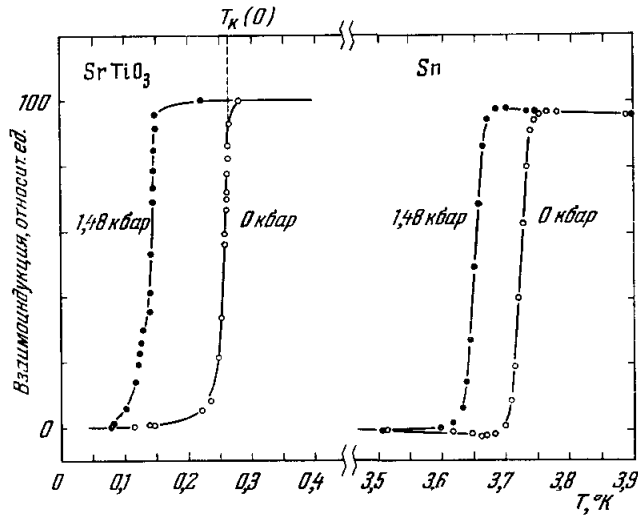


Рис. 7. Кривые перехода SrTiO_3 с давлением и без давления.

Справа кривые перехода олова, служившего манометром. По оси ординат — взаиминдукция в относительных единицах.

температуру монокристаллов SrTiO_3 . Данные измерений, проведенных при давлениях до 1,480 кбар, указывают на значительное нелинейное

и анизотропное изменение величины $\Delta(\ln T_k)$ с давлением (рис. 7 и 8).

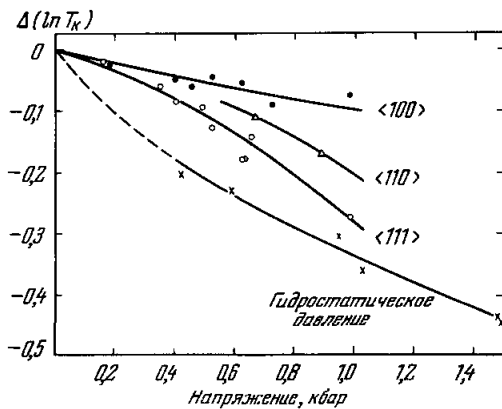


Рис. 8. Зависимость $\Delta(\ln T_k)$ от одностороннего напряжения, приложенного к образцу SrTiO_3 , и от гидростатического давления (нижняя кривая).

Среди сверхпроводящих соединений полупроводникового типа необходимо отметить и сернистые соединения. Одно из них известно очень давно: это CuS ¹. Его критическая температура равна 1,62 °K. В последнее время обнаружена сверхпроводимость в системах $\text{La} - \text{S}$ ⁵³ и $\text{La} - \text{Se}$ ^{54, 55}. Однако сверхпроводимость наблюдается лишь у образцов с металлической проводимостью, и при этом T_k сильно зависит от концентрации носителей. Металлической проводимостью обладают соединения состава La_2S_4 и La_3Se_4 , в то

время как La_2S_3 и La_2Se_3 являются полупроводниками. Критическая температура для $\text{La}_3\text{S}_4 \leq 6,5$ °K, а для $\text{La}_3\text{Se}_4 \leq 8,6$ °K (по более поздним данным⁵⁵ у La_3Se_4 $T_k \approx 10$ °K). При переходе от металлического соединения к полупроводниковому критическая температура резко уменьшается, при этом их постоянная решетки не изменяется, так как структура La_2Se_3 имеет вакансии, занимающие $1/3$ мест атомов La. При переходе от La_3Se_4 к $\text{La}_{2,8}\text{E}_{0,2}\text{Se}_4$, где E — вакансии, T_k изменяется от 10

до 1° К. Зависимость T_K от концентрации по мнению авторов⁵⁵ достаточно хорошо описывается формулой БКШ, если электрон-фононное взаимодействие считать постоянным и полагать, что изменение T_K происходит из-за изменения числа электронов.

Весьма своеобразным сверхпроводником является клатрат серебра $Ag_7O_3NO_3$, переходящий в сверхпроводящее состояние вблизи 1° К (1,04°)⁵⁶. Клатраты готовятся электрическим окислением водных растворов солей серебра. Это соединение при комнатной температуре имеет кубическую решетку, которая, по данным⁵⁶, переходит в тетрагональную вблизи 200° К; при этом $\left(\frac{c}{a}\right)_{10^\circ K} = 0,9603$. Переход в

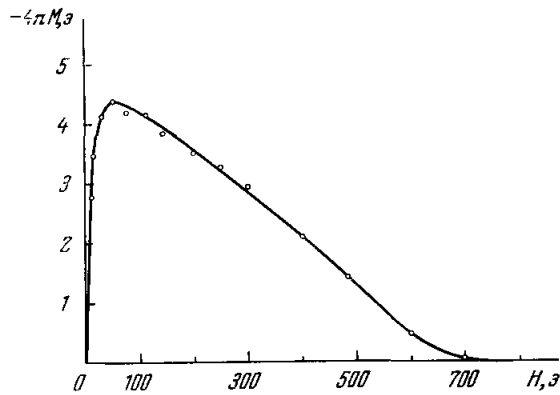


Рис. 9. Зависимость магнитного момента от поля для образца клатрата серебра при $T = 0,1^\circ K$ ⁵⁶.

тетрагональную фазу, по мнению авторов⁵⁶, сопровождается выстраиванием плоскостей групп NO_3 , перпендикулярно к оси c (см. ⁵⁷ и рис. 11). Это соединение имеет металлическую проводимость, и его сопротивление при охлаждении от 300° К до 4,2° падает в 200 раз. Величина $H_{1,0}$ равна 57 э, а вычисленное значение γ равно $0,050 \cdot 10^{-3}$

$\frac{дж}{см^3 (^\circ K)^2}$. Полученное для клатрата серебра значение γ близко к γ серебра ($0,065 \times 10^{-3} \frac{дж}{см^3 (^\circ K)^2}$); поскольку число носителей в этом соединении значительно меньше, чем в чистом серебре, то, как отмечают авторы⁵⁶, ширина уровней проводимости должна быть меньше, а эффективные массы значительно больше, чем в чистом серебре. Кроме клатратов, приготовленных из азотнокислых солей серебра, были исследованы также клатраты из фтористых и борофтористых соединений серебра, которые переходили в сверхпроводящее состояние при 0,3 и 0,15° К соответственно⁵⁶. Измерения T_K у $Ag_7O_8NO_3$ были повторены нами; полученные при этом результаты в основном подтвердили данные⁵⁶, хотя значение критической температуры было несколько ниже 0,9° К (рис. 10).

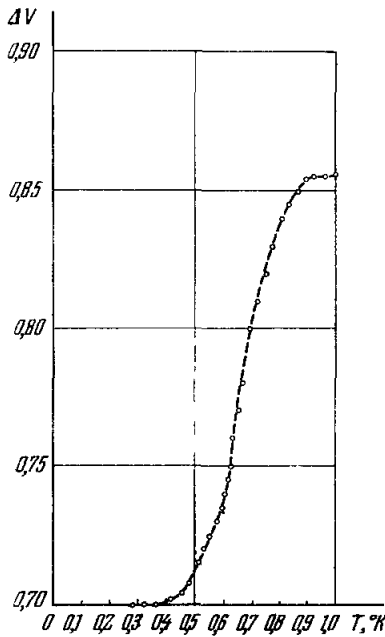


Рис. 10. Кривая перехода клатрата серебра по данным Н. Н. Михайлова и автора.

Из всего сказанного видно, что сверхпроводники все больше и больше распространяются по таблице Менделеева. Протактиний, а также германий и кремний являются новым подтверждением этого. Среди интересных по своим свойствам сверхпроводников, появившихся в последнее

время, можно отметить сплавы Be с Re, увеличение T_K Nb_3Ge при приближении к стехиометрическому составу и, конечно, повышение T_K у $Nb - Al - Ge$ до $19-20^\circ K$.

По-видимому, сверхпроводимость реализуется у многодолинных полупроводников (сплав $Ge - Te$), а также у титанатов, у которых основную роль в возникновении сверхпроводимости, вероятно, играет

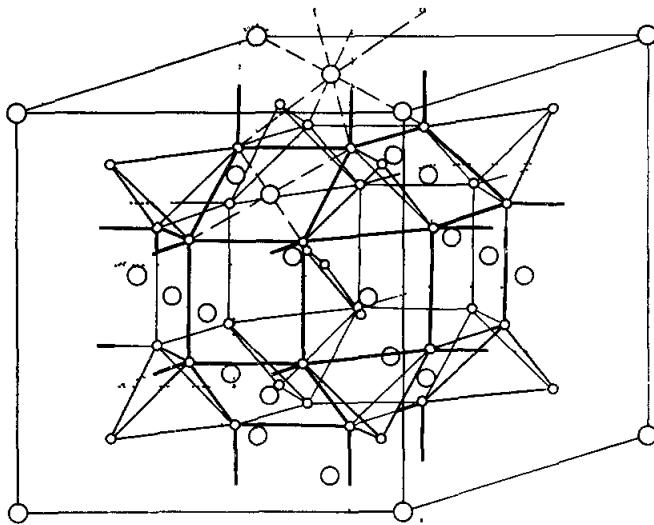


Рис. 11. Кристаллическая структура клатрата серебра. Малые кружки — ионы кислорода, большие кружки — ионы серебра, азот — в центре ячейки.

специфика фононного спектра полярного кристалла, особенности поведения диэлектрической постоянной и, возможно, эффективная экранировка кулоновского взаимодействия⁵⁹.

Анизотропия сверхпроводящих свойств C_8M , несмотря на иную точку зрения, приведенную в³⁸⁶, более походит на двумерную сверхпроводимость и, являясь предельно анизотропным случаем сверхпроводимости, заслуживает специального исследования.

Большой интерес представляет также исследование соединений, имеющих высокое значение электронной теплоемкости. Как отмечалось выше, электронная теплоемкость Nb_3Sn , V_3Si , Nb_3Ca и других соединений в несколько раз превышает самые высокие значения электронной теплоемкости чистых переходных металлов. Всестороннее изучение физических свойств таких систем, выяснение связи между электронной теплоемкостью и плотностью состояний электронов на поверхности Ферми и особенно путей увеличения плотности состояний, наряду с подробным изучением фононного спектра, вероятно, поможет найти пути повышения T_K .

Как известно, в последнее время был опубликован ряд теоретических работ, рассматривающих возможные новые механизмы сверхпроводимости (см.⁶⁰). Однако экспериментального подтверждения эти работы пока еще не получили. Безусловно, следует продолжить поиски таких систем, где проявляются новые механизмы сверхпроводимости. Поверхностная сверхпроводимость, предсказанная в работе¹², в этом смысле заслуживает особого внимания.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Робертс, *Progr. Cryog.* **4**, 161 (1964) (см. перевод в сб. «Новые материалы и методы исследования металлов и сплавов», под ред. И. И. Корнилова, М., «Металлургия», 1966); В. В. Робертс, *NBS Technical Note*, No. 408 (1966).
2. В. Т. Маттиас, Т. Н. Гебале, В. В. Комптона, *Rev. Mod. Phys.* **35**, 1 (1963).
3. J. Wittig, *Phys. Rev. Lett.* **15**, 159 (1965).
4. В. Т. Маттиас, J. L. Ойсен, *Phys. Lett.* **13**, 202 (1964).
5. W. Buckel, J. Wittig, *Phys. Lett.* **17**, 187 (1965).
6. R. A. Hein, J. W. Gibson, R. Mazelsky, R. C. Miller, J. K. Hulm, *Phys. Rev. Lett.* **12**, 320 (1964).
7. J. K. Hulm, C. K. Jones, R. Mazelsky, R. C. Miller, R. A. Hein, J. W. Gibson, *Proc. IX Intern. Conf. Low. Temp. Phys.—LT-9*, Columbus, Ohio, 1964, Part A, New York, Plenum Press, 1965, стр. 600.
8. R. D. Fowler, В. Т. Маттиас, L. B. Asprey, Н. П. Хилл, J. B. G. Lindsay, C. E. Olsen, R. W. White, *Phys. Rev. Lett.* **15**, 22, 860 (1965).
9. J. E. Gordon, Н. Montgomery, R. J. Noer, G. R. Pickett, R. Tobon, *Phys. Rev.* **152** (1), 432 (1966).
10. N. E. Phillips, J. C. Ho, T. F. Smith, Труды X Международной конференции по физике низких температур (LT-10), т. 2, ч. В., М., Изд. ВИНТИ, 1966, стр. 189.
11. O. F. Kammerer, M. Strongin, *Phys. Lett.* **17** (3), 224 (1965).
12. В. Л. Гинзбург, *ЖЭТФ* **47**, 2318 (1964).
13. W. L. Bond, A. S. Cooper, K. Andres, G. W. Hull, Т. Н. Гебале, В. Т. Маттиас, *Phys. Rev. Lett.* **15** (6), 260 (1965).
14. Н. Е. Алексеевский, М. Н. Михеева, Н. А. Тулина, *ЖЭТФ* **52** (4), 875 (1967).
15. M. Strongin, O. F. Kammerer, A. Paskin, *Phys. Rev. Lett.* **14**, 949 (1965); M. Strongin, A. Paskin, O. F. Kammerer, M. Garber, *Phys. Rev. Lett.* **14**, 362 (1965).
16. Н. Е. Алексеевский, М. Н. Михеева, *ЖЭТФ* **52** (1), 40 (1967).
17. В. З. Кресиц, Б. А. Тавгер, *ЖЭТФ* **50**, 1689 (1966).
18. L. F. Mattheiss, *Phys. Rev.* **A138**, 112 (1965).
19. В. В. Ваттерман, С. С. Барретт, *Phys. Rev. Lett.* **13**, 390 (1964).
20. L. R. Testardi, R. R. Soden, E. S. Greiner, J. H. Wernick, V. G. Chirba, *Phys. Rev.* **154**, 399 (1967).
21. K. R. Keller, J. J. Hanak, *Phys. Rev.* **154**, 628 (1967).
22. Е. М. Савицкий, В. В. Барон, Ю. В. Ефимов, *ДАН СССР* **171** (2), 331 (1966).
23. Н. Е. Алексеевский, Н. Н. Михайлов, *Письма ЖЭТФ* **6**, 584 (1967).
24. Н. М. Матвеева, *ДАН СССР* **179**, № 4 (1968).
25. M. Weger, *Rev. Mod. Phys.* **36**, 175 (1964).
26. T. V. Reed, H. C. Gatos, W. G. LaFlauer, G. T. Roddy, в сб. *Metallurgy of Advanced Electronic Materials*, v. 19, New York, 1963.
27. В. Т. Маттиас, Т. Н. Гебале, R. N. Willens, E. Corenzwit, G. W. Hull, *Phys. Rev.* **A139** (5), 1501 (1965).
28. P. W. Anderson, E. I. Blount, *Phys. Rev. Lett.* **14**, 217 (1965).
29. L. R. Testardi, T. V. Bateman, W. A. Reed, V. G. Chirba, *Phys. Rev. Lett.* **15**, 250 (1965).
30. L. R. Testardi, T. V. Bateman, *Phys. Rev.* **154**, 402 (1967).
31. M. Weger, B. G. Silbernagel, E. S. Greiner, *Phys. Rev. Lett.* **13**, 521 (1964).
32. C. B. Müller, E. J. Saur, *Rev. Mod. Phys.* **36**, 103 (1964).
33. F. J. Morin, J. P. Maita, *Phys. Rev.* **129**, 1115 (1963).
34. Н. Е. Алексеевский, Н. В. Агеев, В. Ф. Шамрай, *Изв. АН СССР, сер. «Неорганические материалы»* **11**, 2156 (1966).
35. Н. В. Агеев, Н. Е. Алексеевский, Н. Н. Михайлов, В. Ф. Шамрай, *Письма ЖЭТФ* **6**, 901 (1967).
36. В. Т. Маттиас, Т. Н. Гебале, L. D. Longinatti, E. Corenzwit, G. W. Hull, R. N. Willens, J. P. Maita, *Science* **156**, 645 (1967).
37. Н. Е. Алексеевский, Н. Н. Михайлов, *ЖЭТФ* **43**, 2110 (1962); см. также вступительную статью к сб. «Сверхпроводящие соленоиды», ред. Н. Е. Алексеевский, М., «Мир», 1965.
38. а) В. Т. Маттиас et al., *Phys. Rev. Lett.* **17** (12), 640 (1966). б) В. Т. Маттиас, Труды X Международной конференции по физике низких температур (LT-10), т. 2В, М., изд. ВИНТИ, 1966, стр. 77.

39. Н. Е. Алексеевский, В. В. Бондарь, Ю. М. Полукаров, ЖЭТФ 38, 294 (1960).
 40. Н. Б. Брандт, Н. И. Гинзбург, УФН 85 (3), 485 (1965).
 41. Н. Е. Алексеевский, ЖЭТФ 49 (1), 159 (1965).
 42. E. Bucher, F. Heiniger, J. Muller, P. Spitzly, Phys. Lett. 19, 263 (1965).
 43. E. Bucher, R. Burton, J. Muller, P. Spitzly, G. Zambelli, Труды X Международной конференции по физике низких температур (LT-10), т. 2В, М., изд. ВИНТИ, 1966, стр. 134.
 44. C. E. Olsen, V. T. Matthias, H. H. Hill, Zs. Phys. 200, 7 (1967).
 45. Н. Е. Алексеевский, Н. Н. Михайлов, Письма ЖЭТФ 7, 8 (1968)
 46. N. B. Hannay, T. H. Geballe, V. T. Matthias, K. Andres, P. Schmidt, D. MacNair, Phys. Rev. Lett. 14, 225 (1965); см. также V. T. Matthias³⁸⁶.
 47. K. Andres, Труды X Международной конференции по физике низких температур (LT-10), т. 2В, М., изд. ВИНТИ, 1966, стр. 156.
 48. P. E. Bierstedt, T. A. Bither, F. J. Darnell, Solid State Commun. 4 (1), 25 (1966).
 49. A. R. Swledler, J. K. Hulm, V. T. Matthias, T. H. Geballe, Phys. Lett. 19 (2), 82 (1965).
 50. J. F. Schooley, W. R. Hosler, M. L. Cohen, Phys. Rev. Lett. 12, 474 (1964).
 51. H. P. R. Frederikse, J. F. Schooley, W. R. Thurber, E. Pfeiffer, W. R. Hosler, Phys. Rev. Lett. 16 (13), 579 (1966).
 52. E. R. Pfeiffer, J. F. Schooley, Phys. Rev. Lett. 19, 783 (1967).
 53. G. L. Guthrie, R. L. Palmer, Phys. Rev. 141 (1), 346 (1966).
 54. R. M. Bozorth, F. Holtzberg, S. Methfessel, Phys. Rev. Lett. 14, 952 (1965).
 55. P. E. Seiden, F. Holtzberg, Труды X Международной конференции по физике низких температур (LT-10), т. 2В, М., изд. ВИНТИ, 1966, стр. 165.
 56. M. B. Robin, K. Andres, T. H. Geballe, N. A. Kuebler, D. B. McWhan, Phys. Rev. Lett. 17, 917 (1966).
 57. J. Naray-Szabo, G. Argay, P. Szabo, Acta Cryst. 19 (2), 180 (1965).
 58. Б. Ф. Ормонт, Структуры неорганических веществ, М.—Л., Гостехиздат, 1960.
 59. J. Appel, Phys. Rev. Lett. 17, 1045 (1966); В. Л. Гуревич, А. И. Ларкин, Ю. А. Фирсов, ФТТ 4, 185 (1962).
 60. Б. Т. Гейлиман, УФН 88 (2), 327 (1966).
 61. А. П. Леванюк, Р. А. Сурис, УФН 91 (1), 113 (1967).
 62. В. Л. Гинзбург, Д. А. Киржниц, ДАН СССР 170, 553 (1967).
 63. В. Л. Гинзбург, УФН 95 (1), 91 (1968).
 64. С. В. Тябликов, В. В. Толмачев, ЖЭТФ 34, 1254 (1958).
 65. Ю. И. Балкарей, Д. М. Хомский, Письма ЖЭТФ 3, 281 (1966).
-