

СВЕРХПРОВОДИМОСТЬ ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ**Н. Б. Бранот, Н. И. Гинзбург****1. ВВЕДЕНИЕ**

Со времени первых экспериментов¹ по исследованию влияния давления на сверхпроводимость прошло более сорока лет. Первоначально эти исследования не вызывали особого интереса, поскольку при достижимых в то время давлениях (давления создавались жидкими газами и не превышали 100 бар) эффект был очень мал — изменение температуры T_c перехода в сверхпроводящее состояние составляло всего несколько тысячных градуса. Эти исследования получили дальнейшее развитие лишь в середине 40-х годов после разработки методики², позволяющей получать существенно более высокие (до 2 кбар) давления при низких температурах. Особый интерес к исследованию сверхпроводимости при высоких давлениях возник после создания Бардином, Купером и Шриффером микротехники сверхпроводимости³. Этот интерес еще больше возрос в последние годы. За это время значительно увеличился предел давлений, достигаемых при низких температурах, исследования распространились на более широкий температурный интервал, включающий область сверхнизких температур. В настоящее время удается получать достаточно однородные давления, достигающие 300 кбар в области температур до 0,1° К. В результате оказалось возможным поставить ряд новых вопросов.

Известно, например, что у всех сверхпроводящих непереходных металлов температура сверхпроводящего перехода понижается при сжатии, а у ряда переходных металлов и их сплавов — повышается. Возникает вопрос: до каких пор и по какому закону будет понижаться критическая температура при переходе к более высоким давлениям? Может ли исчезнуть сверхпроводимость в пределах данной кристаллической модификации только под влиянием давления? С другой стороны, остается неясным, до какого предела будет изменяться температура сверхпроводящего перехода у тех металлов и сплавов, у которых она повышается при сжатии. Этот вопрос сейчас особенно интересен с точки зрения экспериментального выяснения верхнего предела температурной области, в которой может существовать сверхпроводимость обычных трехмерных структур.

Микротехника сверхпроводимости позволила установить связь между измеряемыми экспериментально параметрами сверхпроводников и характеристиками металла в несверхпроводящем состоянии. Установление такой связи открывает возможности для выяснения механизма влияния давления на сверхпроводимость, определения причин изменения T_c при сжатии. И наконец, использование высоких давлений дает возможность получения новых сверхпроводников и исследования их свойств. Крупным успехом в развитии последнего направления явилось открытие сверхпроводимости под давлением у кремния, германия, сурьмы, теллура, селена

и фосфора, что существенно расширило число сверхпроводящих элементов в периодической системе Менделеева.

В настоящем обзоре обсуждаются в основном работы, опубликованные в течение последних трех-четырех лет, а также некоторые более ранние работы, получившие развитие в последнее время. Подробное изложение большого числа более ранних работ содержится в обзорах ⁴⁻⁷.

II. ДАЛЬНЕЙШЕЕ РАЗВИТИЕ МЕТОДОВ ПОЛУЧЕНИЯ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЙ ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Все предложенные до настоящего времени методы создания высоких давлений при низких температурах можно разделить на две основные группы:

1) методы «консервирования», или «замораживания», давления, когда давление создается в области высоких температур, после чего установка охлаждается до температуры жидкого гелия;

2) методы, в которых давление создается непосредственно при низких температурах.

В обеих группах методов используются приборы, в которых давление передается либо непосредственно к образцу, либо с помощью промежуточной среды, окружающей образец. Особенности и параметры приборов, основанных на этих методах, достаточно подробно описаны в обзорах ^{4, 6}. Максимальные давления, которые удавалось получать при низких температурах, до 1964 г. не превышали 30—40 *кбар*. Развитие техники высоких давлений при низких температурах в последние годы показало, что наиболее перспективными методами с точки зрения повышения верхнего предела давлений являются методы, относящиеся к первой группе. Попытки расширить диапазон давлений при низких температурах, используя методы второй группы, пока не дали существенных результатов. Основная трудность на этом пути состоит в том, что, с одной стороны, при понижении температуры резко понижается пластичность сред, используемых для передачи давления, а с другой стороны, при создании давления непосредственно при низких температурах без применения промежуточной среды в образцах возникают сильные внутренние напряжения.

В настоящем обзоре мы остановимся только на методах, позволивших существенно повысить предел достигаемых давлений. Здесь в первую очередь следует рассмотреть метод, предложенный в работе ⁸. Общая схема прибора изображена на рис. 1, а. Давление создается при комнатной температуре в специальной камере 9, расположенной между наковальнями 6, которые изготовлены из цементированного карбида вольфрама. путем сжатия всей системы в гидравлическом прессе при максимальном усилии 7000 *кГ*. После сжатия давление фиксируется гайкой 2, система помещается в криостат и охлаждается до нужной температуры. Основным методическим достижением является устройство камеры высокого давления (рис. 1, б). Камера состоит из пирофиллитового запорного кольца 1 толщиной 0,25 *мм* с внешним диаметром 3,5 *мм* и внутренним диаметром 2 *мм*. Это кольцо крепится при помощи аральдитовой смолы на плоскости нижней наковальни. Образец, имеющий форму тонкой полоски, помещается между двумя стеатитовыми дисками внутри запорного кольца 1. Токовые и потенциальные электроды из платиновой проволоки диаметром 40—50 *мкм* вводятся в камеру высокого давления через прорезы кольца. Стеатит, окружающий образец, обладает значительно большей пластичностью, чем пирофиллит, что обеспечивает, с одной стороны, достаточно высокую степень однородности возникающего давления, а с другой стороны, автоматически усиливающуюся

при сжатии внешнюю поддержку, предохраняющую стеатит от вытекания в стороны. Для определения величины давления в центре камеры прибор градуируется при комнатной температуре по реперным точкам фазовых переходов Ta II \rightarrow Ta III (37 кбар), Bi III \rightarrow Bi V (82 кбар), Sn II \rightarrow Sn III (113 кбар), Pb I \rightarrow Pb II (160 кбар). Интересной особенностью этого способа получения давления является эффект «мультипликации»,

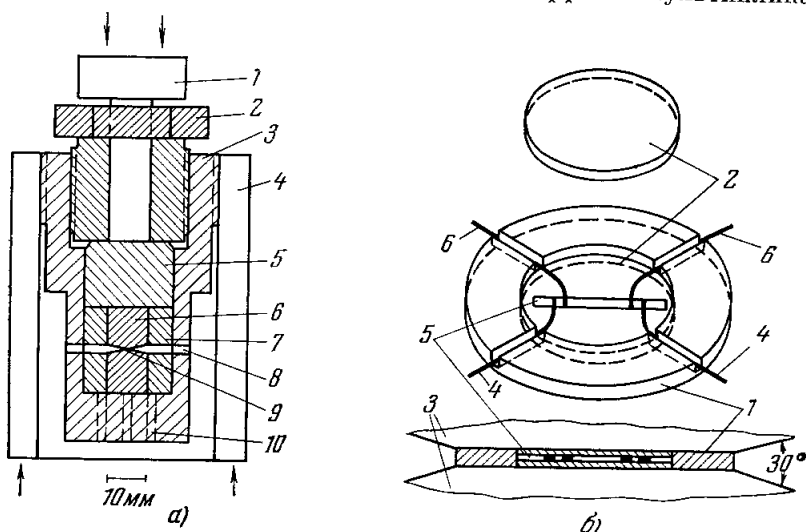


Рис. 1. а) Общая схема прибора.

1 — поршень; 2 — зажимная гайка; 3 — корпус; 4 — обойма; 5 — цилиндр, передающий давление; 6 — наковальни; 7 — поддерживающее кольцо; 8 — отверстие для ввода электродов; 9 — камера высокого давления с образцом; 10 — вспомогательное отверстие для монтажа.

б) Камера высокого давления 8.

1 — пиррофиллитовое зазорное кольцо с пазами для электродов; 2 — верхняя и нижняя шайбы из стеатита; 3 — поперечный разрез камеры; 4 — токовые электроды; 5 — образец; 6 — потенциальные электроды.

заключающийся в том, что давление в центре камеры значительно превышает среднюю величину давления, рассчитанную по приложенному усилию и площади наковален. Эффект «мультипликации» является следствием сильной радиальной неоднородности давления между плоскостями наковален. Для камеры в работе ⁸ коэффициент мультипликации с точностью до 20% составлял 2,5. На большую величину коэффициента мультипликации в приборах аналогичного типа указывают также результаты рентгенографического исследования ⁹, показавшего, что в центре наковален Бриджмена давление обычно в 2,5—3 раза превышает расчетную величину. В описанном устройстве при температурах жидкого гелия было получено давление около 160 кбар.

Эта методика получила дальнейшее развитие в работах ^{10, 11}, где для получения давления был использован автономный малогабаритный мультипликатор ¹² с камерой высокого давления, близкой по конструкции к вышеописанной камере ⁸. Одним из преимуществ использования мультипликатора является возможность жесткой фиксации усилия, возникающего между наковальнями при замерзании воды. При фиксации давления механическим способом наблюдается нежелательный эффект снижения давления при снятии усилия, создаваемого прессом. Мультипликатор помещался или в прибор для получения сверхнизких температур ⁶, что позволило расширить температурный интервал до 0,4° К, или в криостат для измерений в широком температурном интервале

выше температуры кипения жидкого гелия. Камера высокого давления (рис. 2) с внешним диаметром 1,3 и внутренним 0,5 мм монтировалась из двух дисков 2 толщиной 10—15 мкм, спрессованных из мелкодисперсного порошка Fe_2O_3 , двух запорных колец 3, спрессованных из смеси Fe_2O_3 и стеатита, и двух, также спрессованных из порошка, стеатитовых шайб 4. Electroдами служат четыре платиновые полоски толщиной 5 мкм. В камере такой конструкции осуществляется особый режим сжатия, при котором коэффициент мультипликации в области давлений до ~ 100 кбар близок к единице, а затем постепенно возрастает примерно до двух. Благодаря этому в наковальнях возникает такое распределение напряжений, которое препятствует их разрушению и обеспечивает устойчивую работу камеры до давлений ~ 300 кбар.

Недавно была разработана конструкция криостата¹³ для получения давлений до 100 кбар в интервале температур от комнатной до температуры жидкого гелия. Давление в камере создается с помощью пресса,

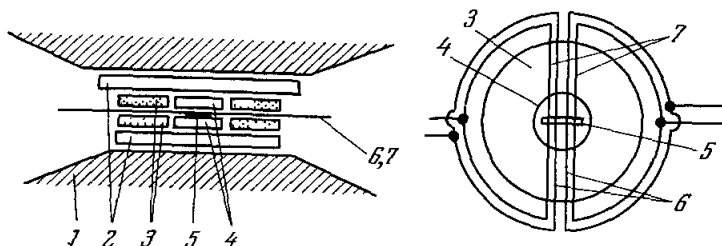


Рис. 2. Камера высокого давления¹⁴.

1 — наковальни Бриджмена из сплава ВК-3; 2 — диски из Fe_2O_3 ; 3 — запорные кольца; 4 — стеатитовые шайбы; 5 — образец; 6 и 7 — токовые и потенциальные электроды.

развивающего усилие до 300 т. Расход жидкого гелия для охлаждения криостата от 70 до 4,2° К составляет 10 л при последующей скорости испарения 1,2 л/час.

Интересным методическим достижением за последние годы является также использование калориметра для исследования теплоемкости сверхпроводников под давлением до 10 кбар¹⁴. Давление в калориметре создается путем сжатия образцов в среде из хлористого серебра. Преимуществом метода является возможность точного определения объема сверхпроводящей фазы в образце. Необходимо, однако, отметить, что эта методика применима только для исследования сверхпроводников, теплоемкость которых сравнима с теплоемкостью калориметра.

Перейдем к рассмотрению результатов, полученных при исследовании сверхпроводимости при высоких давлениях.

III. НЕПЕРЕХОДНЫЕ МЕТАЛЛЫ

Общей особенностью всех сверхпроводников непереходной группы является то, что у них температура сверхпроводящего перехода понижается при всестороннем сжатии. Исключение представляет лишь таллий, критическая температура которого повышается в области давлений до 2 кбар; при дальнейшем повышении давления температура сверхпроводящего перехода таллия понижается, так же как и у остальных сверхпроводников непереходной группы. Основные параметры, характеризующие поведение сверхпроводников непереходных металлов в области малых давлений (при малых изменениях T_c), приводились в обзорах, например^{5, 6}.

Особый интерес, с нашей точки зрения, представляют работы по исследованию характера зависимостей сверхпроводящих параметров от давления в широкой области давлений, а также прецизионные исследования влияния давления на кривые критических полей, позволяющие получить информацию о характере изменения сверхпроводящих параметров при сжатии.

Как известно, одним из основных результатов теории сверхпроводимости БКШ является формула для температуры сверхпроводящего перехода

$$T_c = \frac{2\Delta(0)}{3,52k} = 1,14 \langle \hbar\omega \rangle \exp\left(-\frac{1}{NV}\right); \quad (1)$$

здесь $2\Delta(0)$ — ширина щели в энергетическом спектре при $T = 0^\circ \text{K}$, $\langle \hbar\omega \rangle$ — средняя энергия фононов, на которых происходит рассеяние электронов вблизи поверхности Ферми (по порядку величины $\langle \hbar\omega \rangle \sim k\Theta_D$, где Θ_D — температура Дебая), N — плотность состояний на поверхности Ферми для рассматриваемого металла в нормальном состоянии и V — параметр межатомного взаимодействия. Согласно (1) зависимость температуры сверхпроводящего перехода от давления должна определяться зависимостью от давления параметров Θ_D , N и V . Зависимость дебаевской температуры от давления может быть или определена экспериментально по температурным зависимостям электросопротивления образцов при различных давлениях, или рассчитана по формуле

$$\Theta_D(p) = \Theta_D(0) \left(\frac{v_0}{v_p}\right)^{\xi_g}. \quad (2)$$

Эта формула получена интегрированием выражения $\xi_g = -(d \ln \Theta_D / d \ln v)$ в предположении, что коэффициент Грюнайзена ξ_g не зависит от давления (v_0 — объем образца при $p = 0$ и v_p — объем образца при давлении p). Коэффициент ξ_g определяется по формуле Грюнайзена (см. ¹⁵). Из формулы (2) следует, что при увеличении давления температура Дебая Θ_D должна возрастать. Если известна зависимость N от давления, то, используя данные о зависимости T_c и Θ_D от давления, можно по формуле (1) определить изменение с давлением параметра электрон-фононного взаимодействия V .

Для определения зависимости N от давления можно, в частности, воспользоваться результатами измерений кривых критических полей, снятых при различных давлениях в достаточно широком интервале температур. Используя соотношение для коэффициента γ в электронной части теплоемкости металлов в нормальном состоянии $c_e = \gamma T$,

$$\gamma = \frac{2}{3} \pi^2 k^2 N, \quad (3)$$

и вытекающее из термодинамики сверхпроводников соотношение

$$\gamma = (2\pi)^{-1} a_2 \frac{H_0^2}{T_c^2}, \quad (4)$$

получаем

$$N = \frac{3}{4\pi^2 k^2} a_2 \frac{H_0^2(p)}{T_c^2(p)}. \quad (5)$$

При этом, как обычно, критическое поле H_c аппроксимируется выражением

$$\frac{H_c}{H_0} = 1 - a_2 \left(\frac{T}{T_c}\right) - a_3 \left(\frac{T}{T_c}\right)^2 - \dots,$$

где H_0 — критическое поле при $T = 0^\circ \text{K}$.

Такие данные получены к настоящему времени для алюминия, галлия, кадмия, индия, свинца, таллия, олова и цинка.

О л о в о и и н д и й

Зависимость критической температуры олова от давления, измеренная ранее ⁴ до давления 10 кбар, была продолжена до давления 160 кбар ¹⁶ (рис. 3). Измерения проводились методом, описанным выше. При давлении 113 кбар происходит фазовый переход Sn II \rightarrow Sn III. Для Sn II зависимость T_c от давления носит

нелинейный характер. Характер изменения в области малых давлений хорошо согласуется с данными ⁴.

Влияние давления до 32 кбар на критические поля олова и индия в интервале температур 0,1–4° K было исследовано в ¹⁷. Измерения проводились в приборе, описанном в работе ⁶, на массивных образцах спектрально чистых олова и индия. Измерение кривых критических полей вплоть до области сверхнизких температур позволили не только определить значения критических полей при $T = 0^\circ \text{ K}$, но и подробно исследовать влияние давления на величину отклонения кривых критических полей у олова и индия от параболы. Было установлено, что коэффициент a_2 в формуле (5), характеризующий отклонение кривой $H_c(T)$

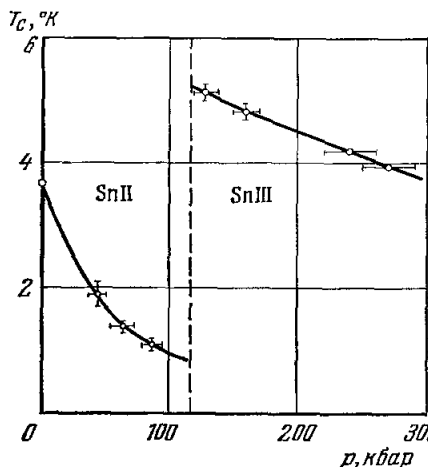


Рис. 3. Зависимость критической температуры олова от давления.

○ — данные работы ¹⁶ ($p \leq 160$ кбар) и работы ¹⁰ ($p > 160$ кбар).

от параболы $H = H_0 [1 - (T/T_c)^2]$, не меняется в области давлений до 30 кбар, что позволило по формуле (5) рассчитать зависимость плотности состояний на поверхности Ферми у олова и индия от давления

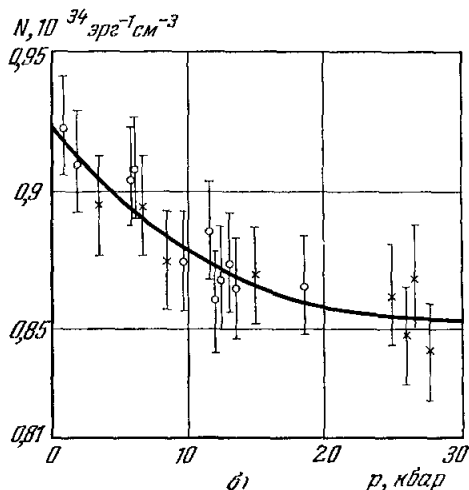
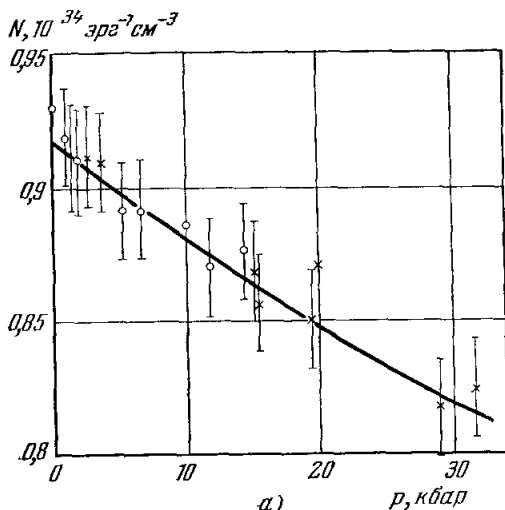


Рис. 4. Зависимости N от p , рассчитанные по формуле (5) ¹⁷:
а) для двух образцов олова; б) для двух образцов индия.

(рис. 4). Значения $\xi_e \equiv d \ln N / d \ln v$, равные $2 \pm 0,3$ для олова и $1,5 \pm 0,3$ для индия, согласуются со значениями $\xi_e = 1,7 \pm 0,3$ для олова и $\xi_e = 1,0 \pm 0,2$ для индия, определенными при давлениях до 2 кбар ^{18, 19}.

Из рисунка видно, что плотность состояний N при сжатии у олова понижается линейно, а у индия скорость изменения N заметно уменьшается в области больших давлений. Столь сильное изменение плотности состояний N при сжатии является неожиданным и не может быть объяснено на основе модели свободных электронов, где N должна изменяться при сжатии пропорционально $v^{2/3}$ (v — объем образца), т. е. $\xi_e = 2/3$.

А л ю м и н и й, к а д м и й, ц и н к

Зависимость температуры сверхпроводящего перехода у алюминия от давления до 20 кбар была исследована в ²⁰. Аналогичные зависимости для кадмия и цинка были получены при давлениях до 28 кбар ²¹ (рис. 5). Видно, что зависимости $T_c(p)$ не являются линейными, а относительное изменение T_c достигает у кадмия $\sim 4,5$, у цинка $\sim 2,7$ и у алюминия $\sim 1,7$ раза.

Прецизионные измерения влияния давления на кривые критических полей алюминия в области температур от $T_c = 1,1793 \pm 0,003^\circ$ до $0,3^\circ$ К и давлений до 500 бар были проведены в ²² и до 23 кбар — в ²³. С большой степенью точности было установлено, что форма кривых критических полей у алюминия, а следовательно и отклонение их от параболы не меняются в указанном интервале давлений. Это позволило авторам ²³ оценить величину изменения плотности состояний на поверхности Ферми при сжатии. Интересно, что аналогично олову и индию плотность состояний N у алюминия уменьшается при сжатии:

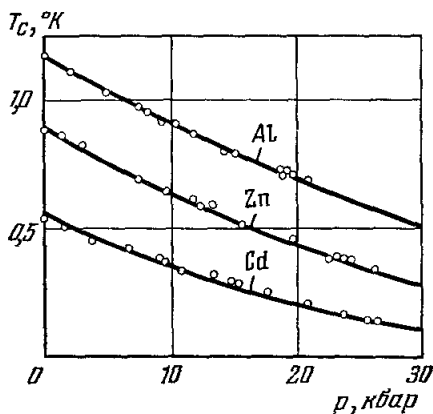


Рис. 5. Изменение T_c под действием давления у кадмия ²¹, цинка ²¹ и алюминия ²⁰.

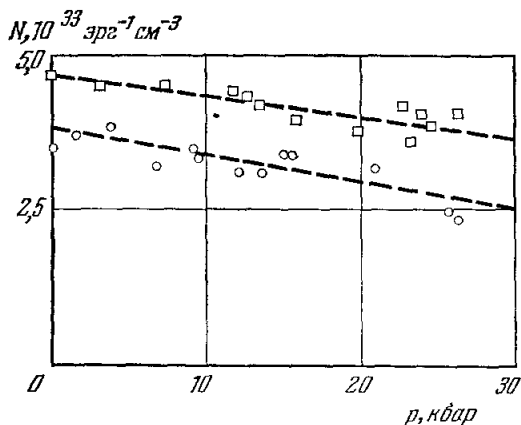


Рис. 6. Изменение плотности электронных состояний N у цинка (\square) и кадмия (\circ) при всестороннем сжатии ¹⁷.

при $p = 30$ кбар уменьшение N у цинка составляет 20%, у кадмия — 30%. Этих изменений достаточно для объяснения наблюдаемого понижения T_c (см. рис. 5), если считать, что изменение Θ_D может быть оценено по формуле (2).

$d \ln N / d \ln v = 6,6 \pm 3$. В ²³ было установлено, что при давлении 23 кбар T_c у Al понижается до $0,65^\circ$ К и H_0 — до 54 гс. Несмотря на то, что точность измерений кривых критических полей кадмия и цинка существенно уступает точности, достигнутой в работе ²² при исследовании алюминия, большое относительное изменение T_c позволило оценить по формуле (5) изменение плотности состояний N в предположении, что форма кривых критических полей у цинка и кадмия не меняется при сжатии, так же как у олова, индия и алюминия. Зависимость N от p для цинка и кадмия приведена на рис. 6. N на поверхности Ферми уменьшается при сжатии. При

С в и н е ц

Зависимость температуры сверхпроводящего перехода от давления для свинца при $p \leq 160$ кбар, полученная в работе ¹⁶, приведена на рис. 7. Следует отметить, что зависимость T_c от p в столь широкой области давлений для одной и той же модификации исследована впервые. Несмотря

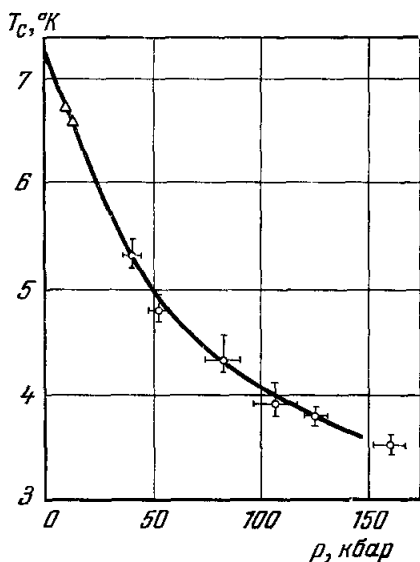


Рис. 7. Зависимость T_c от давления для двух образцов свинца ¹⁶.

на высокую температуру сверхпроводящего перехода ($T_c = 7,27^\circ \text{K}$), относительное изменение T_c достигает двух. Характерной особенностью кривой $T_c(p)$ является резкая нелинейность.

Влияние давления до 30 кбар на T_c свинца было исследовано также в работе ²⁴.

IV. МЕТАЛЛЫ ПЕРЕХОДНОЙ ГРУППЫ

Выше отмечалось, что характерной чертой поведения сверхпроводящих непереходных металлов (за исключением таллия в области малых давлений) является уменьшение температуры сверхпроводящего перехода T_c при всестороннем сжатии. В отличие от непереходных металлов, переходные металлы имеют не только различные знаки производной dT_c/dp , но и обнаруживают в ряде случаев более сложные зависимости T_c от p . Другое отличие в поведении переходных и непереходных металлов при

всестороннем сжатии заключается в следующем. У непереходных металлов значения dT_c/dp в области малых давлений и характер зависимости T_c от p при больших давлениях, полученные различными авторами, как правило, согласуются в пределах точности эксперимента. У переходных металлов наблюдается существенное, а в ряде случаев просто значительное расхождение результатов измерений в различных экспериментах. Сильное различие в результатах исследований одних и тех же металлов объясняется, по-видимому, двумя причинами. Во-первых, переходные металлы не удается получать столь чистыми, как непереходные. Наличие в них посторонних примесей и главным образом растворенных газов может существенно изменять их сверхпроводящие свойства. Во-вторых, температура T_c у металлов переходной группы, как правило, зависит от состояния образца и может сильно меняться при пластической деформации, отжиге и изменении состояния поверхностного слоя. В связи с этим результаты измерений сильно зависят от способа создания давления и степени его однородности. Особенно сильно указанные выше причины влияют на результаты измерений в области малых давлений (вблизи T_c). В связи с этим ограничимся лишь рассмотрением данных, полученных в последнее время при достаточно больших давлениях.

В настоящее время, насколько нам известно, в этой области исследованы: титан, ванадий, цирконий, ниобий, лантан, тантал, рений и уран. Результаты исследования циркония и титана при давлениях до 28 кбар приведены в обзоре ⁶.

Н и о б и й

Влияние квазигидростатического давления до 10 кбар на температуру сверхпроводящего перехода ниобия исследовалось в работе²⁵, до 25 кбар — в работе²⁶ и до 45 кбар — в работе²⁴. В опытах²⁵ измерения проводились на массивных цилиндрических образцах, сжимаемых двумя поршнями в матрице из бериллиевой бронзы. В области давлений до 10 кбар авторы не наблюдали заметного изменения T_c при точности измерений $\pm 3 \cdot 10^{-6}$ град/бар.

В двух других работах измерения проводились методом, предложенным в работе²⁷ (см. также⁶). Образцы в виде проволочек диаметром 0,02 мм сжимались между двумя стеатитовыми шайбами. Результаты экспериментов приведены на рис. 8. В опытах²⁶ наблюдалось уменьшение T_c в области слабых давлений, пологий минимум и последующее возрастание T_c с постепенно возрастающим значением dT_c/dp . Такой характер зависимости $T_c(p)$ согласуется с результатами исследования смещения T_c у ниобия при одностороннем растяжении²⁸ (если считать, что растяжение эквивалентно «отрицательному» давлению). При растяжении ниобиевой проволоки диаметром 0,085 мм при нагрузках до 12 кбар наблюдалось повышение T_c , достигающее 0,4° К при максимальной нагрузке. Скорость возрастания T_c увеличивалась при увеличении нагрузки. Несколько позже в²⁴ было показано, что появление минимума на кривой $T_c(p)$ является следствием сильных напряжений в исходных образцах. У ненапряженных образцов ($T_c = 9,4^\circ$ К) наблюдалось монотонное возрастание T_c с уменьшением производной dT_c/dp во всей области давлений (см. рис. 8). При пластической деформации того же образца ниобия его T_c возрастала пропорционально величине остаточного сопротивления до значения 10° К. При сжатии деформированного образца на кривой $T_c(p)$ появлялся минимум (пунктирная кривая на рис. 8). Заметим, что экстраполяция участка кривой с положительной производной dT_c/dp к нулевому давлению дает значение T_c , близкое к T_c у недеформированного образца. Аналогичное влияние деформации на величину T_c и характер зависимости $T_c(p)$ наблюдалось ранее при исследовании циркония и титана⁶. Отсутствие заметного изменения T_c в опытах²⁵, по всей вероятности, является следствием нагартованности измеряемых образцов.

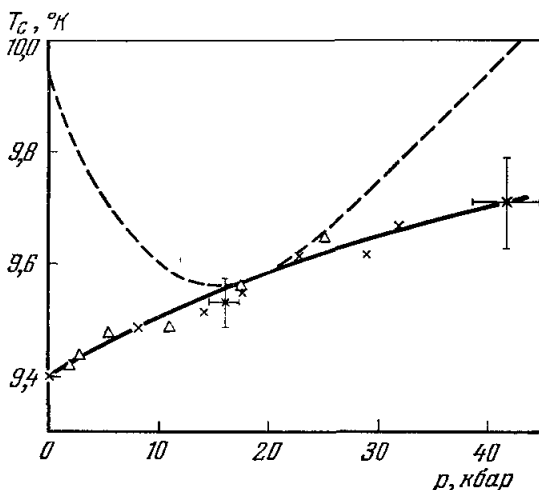


Рис. 8. Зависимость T_c от давления у недеформированных (Δ , \times) и сильно деформированного (—) образцов ниобия²⁴.

В а н а д и й

Зависимость температуры сверхпроводящего перехода T_c от давления у массивных образцов ванадия была исследована в работе²⁵ до давления 10 кбар и в работе²⁴ — до давления 45 кбар методом, предложенным в²⁷. В обоих случаях наблюдалось повышение T_c с ростом

давления. В работе ²⁵ наблюдалось линейное повышение T_c со значением $dT_c/dp = (1,1 \pm 0,3) \cdot 10^{-5} \text{ град/бар}$. Результаты, полученные в работе ²⁴,

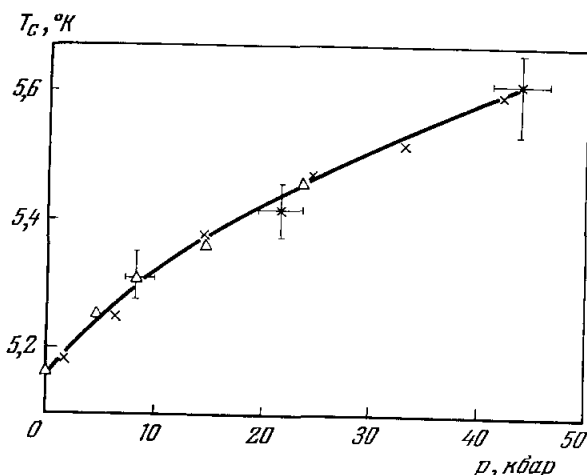


Рис. 9. Изменение T_c у недеформированных образцов ванадия при сжатии ²⁴.

полюция части кривой с положительной производной к $p = 0$ дает значение T_c , близкое к значениям T_c у исходных недеформированных образцов.

Т а н т а л

Зависимость критической температуры тантала от давления исследовалась несколькими авторами ^{6, 21}. Данные последней работы ²⁴ приведены на рис. 10. В отличие от рассмотренных выше переходных металлов, у тантала наблюдается хорошее согласие результатов, полученных различными методами. Это связано, по-видимому, с очень слабой зависимостью сверхпроводящих свойств тантала от степени его пластической деформации. В работе ²⁴ было показано, что максимальное увеличение T_c при пластической деформации тантала не превышает $0,05^\circ \text{ K}$, что по крайней мере на порядок меньше соответствующего повышения у ванадия и ниобия.

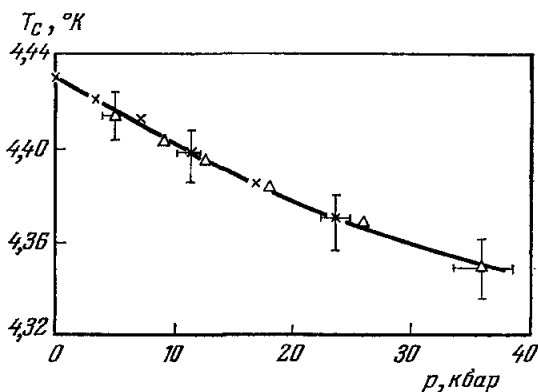


Рис. 10. Изменение T_c у образцов тантала при сжатии ²⁴.

Л а н т а н

Ограничимся рассмотрением результатов, полученных в работе ²⁹, где исследовалось влияние давления до 40 кбар на критическую температуру двух модификаций лантана — гексагональной с плотной упаковкой (г. п. у.) и кубической гранецентрированной (к. г. ц.), возникающей при комнатной температуре при давлении около 23 кбар. Для создания давления использовался метод Боуэна и Джонса (см. ^{4, 6}), усовершенст-

ва. В работе ²⁹ было показано, что критическая температура гексагонального лантана (г. п. у.) увеличивается с давлением, в то время как для кубического лантана (к. г. ц.) она уменьшается. Это объясняется тем, что в гексагональном лантане давление приводит к увеличению объема, а в кубическом — к уменьшению.

ванный путем использования более жестких материалов и внешней поддержки. Наблюдалось линейное возрастание T_c при всестороннем сжатии для фазы г. п. у. от 5,2° К при $p = 0$ до 8° К при $p = 20$ кбар (рис. 11). Соответствующая такому возрастанию T_c производная $dT_c/dp = 14 \cdot 10^{-5}$ град/бар значительно больше производных у всех других сверхпроводников, рассмотренных выше. Переход в модификацию к. г. ц. характеризуется изломом на кривой $T_c(p)$. У к. г. ц. фазы лантана критическая температура T_c также линейно возрастает при увеличении давления, но с меньшим значением производной dT_c/dp . Данные в области давлений до 10 кбар хорошо согласуются с результатами предыдущих исследований тех же авторов³⁰.

У р а н

Интересные результаты были получены при исследовании влияния давления на сверхпроводящие свойства α -урана магнитными и калориметрическими методами при давлениях до 22 кбар³¹⁻³³. Было обнаружено, что, вопреки существовавшему ранее мнению, α -уран или обладает очень низкой температурой сверхпроводящего перехода (ниже 0,1° К), или вообще

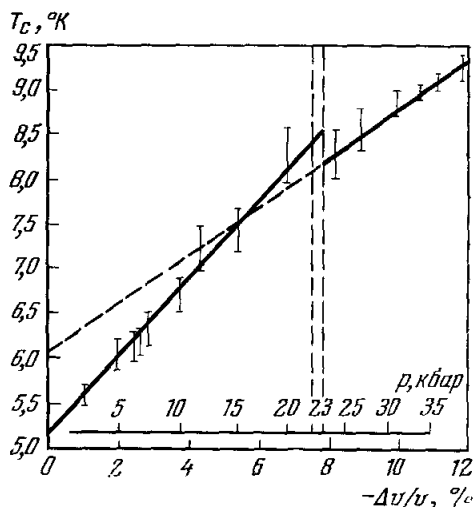


Рис. 11. Изменение T_c у лантана при сжатии²⁹.

не является сверхпроводником. Наблюдавшаяся ранее сверхпроводимость у α -урана была, по-видимому, связана с наличием в образцах внутренних напряжений. К такому выводу авторы пришли на основании калориметрических измерений, позволяющих точно контролировать объем сверхпроводящей фазы в образце. Этот вывод подтверждается сильной зависимостью температуры сверхпроводящего перехода урана от давления в области малых давлений (рис. 12). Видно, что T_c резко

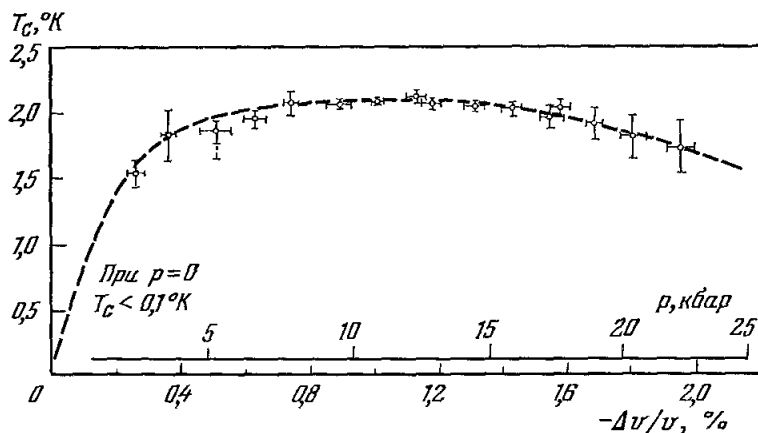


Рис. 12. Температура сверхпроводящего перехода α -урана при различных давлениях³².

не является сверхпроводником. Наблюдавшаяся ранее сверхпроводимость у α -урана была, по-видимому, связана с наличием в образцах внутренних напряжений. К такому выводу авторы пришли на основании калориметрических измерений, позволяющих точно контролировать объем сверхпроводящей фазы в образце. Этот вывод подтверждается сильной зависимостью температуры сверхпроводящего перехода урана от давления в области малых давлений (рис. 12). Видно, что T_c резко

возрастает при давлениях до 9 кбар, проходит через пологий максимум, затем медленно уменьшается. Если считать, что T_c у α -урана при нулевом давлении действительно менее 0,1° К, то наблюдаемое возрастание T_c до 2° К при давлении 10 кбар является необычайно большим. Сильное возрастание T_c (или появление сверхпроводимости) у α -урана при сжатии по мнению авторов является следствием изменения плотности электронных состояний на поверхности Ферми.

V. ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСЕЙ НА ЭФФЕКТ ДАВЛЕНИЯ У СВЕРХПРОВОДНИКОВ

Исследование влияния примесей на эффект давления у сверхпроводников является относительно новым направлением в исследовании сверхпроводимости. Первые исследования с использованием комбинированного воздействия давления и примесей были проведены на таллии, чтобы выяснить причины его аномального поведения под давлением^{34, 35}. Эти опыты были основаны на предположении, что примесь большей валентности и давление изменяют энергию Ферми в одну и ту же сторону, а примесь меньшей валентности и давление — в разные стороны³⁴.

При изменении энергии Ферми могут происходить, как это было показано в³⁵, качественные изменения энергетического спектра электронов — появляться новые и исчезать старые изоэнергетические поверхности. Очевидно, что при этом в зависимости параметра NV в формуле БКШ (1) от энергии должны возникать особенности, вызывающие нерегулярности различного типа на кривых $T(p, c)$ (c — концентрация примесей). И действительно, эффект давления у таллия оказался сильно чувствительным к валентности примесных атомов. Так, например, малые концентрации сурьмы и ртути в области малых давлений меняют положительный знак dT_c/dp у таллия на отрицательный. Одновременно меняется характер зависимости $T_c(p)$ (рис. 13). На основании этих исследований было сделано предположение, что появление максимума на кривой $T_c(p)$ у таллия связано с нерегулярным изменением плотности состояний при сжатии, вызванным фазовым электронным переходом^{36, 37}. В результате этого у таллия наблюдаются две составляющие зависимости $T_c(p)$: линейная, с отрицательным значением dT_c/dp , и нелинейная, быстро достигающая насыщения, с положительным знаком dT_c/dp при малых давлениях, связанная с изменением топологии поверхности Ферми.

Сильное влияние примесей на зависимость $T_c(p)$ было обнаружено также у рения³⁸ (рис. 14). У чистого рения при давлениях до 7 кбар T_c понижается, проходит через минимум и затем возрастает, стремясь к насыщению. При добавлении примеси осмия минимум на кривой $T_c(p)$ смещается в область меньших давлений. При концентрации осмия более 0,2 ат. % минимум исчезает и зависимость $T_c(p)$ становится примерно линейной с возрастанием производной dT_c/dp при увеличении концентрации примеси. Так же как у таллия, эти аномалии могут быть объяснены изменением топологии поверхности Ферми у рения под действием примесей и давления. Полученные экспериментальные данные указывают на то, что изменение топологии поверхности Ферми у рения происходит при давлении 7 кбар или при концентрации осмия 0,2 ат. %.

Влияние примесей на эффект давления исследовалось также у индия³⁹. Было обнаружено, что примесь кадмия (в области концентраций до 4,5 ат. %) вызывает появление положительной нелинейной составляющей в зависимости dT_c/dp от концентрации. Появление этой нелинейной составляющей связывается авторами с разрывом перемычек у изоэнергетической поверхности в третьей зоне и с образованием системы изолированных эллипсоидов.

Другое объяснение аномального характера зависимости T_c от p у Tl было предложено в ⁴⁰, где исследовалось влияние гидростатического давления до 4 кбар на T_c поликристаллических образцов таллия с различной плотностью дефектов решетки, созданных пластической деформацией. Было показано, что при увеличении плотности дефектов максимум на кривой $T_c(p)$ у таллия исчезает. Автор делает вывод, что исчезновение максимума связано с уменьшением анизотропии энер-

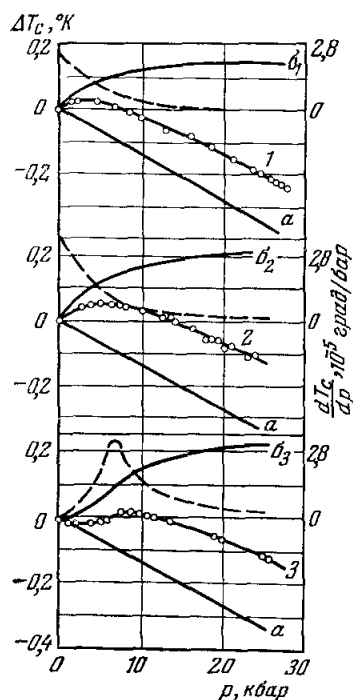


Рис. 13. Изменение T_c у таллия и его сплавов при сжатии.

1 — Tl, 2 — Tl — Hg (0,45 ат. % Hg); 3 — Tl — Hg (0,9 ат. % Hg); α — линейная составляющая; β₁, β₂, β₃ — нелинейные составляющие, пунктирные кривые — dT_c/dp для нелинейных составляющих β₁, β₂, β₃.

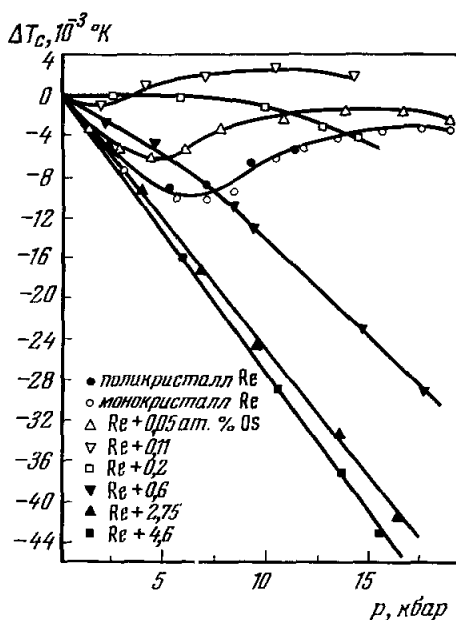


Рис. 14. Влияние примеси осмия на эффект давления у рения.

гетической щели при деформациях решетки, так как при этом уменьшается длина свободного пробега электронов, а наличие максимума у недеформированных образцов связано с увеличением анизотропии щели при всестороннем сжатии в области малых давлений. Следует, однако, отметить, что такая точка зрения не объясняет разного влияния примесей разной валентности и, в частности, увеличения положительного значения производной dT_c/dp в области малых давлений у сплавов Tl — Hg (см. рис. 13). Любая примесь, уменьшая длину свободного пробега, должна вызывать уменьшение анизотропии щели. В работе ³² было обращено внимание на то, что у урана зависимость $T_c(p)$ очень напоминает нелинейную составляющую зависимости $T_c(p)$ у таллия: в обоих случаях T_c быстро возрастает в области малых давлений и достигает насыщения, хотя эффект для урана на два порядка больше, чем у таллия. Таким образом, не исключена возможность, что резкое увеличение T_c (или появление сверхпроводимости) у α-урана в области малых давлений является также следствием электронного перехода. Возможность такого перехода подтверждается тем, что у α-урана при 43° К наблюдается, по-видимому,

температурный электронный переход, вызывающий ряд аномалий в его свойствах ⁴¹.

Влияние парамагнитных примесей на эффект давления было исследовано в системах твердых растворов лантана с редкими землями при концентрации второй компоненты до 1,3 ат. % и при давлениях до 10 кбар ⁴². Наряду с понижением T_c под влиянием парамагнитных примесей в системах лантан — празеодим, лантан — иттербий и лантан — гадолиний сохранялся положительный знак у величины dT_c/dp . Под действием примеси церия положительный знак dT_c/dp у лантана изменялся на отрицательный при концентрациях церия больше 1 ат. %. Общее поведение исследованных сплавов, за исключением сплавов лантан — церий, согласуется с теорией ⁴³, учитывающей влияние парамагнитных примесей на температуру сверхпроводящего перехода. Влияние примесей церия и гадолиния на эффект давления у лантана исследовался также в ⁴⁴.

VI. НОВЫЕ СВЕРХПРОВОДЯЩИЕ МОДИФИКАЦИИ

Поиски новых сверхпроводящих модификаций проводились в двух направлениях: в исследовании сверхпроводимости у модификаций, возникающих при высоких давлениях у несверхпроводящих в обычных условиях элементов и соединений, и в исследовании новых модификаций уже известных сверхпроводников. В обоих этих направлениях к настоящему времени достигнуты значительные успехи.

Элементы III группы

Из элементов этой группы сверхпроводящие модификации исследованы у галлия, лантана и таллия *).

Фазовый переход Ga I \rightarrow Ga II происходит при комнатной температуре при давлении ~ 13 кбар. Давление фазового перехода увеличивается при понижении температуры и при $T = 0^\circ \text{K}$ достигает, по-видимому, величины около 30 кбар. Как известно, Ga I — сверхпроводник с $T_c = 1,07^\circ \text{K}$. Температура T_c у Ga II зависит от состояния образца, главным образом от степени его пластической деформации. Однако, независимо от величины пластической деформации, все исследованные образцы Ga II имели одно и то же значение $dT_c/dp = -3 \cdot 10^{-5} \text{ град/бар}$.

Выше уже упоминалось, что при давлении около 23 кбар лантан испытывает полиморфное превращение, при котором гексагональная решетка (г. п. у.) переходит в кубическую гранецентрированную (к. г. ц.). Интересно отметить, что этот переход (см. рис. 11) сопровождается, по-видимому, небольшим (порядка $0,4^\circ \text{K}$) понижением температуры сверхпроводящего перехода, а экстраполяция зависимости $T_c(p)$ для к. г. ц. фазы к $p = 0$ дает значение $T_c \approx 6^\circ \text{K}$, близкое к значению $T_c = 6,06^\circ \text{K}$ ⁴⁵ к. г. ц. фазы при $p = 0$. (Обычно образцы лантана представляют собой смесь этих двух фаз.)

Очень интересные результаты получены при исследовании модификации таллия Tl II ⁴⁶ при давлении до 50 кбар. Давление создавалось в низкотемпературном зажиме ²⁷ (см. также ⁶), позволяющем изменять величину давления непосредственно при низких температурах. При фазовом переходе Tl I \rightarrow Tl II г. п. у. решетка переходит в к. г. ц. Этот переход при температуре 2°K начинается при давлении 35 кбар и сопровождается понижением T_c (рис. 15). Если у Tl I при $p = 35$ кбар $T_c = 1,95^\circ \text{K}$,

*) В самое последнее время была обнаружена сверхпроводимость у кристаллической модификации церия (при $p > 50$ кбар) с $T_c \approx 1,7^\circ \text{K}$ ¹⁰².

то у Tl II при том же давлении $T_c = 1,45^\circ \text{K}$; у Tl II абсолютная величина отрицательной производной dT_c/dp монотонно уменьшается от значения $0,85 \cdot 10^{-5} \text{ град/бар}$ (при $p = 35 \text{ кбар}$) до $0,65 \cdot 10^{-5} \text{ град/бар}$ (при $p = 50 \text{ кбар}$).

Характерной особенностью перехода Tl I \rightarrow Tl II является уменьшение температуры Дебая, несмотря на то, что при переходе объем уменьшается на 0,68%. При $p = 35 \text{ кбар}$ у Tl I $\Theta_D = 99^\circ \text{K}$, а у Tl II $\Theta_D = 88^\circ \text{K}$. Изменение температуры Дебая Θ_D (−11%) и T_c (−26%) при переходе Tl I \rightarrow Tl II указывает на уменьшение у таллия произведения NV в формуле БКШ (1) при фазовом переходе.

Э л е м е н т ы I V г р у п п ы

После открытия сверхпроводимости у кристаллических модификаций кремния и германия⁴⁷ (см. также⁸) все элементы IV группы, за исключением углерода, стали сверхпроводниками. По данным работы⁴⁸ полупроводниковые кремний и германий переходят в металлическое состояние при комнатной температуре при давлениях ~ 120 и $\sim 115 \text{ кбар}$ соответственно. Согласно рентгенографическим исследованиям⁴⁹, металлические модификации кремния и германия имеют тетрагональную объемно-центрированную решетку типа решетки белого олова. Металлическая фаза кремния обнаруживает сверхпроводимость с $T_c = (6,7 \pm 0,1)^\circ \text{K}$ при давлении 120 кбар с очень малым, по-видимому, отрицательным значением dT_c/dp . Аналогичная фаза у германия имеет $T_c = (5,35 \pm 0,1)^\circ \text{K}$ при давлении $\sim 115 \text{ кбар}$ и с $dT_c/dp \approx (2,1 \pm 0,5) \cdot 10^{-5} \text{ град/бар}$. Таким образом, три элемента IV группы периодической таблицы имеют изоморфную решетку: это фазы высокого давления кремния и германия и белое олово с $T_c = 3,72^\circ \text{K}$ и со значением $(dT_c/dp)_{T_c} = -4,96 \cdot 10^{-5} \text{ град/бар}$. При сравнении сверхпроводящих свойств этих элементов в⁸ было обращено внимание на удивительную пропорциональность между значениями T_c и температурами Дебая Θ_D , определенными по температурной зависимости электропроводности (табл. I). Постоянство отношения Θ_D/T_c

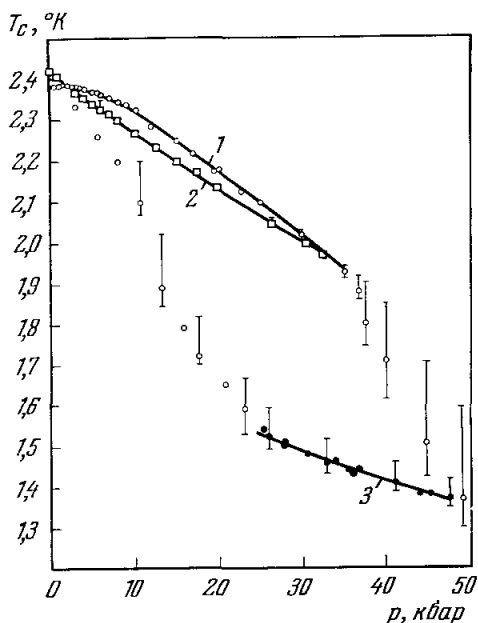


Рис. 15. Изменение T_c у таллия под действием давления.

1 и 2 — недеформированный и деформированный образцы Tl I; 3 — Tl II¹⁰.

Таблица I

Металл	$T_c, ^\circ \text{K}$	$\Theta_D, ^\circ \text{K}$	Θ_D/T_c
Si	$6,70 \pm 0,1$	376	56
Ge	$5,35 \pm 0,1$	275	51,5
Sn	3,72	196	52,5

указывает на близкие значения произведений NV в формуле (1) у этих элементов.

Сверхпроводящие свойства кристаллической модификации олова Sn III, возникающей при комнатной температуре при давлении 113 кбар⁵⁰, исследовались в¹⁶ при давлениях до 160 кбар и в¹⁰ — при давлениях

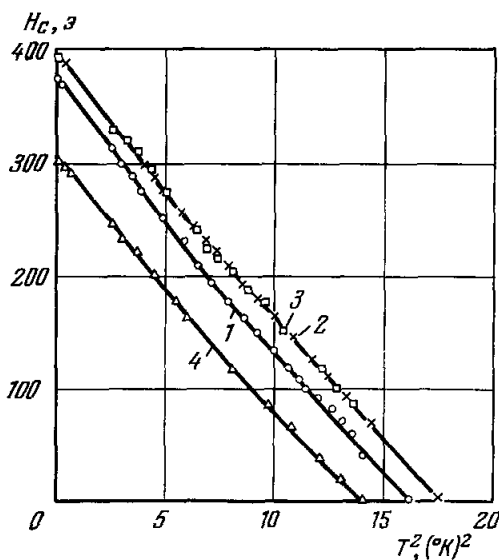


Рис. 16. Кривые критических полей Sn II. 1 — $p \sim 270$ кбар; 2 и 3 — $p \sim 240$ кбар; 4 — $p = 0$ (Sn I).

кристаллической модификации свинца Pb II, возникающей при давлениях выше 160 кбар. Особенностью фазового перехода Pb I \rightarrow Pb II является отсутствие заметного изменения критической температуры T_c и плотности состояний на поверхности Ферми.

Сверхпроводимость кристаллических модификаций циркония и титана, возникающих, по-видимому, при давлениях 60 и 80 кбар соответственно, насколько нам известно, не исследовалась.

Э л е м е н т ы V г р у п п ы

В V группе обнаружено наибольшее число новых сверхпроводящих модификаций: у висмута — Bi II, Bi III, Bi V, у сурьмы — Sb II, у фосфора — P III и, по-видимому, P V.

Модификация Bi II существует в узкой области давлений и температур. При комнатной температуре Bi II возникает при давлении ~ 25 кбар, а при давлении ~ 27 кбар переходит в модификацию Bi III. При понижении температуры интервал давлений, в котором существует Bi II, сужается, и при температурах ниже 150°K эта модификация может быть получена только в метастабильном состоянии (см.⁶). Модификация Bi II является «мягким» сверхпроводником со значением $dT_c/dp = -3,2 \times 10^{-5}$ град/бар и с кривой критических полей, близкой к кривой критических полей белого олова. Кристаллическая модификация Bi III переходит в сверхпроводящее состояние при температуре $T_c \sim 7,1^\circ \text{K}$ и обладает очень малым отрицательным значением dT_c/dp ^{50, 6}. Кривая крити-

до 270 кбар. Зависимость $T_c(p)$ у Sn III, построенная по данным этих работ, изображена на рис. 3. У Sn III при давлении 113 кбар $T_c = (5,3 \pm 0,1)^\circ \text{K}$. С увеличением давления T_c понижается со скоростью $dT_c/dp = -(1,0 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$ град/бар. Кривые критических полей, измеренные при давлениях 270 ± 20 и 240 ± 20 кбар в области температур $0,1-4,2^\circ \text{K}$ ¹⁰, изображены на рис. 16. На этом же рисунке для сравнения приведены аналогичные кривые для белого олова при нулевом давлении. Обращает на себя внимание тот факт, что эти модификации являются мягкими сверхпроводниками с близкими кривыми критических полей, обнаруживающими отрицательное отклонение от параболичности. Недавно в⁵¹ были получены данные о сверхпроводящих свойствах

ческих полей $\text{Bi III}^{6,52}$ указывает на то, что Bi III является «жестким» сверхпроводником с наибольшим для сверхпроводящих элементов значением $dH_c/dT = 2600 \text{ э/град}$. При давлениях выше 80 кбар возникает модификация Bi V , сверхпроводимость которой была недавно обнаружена¹⁶. При давлении 80 кбар Bi V переходит в сверхпроводящее состояние при температуре $T_c \approx 8,3 \pm 0,2^\circ \text{ K}$. При увеличении давления температура сверхпроводящего перехода T_c понижается до значений $\sim 7,4$ и 6° K при давлениях 140 кбар¹⁶ и 250 кбар⁵¹ соответственно. В отличие от Bi III , Bi V является мягким сверхпроводником с кривой критических полей, близкой к кривой критических полей свинца. При давлении 250 кбар $H_0 = 760 \text{ э}$.

Коллективом авторов⁵³ была обнаружена сверхпроводимость кристаллической модификации сурьмы Sb II , устойчивой при комнатной температуре при давлениях выше 85 кбар. Температура сверхпроводящего перехода этой модификации расположена между $2,6$ и $2,7^\circ \text{ K}$, а критическое поле $H_{c2} = 4400 \text{ э}$ при $T = 1,55^\circ \text{ K}$. Рентгенографическое исследование, проведенное этими же авторами, указывает на изоморфность фазы Sb III (при давлении 90 кбар) и модификации Bi III (при давлении 35 кбар).

Совсем недавно⁵¹ была обнаружена сверхпроводимость кристаллических модификаций фосфора, возникающих при давлениях выше 160 кбар. Одна из модификаций фосфора, возникающая при давлениях $\sim 160\text{--}200$ кбар, обнаруживает сверхпроводимость с $T_c = 5,8^\circ \text{ K}$ (при давлении ~ 180 кбар) и значением $dH_c/dT = 1100 \text{ э/град}$. Выше ~ 200 кбар возникает новая модификация с $T_c = 5,4^\circ \text{ K}$ (при давлении $p \approx 230$ кбар) и со значением $dH_c/dT = 2400 \text{ э/град}$. К сожалению, насколько нам известно, фазовая диаграмма $p - T$ для фосфора не исследовалась в этой области давлений, и поэтому не представляется возможности отождествить данные для этих сверхпроводящих модификаций с результатами кристаллографических исследований. Почти одновременно с работой⁵¹ появилась работа⁵⁴, в которой сообщалось об обнаружении сверхпроводимости у модификации красного фосфора, возникающей при давлении выше 100 кбар. Температура сверхпроводящего перехода зависела от величины приложенного давления. Наблюдались переходы при температурах $\sim 4,7$, $\sim 5,3$ и $\sim 6,1^\circ \text{ K}$.

Естественно предположить, что и мышьяк, расположенный в V группе периодической системы между фосфором и сурьмой, также имеет при высоком давлении сверхпроводящие кристаллические модификации.

Э л е м е н т ы VI г р у п п ы

Среди элементов VI группы сверхпроводящие модификации были обнаружены у теллура⁵⁵ и селена⁵⁶, являющихся в обычных условиях полупроводниками. У теллура сверхпроводимостью обладает модификация Te II , возникающая при давлениях, превышающих 45 кбар (при комнатной температуре). Эта модификация переходит в сверхпроводящее состояние при температуре $\sim 3,3^\circ \text{ K}$ (при давлении ~ 56 кбар) и является, по-видимому, «мягким» сверхпроводником со значением $H_0 = 250 \pm \pm 50 \text{ э}$. Приведенные данные следует рассматривать как ориентировочные, так как давление в образцах было неоднородно.

Металлическая модификация селена Se II , устойчивая при давлениях выше 130 кбар, переходит в сверхпроводящее состояние при температуре $6,8\text{--}6,9^\circ \text{ K}$. Сверхпроводящие свойства Se II подробно не исследовались.

Соединения

В последнее время были получены новые данные о сверхпроводимости кристаллических модификаций InSb ⁵⁷⁻⁵⁹, GaSb ⁶⁰, BiSn ⁶¹ и AlSb ⁶².

У соединения InSb , кроме исследованной ранее сверхпроводящей модификации InSb ⁶ с $T_c = 2,0 \pm 0,1^\circ \text{K}$, обнаружено существование новых модификаций. Отсутствие фазовой диаграммы $p - T$ затрудняет однозначную интерпретацию результатов, полученных различными авторами. По-видимому, можно считать, что у InSb существуют по крайней мере две отличные от InSb II кристаллические модификации: модификация с орторомбической структурой и с температурой сверхпроводящего перехода, варьирующейся в пределах от $3,3$ до 5°K в зависимости от величины давления (от 30 до 150 *кбар*), при котором эта фаза образуется, и модификация InSb III с $T_c = 4,1 \pm 0,1^\circ \text{K}$. Условия образования этих структур отличаются скоростью приложения давления, величиной давления и температурой, при которой оно создается. Интересно отметить, что критическая температура InSb II сильно возрастает при добавлении малых концентраций $\beta\text{-Sn}$ ⁶³, имеющего ту же кристаллическую решетку. При концентрации $2,5$ ат. % $\beta\text{-Sn}$ T_c возрастает от $2,1$ до $\sim 4,2^\circ \text{K}$.

Сверхпроводящая модификация GaSb , образующаяся при давлениях выше 70 *кбар*, имеет критическую температуру T_c от $4,2$ до 6°K в зависимости от предварительной термообработки образца.

У соединения BiSn при давлениях выше 25 *кбар* и температурах выше комнатной возникает k -фаза, переходящая в сверхпроводящее состояние с $T_c = 7,88^\circ \text{K}$.

Полупроводниковое соединение AlSb переходит в металлическую модификацию со структурой белого олова при давлении около 125 *кбар* (при комнатной температуре) ⁶⁴, ⁶⁵. Эта модификация является сверхпроводником с $T_c = 2,8 \pm 0,2^\circ \text{K}$ (при $p \sim 125$ *кбар*) и, по-видимому, с положительной производной dT_c/dp .

VII. ВОЗМОЖНОСТЬ ПОЛУЧЕНИЯ МОДИФИКАЦИЙ В МЕТАСТАБИЛЬНОМ СОСТОЯНИИ

Полиморфные превращения при высоких давлениях, приводящие к образованию новых модификаций, обратимы при комнатной и более высоких температурах. Поэтому в этой области температур p -модификации могут существовать лишь в условиях всестороннего сжатия. Однако сопоставление сверхпроводящих свойств пленок висмута, полученных конденсацией на подложку, охлажденную до температуры жидкого гелия, и свойств модификации Bi III привело к мысли о том, что при низких температурах p -модификации могут сохраняться без внешнего давления в метастабильном состоянии, если в них предварительно создать достаточно сильные внутренние напряжения ¹². (В аморфных пленках, получающихся при низкотемпературной конденсации, возникают сильные внутренние напряжения, а при последующем небольшом отжиге образуются напряженные мелкодисперсные кристаллические структуры.) В качестве первого объекта исследования была выбрана модификация Bi III, сохранность которой при низких температурах было удобно регистрировать по сохранению ее сверхпроводящих свойств. В результате этого исследования было установлено, что монокристалл висмута, переведенный с помощью квазигидростатического давления (~ 27 *кбар*) в сверхпроводящую модификацию Bi III и охлажденный до температуры жидкого гелия, переходит скачкообразно в обычный Bi I при медленном снижении давле-

ния при $p \sim 21$ кбар. Однако после нескольких циклов сжатия, когда в результате пластической деформации в образце возникают внутренние микронапряжения (за счет увеличения числа дислокаций, увеличения степени мелкодисперсности и т. п.), модификация Bi III сохраняется при гелиевых температурах и нулевом давлении и имеет температуру сверхпроводящего перехода $T_c \sim 7,4^\circ \text{K}$ (напомним, что у Bi III при $p = 30$ кбар $T_c \sim 7,1^\circ \text{K}$). Естественно было предположить, что величина возникающих в образце напряжений, позволяющих сохраняться Bi III без внешнего давления, должна быть эквивалентна давлению порядка 21 кбар. Низкотемпературная область, в которой могут существовать такие напряжения в отсутствие внешнего давления, и является областью метастабильного существования Bi III . При отогреве образца (при $p = 0$) величина внутренних напряжений уменьшается в результате отжига, и при $T = 20\text{--}30^\circ \text{K}$ происходит обратный переход $\text{Bi III} \rightarrow \text{Bi I}$.

В настоящее время установлено, что аналогичным методом при низких температурах можно получать в метастабильном состоянии при атмосферном давлении модификации у Ga ²⁷, InSb ⁵⁷⁻⁵⁹, GaSb ⁶⁰, BiSn ⁶¹ и Sb ⁵³, устойчивые в обычных условиях лишь при высоких давлениях. У галлия, как указывалось выше, при давлениях выше 13 кбар при комнатной температуре возникает модификация Ga II с $T_c \approx 7^\circ \text{K}$ (при $p \approx 13$ кбар). Модификация Ga II сохраняется при уменьшении внешнего давления до нуля в области температур жидкого гелия. При этом ее T_c повышается до значения $\sim 7,4^\circ \text{K}$.

Металлические p -модификации InSb и GaSb легко получаются в метастабильном состоянии при уменьшении давления до нуля при температуре жидкого азота (77°K) и сохраняются, по-видимому, в области температур ниже $120\text{--}130^\circ \text{K}$. k -фаза соединения BiSn сохраняется в метастабильном состоянии при температурах ниже 170°K .

Пожалуй, наиболее удивительной является возможность получения при температуре жидкого азота сверхпроводящей модификации Sb II , устойчивой при комнатной температуре при давлениях выше ~ 85 кбар. Фаза Sb II сохраняется в области температур ниже $\sim 80^\circ \text{K}$. Интересна попытка ⁵³ непосредственного рентгенографического исследования кристаллической структуры Sb II (при $p = 90$ кбар) и сверхпроводящей модификации Sb при атмосферном давлении в метастабильном состоянии. К сожалению, эти исследования не позволяют сделать однозначный вывод ни об идентичности фаз, ни об их различии, так как полученные рентгенограммы наряду с тождественными линиями обнаруживали некоторое различие, причина которого осталась невыясненной.

Обращает на себя внимание тот факт, что все рассмотренные модификации, за исключением Bi III , получались в метастабильном состоянии сразу же после первого цикла сжатия. Это обстоятельство является, по-видимому, следствием особенности использованных методик, приводивших к сильной пластической деформации образцов при сжатии (например, наковален Бриджмена при исследовании Sb). Если это действительно так, то было бы весьма интересно повторить эти опыты, используя методику, обеспечивающую существенно меньшую степень пластической деформации образцов в процессе создания давления. Результаты, полученные при исследовании низкотемпературной устойчивости модификации таллия TI II ⁴⁶, в известной степени можно рассматривать как подтверждение высказанного выше предположения. В ⁴⁶ было обнаружено, что если сжать образец таллия в наковальных Бриджмена при температуре 2°K до давления ~ 50 кбар, превышающего давление фазового превращения $\text{TI I} \rightarrow \text{TI II}$ (35 кбар), а затем, не снимая давления, отжечь образец при температуре 220°K , вновь охладить прибор и при температурах жидкого

гелия уменьшать давление, то при $p \leq 25$ кбар наблюдается постепенный сильно размытый переход $Tl\ II \rightarrow Tl\ I$. К сожалению, устойчивость сильно деформированных (неотожженных) образцов таллия в ⁴⁶ не исследовалась. Возможность получения p -модификаций в метастабильном состоянии, а также сходство сверхпроводящих свойств у метастабильных модификаций $Bi\ III$ и $Ga\ II$ со свойствами пленок этих элементов, полученных при низкотемпературной конденсации, свидетельствует, по-видимому, о близости (или идентичности) их структур. Таким образом, можно предположить, что при низкотемпературной конденсации могут образовываться кристаллические структуры, устойчивые при высоких температурах лишь в области высоких давлений.

VIII. ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ НА ТЕМПЕРАТУРУ СВЕРХПРОВОДЯЩЕГО ПЕРЕХОДА В СПЛАВАХ

Исследование влияния давления на сплавы представляет интерес в связи с тем, что сплавы обладают существенно большим, чем элементы, разнообразием физических и сверхпроводящих свойств. Новые данные, полученные при исследовании сплавов, приведены в табл. II.

Таблица II

Сплав	T , °K	dT_c/dp , град/бар	Область давлений, кбар
$Mo_{90}Re_{10}$	2,92	$5 \cdot 10^{-6}$	20—28 ⁶⁶
$Nb_{75}Mo_{25}$	3,47	$-0,4 \cdot 10^{-5}$	0—28 ⁶⁶
Nb_3Al	17,5	> 0	0—2 ⁶⁷
$Nb-Al-Ge$	—	> 0	0—2 ⁶⁷
Nb_3Sn	17,5	$-2,1 \cdot 10^{-4}$	0—2 ⁶⁸
Nb_3Sn	17,5	$-0,6 \cdot 10^{-4}$	25—30 ⁶⁸
$Nb-Zr$ (до 45 ат. % Zr)	~ 10	< 0	25—75 ⁶⁹
$Nb-Mo$ (до 30 ат. % Mo)	от 9 до 2	< 0	25—75 ⁶⁹
V_3Ga	16,5	> 0	0—18 ⁷⁰
V_3Si	17,1	> 0	0—18 ⁷⁰
$LaAg$	0,9	$3,1 \cdot 10^{-5}$	0—9,5 ⁷¹
$SrTiO_3$	0,25	$-8 \cdot 10^{-5}$	0—1,5 ⁷²

IX. ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ И МИКРОСКОПИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ СВЕРХПРОВОДИМОСТИ

Механизмы влияния давления на сверхпроводимость

Созданная в 1957 г. микроскопическая теория сверхпроводимости ³ позволяет, как отмечалось выше, выразить измеряемые на опыте величины через некоторые микрохарактеристики металла. Особое значение при этом имеет формула БКШ (1) для температуры сверхпроводящего перехода. В этой формуле в рамках оригинальной теории БКШ значение V не вычисляется, параметр $\langle \hbar \omega \rangle$ принимается приближенно равным $k\Theta_D$, а N вычисляется для модели свободных электронов.

Используя формулу (1) для анализа конкретных экспериментальных результатов, следует иметь в виду, что эта формула, во-первых, неточна (она получена для упрощенной модели металла), а во-вторых, ее применение ограничивается сверхпроводниками со слабой связью, т. е. сверхпроводниками, у которых отношение T_c/Θ_D достаточно мало.

Дальнейшее развитие теории БКШ шло как по пути конкретизации параметров $\langle \hbar\omega \rangle$, V или NV на основе более детального учета взаимодействия между электронами в металле⁷³⁻⁷⁵ без изменения общего вида формулы (1), так и по пути обобщения формулы (1) на случай сильного взаимодействия электронов с фононами⁷⁶. Не останавливаясь подробно на анализе этих работ, мы ограничимся лишь рассмотрением выражений для T_c , полученных в^{74, 75} с учетом экранированного кулоновского потенциала, а также соотношения между T_c и Δ , вытекающего из теории сверхпроводников с сильной связью⁷⁶.

В первом случае выражение для T_c приобретает вид^{74, 75}

$$T_c = \frac{\Theta_D}{1,45} \exp \left\{ -\frac{1,04(1+\lambda)}{\lambda - \mu^*(1+0,62\lambda)} \right\}, \quad * \quad (6)$$

где λ и μ^* — постоянные, характеризующие электрон-фононное притяжение и кулоновское отталкивание соответственно.

Во втором случае связь T_c и Δ усложняется⁷⁶:

$$\frac{2\Delta(0)}{kT_c} = 3,52 \left[1 + 5,3 \frac{T_c^2}{\omega_0^2} \ln \left(\frac{\omega_0}{T_c} \right) \right]; \quad (7)$$

здесь ω_0 — предельная частота фононов (продольных или поперечных), взаимодействие электронов с которыми играет основную роль.

При сравнении экспериментальных данных о влиянии давления на свойства сверхпроводников с теорией можно идти различными путями. Экспериментальные данные можно непосредственно сравнивать с формулой БКШ (1), конкретизируя каким-нибудь способом значение $\langle \hbar\omega \rangle$, например, заменяя $1,14 \langle \hbar\omega \rangle$ на $\Theta_D/1,45$ (см. формулу (6)) и рассматривая N и V как некоторые параметры, подлежащие экспериментальному определению. При этом, естественно, предполагается, что формула (1) остается справедливой и для произвольного закона дисперсии электронов в металлах. Такое сравнение позволяет непосредственно определить зависимость NV от давления, если зависимости T_c и Θ_D от давления известны. Чтобы теперь получить информацию об изменении отдельно параметров N и V при сжатии, надо знать, как один из них меняется под действием давления. Из экспериментальных данных такие сведения можно получить только относительно N . С другой стороны, теоретический расчет параметров $\langle \hbar\omega \rangle$, N и V в формуле (1) позволяет вычислить величину и знак производной dT_c/dp и сравнить ее с экспериментальными данными. Такое сравнение открывает дополнительные возможности для проверки правильности различных теоретических моделей, на основе которых проводится развитие теории БКШ (в частности, соотношения (7)). Посмотрим, что дает сравнение известных в настоящее время экспериментальных данных с теорией.

Остановимся сначала на анализе экспериментальных результатов на основе формулы (1) по рассмотренной выше схеме. Для определения характера изменения плотности состояний N при сжатии воспользуемся результатами измерений кривых критических полей при различных давлениях (см. формулу (5)), а также результатами измерений температурной зависимости коэффициента α теплового расширения металлов в нормальном состоянии^{77, 78}. При низких температурах

$$\alpha = \alpha_e + \alpha_g = AT + BT^3, \quad (8)$$

где α_e и α_g — вклады, вносимые в тепловое расширение электронами и решеткой соответственно. Коэффициент

$$\alpha_e = \frac{1}{v} T \frac{d\gamma}{dp}, \quad (9)$$

откуда можно легко определить (по известным значениям α_e и используя формулу (3)) $d \ln N / d \ln v$ (или $d \ln N / dp$). Существуют и другие способы независимого определения производной $d \ln N / d \ln v$, например по изменению объема образцов при переходе в сверхпроводящее состояние. Однако полученные таким способом данные не являются ни достаточно полными, ни достаточно точными. Значения $d \ln N / d \ln v$ для олова, индия, кадмия, цинка, алюминия и свинца, определенные указанными выше способами с использованием формул (5), (8) и (9), приведены в табл. III. Видно,

Таблица III

Металл \backslash $d \ln N / d \ln v$	Al	Cd	Zn	In	Sn	Pb
По формуле (5)	$6,6 \pm 0,3^{22}$	$5,2^{17}$	$4,1^{17}$	$2,1 \pm 0,3^{17}$	$2,1 \pm 0,3^{17}$	
По формулам (8) и (9)	$1,8 \pm 0,1^{78}$	$0,7 \pm 1,5^{80}$	7 ± 4^{82}	$1,0 \pm 0,2^{79}$	$1,7 \pm 0,3^{81}$	$1,7 \pm 0,5^{80}$

что значения $d \ln N / d \ln v$, рассчитанные с использованием формулы (5), существенно превышают соответствующие значения, вычисленные с помощью формул (8) и (9). Значительное расхождение данных приводит к неоднозначности выводов о характере изменения параметра V под действием давления. Если использовать данные о зависимости N от p , полученные по формуле (5), то оказывается, что у олова, алюминия, кадмия, цинка, и в меньшей степени у индия, основной причиной изменения T_c при сжатии является уменьшение плотности состояний на поверхности Ферми и что параметр V в первом приближении у этих металлов не меняется под действием давления. Однако если в формулу (1) подставить значения N , найденные по $d \ln N / d \ln v$ ($d \ln N / d \ln v$ определяется по α_e), то приходится предположить, что под действием давления уменьшается также параметр V .

Необходимо также учитывать, что расчет изменения температуры Дебая при сжатии по формуле (2) вносит в обоих случаях дополнительную неопределенность, хотя значения $\Theta_D(p)$ для олова, рассчитанные по формуле (2), хорошо согласуются с определенными экспериментально при давлении 88 кбар¹⁶.

Очень интересную информацию о характере изменения ряда микроскопических параметров дают исследования влияния давления на характеристики туннельных переходов нормальный металл — диэлектрик — сверхпроводник. Эти исследования позволяют непосредственно определять зависимость от давления энергетической щели в сверхпроводнике, а также характер изменения при сжатии функции $\alpha^2(\omega)F(\omega)$ ^{83, 84}, где $\alpha^2(\omega)$ — зависящий от энергии параметр электрон-фононного взаимодействия, а $F(\omega)$ — плотность фононных состояний. Характер изменения функции $\alpha^2(\omega)F(\omega)$ дает возможность непосредственно сделать вывод о величинах смещения максимумов плотностей ($F(\omega_{\perp})$ и $F(\omega_{\parallel})$) состояний фононов, обусловленных поперечными и продольными колебаниями решетки, и величине смещения граничной верхней энергии (ω_h) для плотности состояний⁸⁵. Кроме того, знание функции $\alpha^2(\omega)F(\omega)$ позволяет рассчитать: среднюю величину электрон-фононного взаимодействия

$$\langle a^2 \rangle = \frac{\int \alpha^2(\omega) F(\omega) d\omega}{\int F(\omega) d\omega}, \quad (10)$$

постоянную λ , характеризующую притяжение между электронами,

$$\lambda = 2 \int \frac{\alpha^2(\omega) F(\omega)}{\omega} d\omega, \quad (11)$$

и постоянную перенормировки

$$z = 1 + \lambda, \quad (12)$$

которая связывает параметр N в формуле (1) с плотностью состояний N_{bs} , рассчитанной из модели свободных электронов ($N = N_{bs}z$).

Влияние гидростатического давления на туннельный эффект в свинце было исследовано в работах ⁸⁶⁻⁸⁸ (при $p \approx 3,4$ кбар) и в работе ⁸⁹ (при p до 16 кбар). Прежде всего обращает на себя внимание тот факт, что постоянные Грюнайзена для свинца ⁸⁸ $\xi_{g\omega} = d \ln \omega / d \ln \nu$, определенные по смещению максимумов функции $\alpha^2(\omega) F(\omega)$ для различных ветвей фононного спектра, сильно отличаются друг от друга ($\xi_{g\omega_{\perp}} = 4,95$, $\xi_{g\omega_{\parallel}} = 3,45$), а их величина отличается от значения $\xi'_{g\omega} = 2,7$, рассчитанного по величине коэффициента теплового расширения и теплоемкости свинца при низких температурах. Кроме того, величина постоянной Грюнайзена для электронов, полученная для свинца в работе ⁹⁰, $\xi_e = 3,7$ превосходит приблизительно в два раза значение $\xi_e = 1,7 \pm 0,5$, приведенное в табл. III. Значение $d \ln \gamma / dp = -18,8 \cdot 10^{-6}$ бар⁻¹, найденное в ⁸⁸, в свою очередь значительно превышает величину, которую нужно использовать для объяснения на основе формулы (6) наблюдаемого понижения T_c у свинца по формуле (6).

Таким образом, можно констатировать, что имеющиеся в настоящее время данные о механизме влияния давления на T_c у непереходных металлов противоречивы. Противоречивость данных связана, по-видимому, с одной стороны, с недостаточной точностью экспериментального определения используемых параметров (особенно в дифференциальной форме), а с другой стороны, с приближенным характером формул (1) и (6), в которых используются лишь некоторые усредненные характеристики металлов, в то время как определяющую роль во взаимодействии электронов может играть какая-либо одна из ветвей фононного спектра. Совершенно не учитывается также сильная анизотропия эффекта давления у ряда сверхпроводников ⁹¹. На необходимость уточнения формулы (1) в теории БКШ, более дифференцированного подхода к описанию свойств сверхпроводников указывает также эмпирическая зависимость отношения $2\Delta(0)/kT_c$ от T_c/Θ_D ^{92, 93} (по первоначальной теории БКШ $2\Delta(0) = 3,52kT_c$). Эта зависимость находит свое объяснение в теории сверхпроводников с сильной связью (формула (7)).

Проверка соотношения (7) была проведена в работах ⁸⁷⁻⁸⁹ для свинца. Рассчитанное по (7) значение $(2\Delta(0)/kT_c)_{\omega_{\perp}} = 4,26$ прекрасно согласуется с экспериментальным результатом $2\Delta(0)/kT_c = 4,3$. Еще более убедительное подтверждение справедливости соотношения (7) было получено при исследовании туннельного эффекта под давлением ⁸⁹. Было показано, что экспериментально определенные при различных давлениях значения $\Delta(0)$ у свинца ложатся на прямую с угловым коэффициентом $d\Delta(0)/dp$, вычисленным по формуле (7) по независимо определенным значениям dT_c/dp , ω_{\perp} и $d\omega_{\perp}/dp$, с учетом того, что основной вклад в электронное взаимодействие у свинца вносят поперечные фононы ⁹⁴.

На основании приведенных выше соображений можно заранее ожидать, что попытки рассчитать величину производной dT_c/dp по формуле (1), конкретизируя выражение NV и $\langle \hbar \omega \rangle$ и сводя их к усредненным характеристикам металлов, не смогут дать удовлетворительного

качественного согласия с экспериментом. Одна из таких попыток была предпринята в работе ⁹⁵.

В работе ⁹⁶ авторы используют формулу (1) в виде

$$T_c = \Theta_D e^{-\frac{1}{NV}}. \quad (13)$$

В предположении, что кулоновское отталкивание мало (см. формулу (6)),

$$NV = \frac{\lambda}{1+\lambda}, \quad (14)$$

где $\lambda = C/M\Theta_D^2$ — постоянная электрон-фононного притяжения. Для сверхпроводников с сильной связью C — постоянная, практически не зависящая от давления ⁷⁴, так что производную dc/dp можно считать равной нулю. Отсюда

$$T_c = \frac{\Theta_D}{2,7} e^{-\frac{1}{\lambda}} \quad (15)$$

и

$$\Phi = \frac{d \ln(NV)}{d \ln p} = \frac{2\xi_g}{1+\lambda}. \quad (16)$$

Заметим, что λ должна уменьшаться под действием давления за счет увеличения Θ_D . Вычисленные и экспериментальные значения Φ представлены в табл. IV.

Т а б л и ц а IV

Металлы	Al	Cd	Zn	In	Sn	Pb	Hg α	Tl	Ga
$2\xi_g$	4,4	4,6	4,1	5,0	4,5	5,7	6,0	4,5	2,9
$\Phi_{\text{эксп}}$	3,4	2,9	2,0	2,3	2,3	2,1	1,7	3,7*)	1,8
$\Phi_{\text{расчет}}$	3,2	3,3	2,9	2,8	2,4	2,7	2,4	2,6	2,1

*) При $10 < p < 30$ кбар.

Анализируя результаты, приведенные в табл. IV, следует отметить, что у большинства металлов наблюдается значительное расхождение экспериментальных и расчетных данных. Поэтому полученные таким способом данные, по-видимому, лишь косвенно отражают механизм влияния давления на T_c и не дают возможности определить удельный вес различных взаимодействий в этом механизме.

Перейдем к рассмотрению переходных металлов. Характерным отличием сверхпроводящих переходных металлов и их сплавов от непереходных металлов является наличие у них двух знаков изменения T_c при сжатии. Расчетные значения dT_c/dp и Φ для переходных металлов по формуле (16) вообще не согласуются с экспериментом.

Особенностью переходных металлов и сплавов является большое значение плотности электронных состояний на поверхности Ферми в результате перекрытия внутренних (d или f) зон и зоны проводимости. Наличие резких максимумов плотности состояний в d - или f -зонах приводит к сильной зависимости N от положения уровня Ферми, причем одно и то же изменение энергии Ферми может приводить как к увеличению, так и к уменьшению N в зависимости от того, где расположен уровень

Ферми, слева или справа от максимума плотности состояний. С этим же обстоятельством связана, по-видимому, сложная зависимость N у переходных металлов от эффективного числа n_v валентных электронов⁹⁷.

В работах^{6, 66} было высказано предположение, что зависимость N от p у переходных металлов и сплавов определяется кривыми, аналогичными зависимостям N от n_v , построенным по данным об электронной теплоемкости. Тогда очевидно, что знак производной dT_c/dp должен определяться положением рассматриваемого сверхпроводника на этих кривых. У сверхпроводников с $dN/dn_v > 0$ температура T_c при сжатии должна возрастать, а у сверхпроводников с $dN/dn_v < 0$ — падать. Надо иметь в виду, что выполнения этого правила можно ожидать только для сверхпроводников с одинаковой зонной структурой и, по-видимому, только в первом приближении. Дело в том, что у переходных металлов плотность состояний на поверхности Ферми не определяет полностью величину T_c .

Возможно, что кроме величины N следует также принимать во внимание значение эффективной массы у d -электронов, слишком большая величина которой может приводить к исчезновению сверхпроводимости⁹⁸.

Кроме того, нельзя полностью исключить возможность изменения параметра V у переходных металлов при сжатии. Тем не менее гипотеза, высказанная в работах^{6, 66}, выполняется для ряда исследованных металлов и сплавов.

Для проверки связи знака и величины $d \ln T_c / dp$ с соответствующей зависимостью $N \sim \gamma$ от n_v недавно были проведены исследования электронной теплоемкости и эффекта давления до 75 кбар в системе сплавов Nb — Zr — Mo⁶⁹. Результаты этих исследований (рис. 17) не только качественно, но и количественно согласуются с гипотезой, высказанной в работах^{6, 66}.

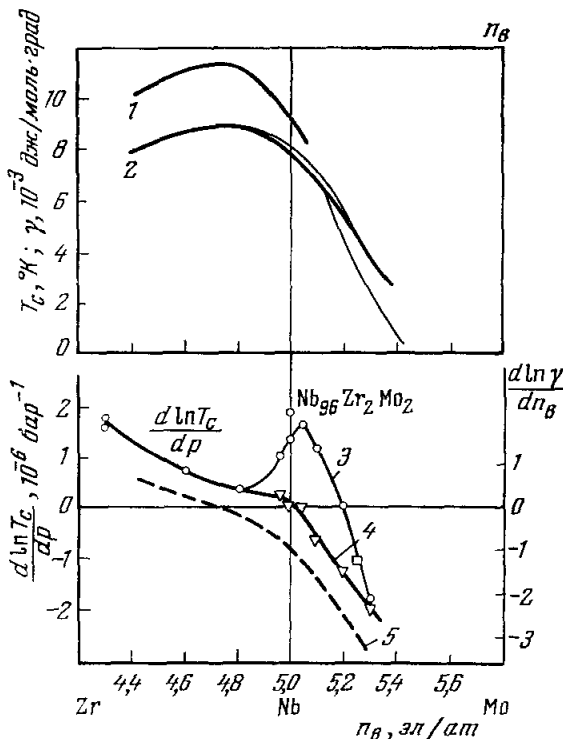


Рис. 17. Зависимости T_c , γ , $d \ln T_c / dp$ и $d \ln \gamma / dn_v$ от n_v для сплавов Nb—Zr—Mo⁶⁹.
1 — T_c (n_v); 2 — γ (n_v); 3 — $d \ln T_c / dp$ при $p < 20$ кбар; 4 — $d \ln T_c / dp$ при $p > 25$ кбар; 5 — $d \ln \gamma / dn_v$.

Можно ли разрушить сверхпроводимость давлением?

Ответ на этот вопрос непосредственно связан с другими вопросами: Почему уменьшается температура сверхпроводящего перехода под действием давления? Какую роль в этом процессе играют различные механизмы, определяющие значение T_c у данного сверхпроводника? Казалось

бы, эти вопросы сводятся к рассмотренной выше проблеме, остающейся, к сожалению, пока не решенной. Однако если для выяснения механизма влияния давления на сверхпроводимость по экспериментальным данным, рассмотренным выше, необходимо было иметь достоверные сведения об изменении под давлением конкретных параметров спектра, определяющих величину T_c , и знать, каким образом эти параметры связаны с T_c , то решение вопроса о возможности исчезновения сверхпроводимости при сжатии (естественно, в рамках одной и той же кристаллической модификации) не требует такой детализации, так как этот вопрос касается качественного изменения свойств металла. Поэтому при рассмотрении этого вопроса можно использовать средние значения параметров электронного и фононного спектров для того, чтобы определить, возможно ли, в принципе, исчезновение сверхпроводимости при уменьшении объема в рамках теории БКШ. С другой стороны, непосредственное экспериментальное доказательство возможности исчезновения сверхпроводимости при сжатии, а также определение закона, по которому T_c обращается в нуль, имели бы принципиальное значение для проверки правильности существующих представлений о механизме сверхпроводимости и для определения условий, необходимых для ее возникновения.

С точки зрения теории БКШ (формула (1)) обращение T_c в нуль при некотором критическом значении давления p_k (или объема v_k) означает, что при $p = p_k$ (или $v = v_k$) произведение NV становится равным нулю. Пока существует металлическое состояние, N не может обратиться в нуль ни при каком конечном давлении. Исчезновение сверхпроводимости может произойти только за счет обращения в нуль параметра V . Заметим, что если пренебречь кулоновским отталкиванием μ^* , как это было сделано в работе ⁹⁰, то $NV = C/M\Theta_D^2$ и T_c никогда не сможет обратиться в нуль (напомним, что C очень слабо зависит от p). Таким образом, исчезновение сверхпроводимости при сжатии может произойти только при условии компенсации (в рамках теории БКШ) сил электрон-фононного притяжения силами кулоновского отталкивания, т. е. при условии (см. (6))

$$\mu^* = \frac{\lambda}{1 + 0,62\lambda}. \quad (17)$$

В общем случае λ является функцией электронной концентрации n и температуры Дебая Θ_D .

Если использовать данные, приведенные в работе ⁷⁵, то для выполнения условия (17) необходимо, чтобы μ^* увеличивалось под действием давления по крайней мере в два раза. Необходимо подчеркнуть, что произведение NV может обратиться в нуль только в результате монотонного изменения параметров μ^* и λ при сжатии. Значение p_k (или v_k), при котором это произойдет, не является в общем случае какой-либо особой точкой для функций $\mu^*(p)$ и $\lambda(p)$. Поэтому вблизи p_k в первом приближении можно считать, что параметр NV изменяется пропорционально разности давлений $p_k - p$ (или объемов $v - v_k$). В рамках этого предположения можно ожидать, что зависимость T_c от p будет выражаться формулой ^{6, 99}

$$T_c(p) = 0,7\Theta_{De} - \frac{a}{p_k - p}, \quad (18)$$

где a — постоянная для данного металла величина. В работах ²¹ было показано, что зависимости T_c от p у кадмия, цинка и алюминия в области давлений до 30 кбар удовлетворительно описываются формулой (18).

Несколько неожиданный результат был получен в работе ¹⁰⁰ при построении известных зависимостей T_c от p в координатах

$$\frac{T_c(v)}{T_c(v_0)} \text{ и } -\frac{\Delta v}{v_0}$$

(рис. 18). Оказалось, что в этих координатах величина относительного изменения T_c у кадмия, цинка, алюминия, олова, индия является линейной функцией относительного изменения объема образцов при сжатии.

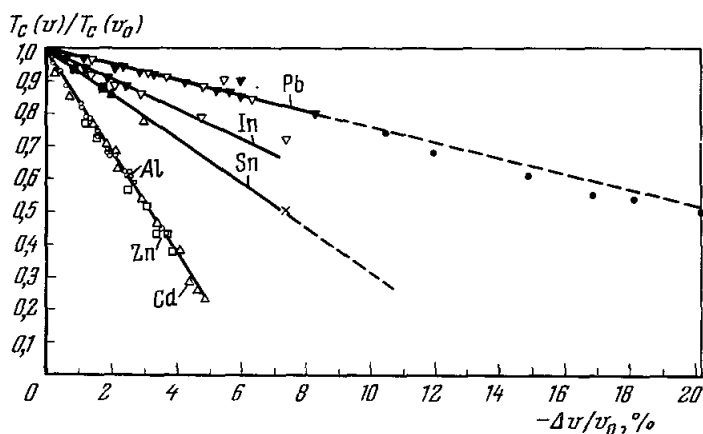


Рис. 18. Относительное изменение температуры сверхпроводящего перехода как функции относительного изменения объема образца при сжатии для различных металлов.

○ — Al, данные 20; △ — Cd, данные 21; □ — Zn, данные 21; ■ — Sn, данные 4; ▲ — Sn, данные 101; × — Sn, данные 16; ▼ — In, данные 4; ▽ — In, данные 27; ▽ — Pb, данные 100; ▼ — Pb, данные 24; ● — Pb, данные 16.

Путем экстраполяции этих прямых к $T_c = 0$ определены значения p_K (и v_K) для этих металлов (табл. V). Для сравнения приведены значения p_K и $\Delta v/v_0$, полученные путем экстраполяции по формуле (18). Обращают на себя внимание очень низкие значения p_K , определенные в работе ¹⁰⁰. Для согласования линейной зависимости ΔT_c от Δv с формулой

Таблица V

Металлы	100		21		20	
	p_K , кбар	$\frac{\Delta v}{v_0}$, %	p_K , кбар	$\frac{\Delta v}{v_0}$, %	p_K , кбар	$\frac{\Delta v}{v_0}$, %
Al	67	6,3	220	~ 16,3	> 500	> 26
Cd	38	6,3	120	~ 13,9		
Zn	41	6,3	160	~ 14,2		
In	163	21,8				
Sn	110	14,8				
Pb	> 1000	~ 40				

БКШ пришлось предположить ¹⁰⁰, что параметр V слабо меняется в области малых изменений v и затем чрезвычайно резко падает до нуля при приближении Δv к Δv_K ¹⁰⁰. Такое поведение параметра V кажется нам маловероятным на основании высказанных выше соображений ($v = v_K$ не является особой точкой для функции $V(v)$). Не исключена

возможность, что найденная линейная зависимость является лишь приближенной в той области изменения Δv , где имеются экспериментальные данные, и переходит в экспоненту в области больших изменений Δv . Для окончательного решения вопроса необходимы точные экспериментальные данные по изменению T_c у кадмия, цинка и алюминия при давлениях выше 30 кбар.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. G. J. Sizoo, K. H. Onnes, Proc. Amsterdam Acad. **34**, 606 (1925); G. J. Sizoo, W. J. de Haas, K. H. Onnes, Leiden Commun. **180c** (1925); W. H. Keesom, Leiden Comm. **184b** (1926).
2. Б. Г. Лазарев, Л. С. Кан, ЖЭТФ **14**, 439 (1944).
3. J. Bardeen, L. Cooper, J. Schrieffe, Phys. Rev. **106**, 162 (1957); Дж. Бардин, Дж. Шриффер, Новое в изучении сверхпроводимости, М., Физматгиз, 1962.
4. C. Swenson, Solid State Physics **11**, 41 (1960) (см. перевод: К. Свенсон, Физика высоких давлений, М., ИЛ, 1963).
5. J. L. Olsen, E. Bucher, M. Levy, J. Muller, E. Conen-zwith, T. Geballe, Rev. Mod. Phys. **36**, 168 (1964).
6. Н. Б. Брандт, Н. И. Гинзбург, УФН **85** (3), 485 (1965).
7. M. Levy, J. L. Olsen, Physics of High Pressures and the Condensed Phase, chap. 13, North-Holland Publishing House, Amsterdam, 1964.
8. Jörg Wittig, Zs. Phys. **195**, 215 (1966).
9. D. B. McWhan, M. Marezio, J. Chem. Phys. **45**, 2508 (1966).
10. Н. Б. Брандт, И. В. Берман, Письма ЖЭТФ **7**, 198 (1968).
11. Н. Б. Брандт, И. В. Берман, Письма ЖЭТФ **7**, 412 (1968).
12. Н. Б. Брандт, Н. И. Гинзбург, ФТТ **2**, 3461 (1961).
13. D. N. Lyon, D. B. McWhan, A. L. Stevens, Rev. Sci. Instrum. **38**, 1234 (1967).
14. T. F. Smith, W. E. Gardner, Phys. Rev. **140** (5A), 1620 (1965).
15. Ю. Н. Рябинин, К. П. Родионов, Е. С. Алексеев, ЖТФ **34**, 1913 (1964).
16. Jörg Wittig, Zs. Phys. **195**, 228 (1966).
17. И. В. Берман, Н. Б. Брандт, Н. И. Гинзбург, ЖЭТФ **53**, 124 (1967).
18. C. Grenier, Compt. rend. **240**, 2302 (1955).
19. H. Rohrer, Phil. Mag. **4**, 1207 (1959).
20. M. Levy, J. L. Olsen, Solid State Comm. **2**, 137 (1964).
21. Н. Б. Брандт, Н. И. Гинзбург, ЖЭТФ **50**, 1260 (1966); **44**, 1876 (1963).
22. E. P. Harris, D. E. Marother, Phys. Rev. **165** (2), 522 (1968).
23. J. L. Olsen, C. Palmy, P. de Trey, Тезисы докладов на XI Конференции по физике низких температур (Сент-Эндрюс, 1968), Section B, 9.4.
24. D. Köhnelein, Zs. Phys. **208**, 142 (1968).
25. W. E. Gardner, T. F. Smith, Phys. Rev. **144**, (1), 233 (1966).
26. W. Gey, G. V. Heyden, Zs. Phys. **193**, 65 (1966).
27. W. Buckel, W. Gey, Zs. Phys. **176**, 336 (1963).
28. K. Lüders, Zs. Phys. **193**, 73 (1966).
29. T. F. Smith, W. E. Gardner, Phys. Rev. **146**, 291 (1966).
30. W. E. Gardner, T. F. Smith, Phys. Rev. **138A**, 484 (1965).
31. T. F. Smith, W. E. Gardner, Phys. Rev. **140A**, 1620 (1965).
32. W. E. Gardner, T. F. Smith, Phys. Rev. **154**, 309 (1967).
33. N. E. Phillips, C. H. James, T. F. Smith, Труды X Межд. конференции по физике низких температур, том IIB, М., 1967, стр. 189.
34. Б. Г. Лазарев, Л. С. Лазарева, В. И. Макаров, Т. А. Игнатъева, ЖЭТФ **48**, 4 (1965).
35. Н. Б. Брандт, Н. И. Гинзбург, Т. А. Игнатъева, Б. Г. Лазарев, Л. С. Лазарева, В. И. Макаров, ЖЭТФ **49**, 87 (1965).
36. И. М. Лифшиц, ЖЭТФ **38**, 1569 (1960).
37. В. И. Макаров, В. Г. Барьяхтар, ЖЭТФ **48**, 1717 (1965).
38. C. W. Chu, T. F. Smith, W. E. Gardner, Phys. Rev. Lett. **20**, 198 (1968).

39. В. И. Макаров, И. Я. Волюнский, Письма ЖЭТФ 4, 369 (1966); ФММ 25, 1122 (1968).
40. W. Gey, Phys. Rev. **153**, 422 (1967).
41. E. S. Fisher, H. J. McSkimin, Phys. Rev. **124**, 67 (1961).
42. T. F. Smith, Phys. Rev. Lett. **17**, 386 (1966).
43. А. А. Абрикосов, Л. П. Горьков, ЖЭТФ 39, 1781 (1960).
44. B. Coqblin, C. F. Rotto, XI Intern. Conf. on Low Temp. Phys., vol. 2, Saint Andrews, 1968, стр. 1052.
45. T. Mamiya, T. Fukuroi, S. Tamuna, J. Phys. Soc. Japan **20**, 1559 (1965).
46. W. Gey, Solid State Comm. **4**, 403 (1966).
47. W. Buchel, J. Wittig, Phys. Lett. **17**, 187 (1965).
48. F. P. Bundy, J. Chem. Phys. **41**, 3809 (1964).
49. J. C. Jamieson, Science **139**, 762 (1963).
50. H. D. Stromberg, D. R. Stephens, Phys. Chem. Sol. **25**, 1015 (1964).
51. Н. Б. Брандт, Н. В. Берман, XI Intern. Conf. on Low Temp. Phys., vol. 2, Saint Andrews, 1968, стр. 937.
52. E. M. Compy, Phys. Lett. **18**, 228 (1965).
53. T. R. McDonald, E. Gregory, G. S. Barberich, D. B. McWhan, T. H. Geballe, G. W. Hull, Phys. Lett. **14**, 16 (1965).
54. J. Wittig, B. T. Matthias, Science **160**, 994 (1968).
55. B. T. Matthias, J. L. Olsen, Phys. Lett. **13**, 202 (1964).
56. J. Wittig, Phys. Rev. Lett. **15**, 159 (1965).
57. S. Minomura, B. Okai, H. Nagasaki, S. Tanuma, Phys. Lett. **21**, 272 (1966).
58. D. B. McWhan, M. Marezio, J. Chem. Phys. **45**, 2508 (1966).
59. M. D. Banus, M. C. Lavine, J. Appl. Phys. **38**, 2042 (1967).
60. D. B. McWhan, G. W. Hull, Jr., T. R. McDonald, E. Gregory, Science **147**, 1411 (1965).
61. Е. Г. Понятовский, А. Г. Рябинин, Письма ЖЭТФ 6, 471 (1967).
62. J. Wittig, Science **155** (No. 3763), 685 (1967).
63. D. N. Susan, D. B. Mario, C. C. Harry, J. Appl. Phys. **35**, 1361 (1964).
64. S. Minomura, H. G. Drickamer, J. Phys. Chem. Solids **23**, 451 (1962).
65. J. C. Jamieson, Science **139**, 845 (1963).
66. Н. Б. Брандт, Н. И. Гинзбург, ЖЭТФ 51, 59 (1966).
67. Н. Е. Алексеевский, Н. В. Агеев, В. Ф. Шамран, Изв. АН СССР. «Неорганические материалы», **11**, 2156 (1966).
68. W. Buckel, W. Gey, J. Wittig, Phys. Lett. **11**, 98 (1964).
69. W. Gey, D. Köhnelein, Тезисы доклада на XI Конференции по физике низких температур (Сент-Эндрюс, 1968), Section B, 11.9.
70. H. Neubaumer, E. Saur, Тезисы доклада на XI конференции по физике низких температур (Сент-Эндрюс, 1968), Section B, 9.7.
71. C. C. Chao, H. L. Luo, T. F. Smith, J. Phys. Chem. Solids **27**, 1555 (1966).
72. E. R. Pfeiffer, J. F. Schooley, Phys. Rev. Lett. **19**, 783 (1967).
73. P. Morel, P. W. Anderson, Phys. Rev. **125**, 1263 (1962).
74. W. L. McMillan, Phys. Rev. **167**, 331 (1968).
75. J. K. Hulm, C. K. Jones, D. W. Deis, H. A. Fairbank, P. A. Lawles, Phys. Rev. **169**, 388 (1968).
76. Б. Т. Гейликман, В. Кресни, ФТТ 7, 3297 (1965).
77. G. K. White, Cryogenics **3**, 292 (1962).
78. G. K. White, Phil. Mag. **7**, 271 (1962).
79. H. Rohrer, Phil. Mag. **4**, 1207 (1959).
80. K. Andres, Phys. Kondens. Materie **2**, 294 (1964).
81. C. Grenier, Compt. rend. **240**, 2302 (1955).
82. D. Gross, J. L. Olsen, Cryogenics **1**, 91 (1960).
83. W. L. McMillan, J. M. Rowell, Phys. Rev. Lett. **14**, 108 (1965).
84. J. G. Adler, B. S. Chandrasekhar, W. L. Jackson, T. M. W. McMillan, Preprint, 1968.
85. P. J. Scalapino, P. W. Anderson, Phys. Rev. **133A**, 921 (1964).
86. J. P. Franck, W. J. Keeler, Phys. Lett. **25A**, 624 (1967).
87. J. P. Franck, W. J. Keeler, Phys. Rev. Lett. **20**, 370 (1968).
88. J. P. Franck, W. J. Keeler, T. M. Wu, Preprint, 1968.
89. Н. В. Заварицкий, Е. С. Пцкевич, А. Н. Вороновский, Письма ЖЭТФ 7, 271 (1968).

90. M. Garfunkel, D. E. Mapother, 'Phys. Rev. **122**, 459 (1961).
 91. J. L. Olsen, H. Rohrer, Helv. Phys. Acta **33**, 873 (1960).
 92. B. B. Goodman, Compt. rend. **244**, 2899 (1957).
 93. Н. В. Заварицкий, ЖЭТФ **34**, 1116 (1958).
 94. W. L. McMillan, J. M. Rowell, Phys. Rev. Lett. **17**, 1259 (1966).
 95. В. Г. Барьяхтар, В. И. Макаров, ЖЭТФ **49**, 1934 (1965).
 96. J. L. Olsen, K. Andres, T. H. Geballe, Phys. Lett. **26A**, 239 (1968).
 97. F. J. Morin, J. P. Maita, Phys. Rev. **29**, 1115 (1963).
 98. B. R. Coles, Rev. Mod. Phys. **36**, 139 (1964).
 99. В. И. Гинзбург, ЖЭТФ **44**, 2104 (1963).
 100. T. F. Smith, C. W. Chu, Phys. Rev. **159**, 353 (1967).
 101. P. F. Chester, J. O. Jones, Phil. Mag. **44**, 1281 (1953).
 102. J. Wittig, Phys. Rev. Lett. **21**, 1250 (1968).
-