

ИЗ ТЕКУЩЕЙ ЛИТЕРАТУРЫ

538.945

**СВЕРХПРОВОДНИКИ С НЕОБЫЧНЫМИ СВОЙСТВАМИ  
И ВОЗМОЖНОСТИ ПОВЫШЕНИЯ КРИТИЧЕСКОЙ ТЕМПЕРАТУРЫ***А. И. Головашкин*

## СОДЕРЖАНИЕ

1. Новые классы сверхпроводников . . . . .	363
2. Методики . . . . .	366
3. Возможности повышения $T_c$ . . . . .	368
Список литературы . . . . .	378

**1. НОВЫЕ КЛАССЫ СВЕРХПРОВОДНИКОВ**

Сейчас вновь наблюдается всплеск интереса к сверхпроводимости. И дело не только в расширении использования известных сверхпроводников, проникновении их, помимо традиционных областей сильных токов, магнитотехники, электротехники, в микроэлектронику, криогенную СВЧ технику. Речь идет, так сказать, о начальных уровнях — создании и исследовании новых сверхпроводников, изготовлении на их основе новых сверхпроводящих материалов.

В опубликованной недавно статье американских физиков М. Бисли и Т. Геболла <sup>1</sup> (перевод ее публикуется в этом номере; см. также <sup>2</sup>) сделан краткий обзор современного состояния исследований новых сверхпроводников. В настоящее время приходится говорить уже не об отдельных новых сверхпроводниках, а о целых их классах. Хотя явление сверхпроводимости известно уже более 70 лет, до сих пор не только обнаруживают новые классы сверхпроводников, но число таких открытий даже увеличивается. При этом, несмотря на исключительные успехи теории, многие свойства реальных сверхпроводников, особенно новых и экзотических, остаются не до конца понятыми. До сих пор нет четких ответов на такие фундаментальные вопросы, как: имеется ли и каков предел критических температур  $T_c$ ; среди каких материалов искать сверхпроводники с более высокими  $T_c$ , почему, например, в соединениях с решеткой A15 имеется целый ряд сверхпроводников с уникально высокими  $T_c$ ? В <sup>1</sup> поставлены многие такие вопросы.

За последнее десятилетие были открыты такие новые классы сверхпроводников, как сверхпроводящие полимеры  $(SN)_x$  <sup>3</sup>, не содержащие металлических атомов; сравнительно высокотемпературные сверхпроводящие окислы (керамика)  $Ba (Bi_{1-x}Pb_x) O_3$  <sup>4</sup>, которые при изменении состава переходят в полупроводниковую фазу; сверхпроводящие металлические стекла <sup>5</sup>, обладающие довольно высокими критическими температурами  $T_c$  и очень большими удельными сопротивлениями; сверхпроводники с тяжелыми фермионами <sup>6</sup>; магнитные сверхпроводники <sup>7</sup> (при ферромагнитном упорядочении в таких материалах их сопротивление восстанавливается при низких температурах, поэтому их называют «возвратными», авторы статьи <sup>1</sup> называют сверхпрово-

димостью таких материалов «проходящей»); органические сверхпроводники<sup>8</sup> и другие, менее экзотические системы. Между этими классами сверхпроводников могут наблюдаться определенные перекрытия. Так, в сверхпроводящем спиновом стекле был обнаружен эффект возврата в нормальное состояние при понижении температуры<sup>9</sup>. Практически каждый из этих классов уникален и привлекает к себе значительное внимание. Появился даже термин «экзотические сверхпроводники», в последнее время целый ряд конференций был посвящен таким системам (см., например,<sup>10</sup>).

Интересными объектами исследования продолжают оставаться реальные высокотемпературные сверхпроводники. В первую очередь это интерметаллические соединения с решеткой типа A15. Для  $Nb_3Ge$  — представителя этого класса сверхпроводников — достигнута полная сверхпроводимость при 23K и начало перехода в сверхпроводящее состояние при температуре  $T_c$ , превышающей 24K<sup>11</sup>. Это нитриды и карбонитриды переходных металлов типа  $NbN$  и  $NbCN$  (соединения со структурой B1), максимальное значение  $T_c$  в которых достигает 18K. Это палладиевые сплавы с благородными металлами, которые при введении водорода и дейтерия становятся сверхпроводниками с  $T_c$  до 17K. Важным открытием явилось обнаружение нестабильности высокотемпературных сверхпроводников, которая ограничивает предельные  $T_c$ . На их нестабильность указывает целый ряд наблюдений (см.<sup>12</sup>). По-видимому, общей причиной нестабильности высокотемпературных сверхпроводящих соединений переходных металлов является существование тонкой энергетической структуры в электронной плотности состояний вблизи энергии Ферми.

Значительное внимание уделяется исследованию высокополевых сверхпроводников — халькогенидов молибдена (фаз Шевреля). В  $PbMo_6S_8$  (и  $PbGd_{0.2}Mo_6S_8$ ) достигнуто рекордное значение (более 600 кГс) верхнего критического магнитного поля<sup>13</sup>. Возрастающий интерес вызывают аморфные сверхпроводники, свойства которых слабо меняются при облучении частицами высоких энергий. Появилось целое направление — локализованная сверхпроводимость. Связь явлений локализации и сверхпроводимости обсуждалась на конференциях<sup>14,15</sup>. Многокомпонентные соединения (помимо уже отмеченных тройных), имеющие неэквивалентные позиции атомов в элементарной ячейке кристаллической решетки, открывают богатые возможности для сверхпроводимости<sup>16</sup>. Хотя для всех отмеченных выше классов в последнее время получены важные результаты, однако, понимания на количественном уровне, исходя из микротемории, не достигнуто.

Кроме новых классов сверхпроводящих материалов за последние годы были обнаружены и другие интересные сверхпроводящие системы. Примером является сверхпроводимость границ двойникового, возникающих при низкотемпературной деформации металлических кристаллов<sup>17</sup> (иногда ее также называют локализованной сверхпроводимостью). Повышение  $T_c$  при возникновении двойниковых границ наблюдалось в кристаллах  $Sn$ ,  $In$ ,  $Tl$ <sup>17,18</sup>, причем в  $Sn$  до 7 K. Авторы<sup>19</sup> связывают повышение  $T_c$  до более, чем 12K в монокристаллах  $Nb$  с появлением таких границ (известно, что пластическая деформация понижает критическую температуру ниобия). Возможно, что именно с возникновением таких межкуристаллических границ связаны наблюдающиеся иногда (в частности, для ниобия) значения  $T_c$ , превышающие критическую температуру однородного материала. Интересно, что в искусственно приготовленных слоистых системах  $Nb-V$  величина  $T_c$  достигала 15K<sup>20</sup> (в сплавах  $Nb-V$   $T_c \leq 9K$ ). Столь значительное повышение  $T_c$  также может быть связано с возникновением слоев с особыми свойствами вблизи границ разных металлов. Создание и исследование таких слоев, особенно из высокотемпературных сверхпроводников, может привести к дальнейшему повышению  $T_c$ . Дополнительные возможности для такого повышения появляются при подавлении эффекта близости (образцы малых размеров, тонкие пленки).

Кроме сверхпроводящих границ двойникования и других межкристаллических границ, в последние годы активно исследовалась сверхпроводимость систем с пониженной размерностью — гранулированных образцов и образцов малых размеров, нитевидных кристаллов (вискеров), квазиодномерных и двумерных соединений, очень тонких пленок, слоистых (в том числе искусственных) материалов, а также неоднородных систем. До сих пор вызывают интерес сверхпроводники, электронная и фононная системы которых возбуждены действием внешних излучений (например, лазерного) или инжекцией электронов. Не пропал интерес к исследованию сверхпроводимости новых фаз материалов, возникающих в особых условиях (например, под действием давления). Здесь возможны весьма интересные сюрпризы. Например, в работе <sup>21</sup> наблюдалось поведение серы при больших давлениях, которое было квалифицировано авторами как сверхпроводимость при температурах около 30К. Чтобы сделать окончательные заключения о механизме наблюдаемого в этом случае явления, необходимо выполнить целый комплекс исследований, которые затруднены в используемой методике. Значительный интерес в этой связи вызывает проблема возникновения сверхпроводимости в металлической фазе при переходе диэлектрик — металл в аморфных материалах под давлением.

Наконец, продолжают исследования необычных систем, в которых обнаружены (при недостаточно четко контролируемых условиях) резкое падение сопротивления или заметное возрастание диамагнетизма. Интерес представляют случаи, когда эти явления наблюдаются (как правило, невоспроизводимо) при очень высоких температурах (100—200К). Авторы <sup>1</sup> называют такие системы «невоспроизводимыми сверхпроводниками». В настоящее время не известны конкретные пути получения сверхпроводников с такими  $T_c$  и не известно даже могут ли быть такие  $T_c$  достигнуты в принципе. Но перспективы, которые откроются в технике даже при значительно более скромном росте  $T_c$ , требуют тщательной проверки всех таких случаев. Одной из таких систем являются растворы щелочных металлов в аммиаке <sup>22</sup>. Недавно <sup>23</sup> при исследовании закаленных до 77К растворов Na и K в аммиаке обнаружен переход в состояние с высокой проводимостью, индуцированный электрическим током. По-видимому, именно это состояние наблюдалось в ранних экспериментах Огга <sup>22</sup>. Другая интересная система — CuCl, обсуждаемая авторами <sup>1</sup>. Недавно <sup>24</sup> на пленках CuCl, выращенных эпитаксиально на подложках Si (111), устойчиво наблюдался диамагнитный сигнал в перпендикулярном магнитном поле. Максимальное значение диамагнитной восприимчивости (при  $T \sim 100$ К) на два порядка превышало восприимчивость нормального соединения (и по оценке авторов составляло 0,25% от восприимчивости идеального диамагнетика). В работе <sup>24</sup> обнаружены и другие интересные эффекты на пленках CuCl, например, значительный парамагнетизм в параллельном поле. Наблюдаемое явление воспроизводимо и связывается с наличием границы между CuCl и Si. Его изучение, вероятно, позволит понять причины обнаруженных ранее диамагнитных аномалий в CuCl <sup>25</sup>. Наконец, наблюдалось аномальное (в  $10^3$  раз) падение сопротивления при  $T \approx 180$ К в тонких (менее 400 Å) пленках Nb — Si <sup>26</sup>. Температура скачка сопротивления понижалась с ростом измерительного тока и внешнего магнитного поля. Свойства пленок (и характер проявления аномалии) были чрезвычайно чувствительны к условиям приготовления и измерений. Явление очень напоминает поведение серы под давлением <sup>21</sup>. Интерес к указанным системам с точки зрения сверхпроводимости связан также с их нестабильностью, возможным расслоением, распадом, выделением малых металлических кластеров, возникновением нестабильных фаз и т.д., т. е. появлением условий, в принципе благоприятных для высокотемпературной сверхпроводимости. Однако вряд ли можно рассчитывать на увеличение критической температуры даже в нестабильном материале сразу на порядок, поэтому нужно исследовать (и создавать) системы, неустойчивые при более низких температурах.

Обнаружение каждого нового класса сверхпроводников всегда микросенсация. Как правило, при этом привносится что-то необычное, ранее не предполагавшаяся «новая физика», поэтому предсказать его в большинстве случаев бывает невозможно. Это повышает роль общих качественных закономерностей, корреляций<sup>27</sup>. Наблюдение неожиданных свойств новых сверхпроводников не только расширяет наше знание о сверхпроводимости, дает импульс развитию теории, указывает новые возможные пути повышения критических параметров, получения других заданных характеристик, но и приводит к развитию физики твердого тела в целом. Например, отмеченная в<sup>1</sup> проблема конкуренции сверхпроводимости и других типов упорядочения, — магнетизма, локализации, волн спиновой и зарядовой плотности, — влияние этой конкуренции на предельные значения  $T_c$  являются фундаментальными проблемами физики твердого тела.

Одним из главных направлений в области создания новых сверхпроводников является получение материалов с максимально высокими  $T_c$  (как правило, при этом растут и другие критические параметры). Начиная с 1964 г, проблема повышения  $T_c$  сверхпроводников привлекает внимание физиков-теоретиков. Не считая целого ряда обзоров и монографий, рассматривающих отдельные высокотемпературные классы сверхпроводников, специально проблеме высокотемпературной сверхпроводимости посвящены обзоры<sup>28, 29</sup>. Наиболее подробно проблема проанализирована в коллективной монографии<sup>30</sup>. Делались многочисленные попытки выхода за рамки фононного механизма сверхпроводимости. При этом в качестве переносчика взаимодействия электронов вместо фононов рассматривались поляризация молекул<sup>31</sup>, экситоны<sup>32</sup> и другие возбуждения, вплоть до плазмонов и магнонов (см. <sup>30, 33, 31</sup>). К сожалению, ни один из этих механизмов пока еще надежно не обнаружен на опыте, так что фактически возникла проблема — понять, почему они не работают (см. <sup>34</sup>).

## 2. МЕТОДИКИ

Создание новых сверхпроводников требует и новых методик. Авторы<sup>1</sup> упоминают осаждение из газовой фазы как мощный метод получения пленок сверхпроводников. В настоящее время существуют различные варианты этого метода. Хорошо себя зарекомендовали как термическое испарение для легко летучих материалов, так и испарение с помощью электронного пучка, а также лазерное распыление (в том числе и импульсное). Сплавы и соединения при этом получают совместным испарением компонент в вакууме. Катодное (ионное) распыление в благородных газах позволяет получать очень однородные чистые пленки при условии хорошей термализации выбиваемых из мишени атомов. Именно таким методом получены образцы  $Nb_3Ge$  с рекордными  $T_c$ . При радиочастотном распылении снижаются требования к возникновению разряда. Магнетронное распыление увеличивает скорость осаждения пленок. Метод молекулярно-лучевой эпитаксии предоставляет дополнительные возможности при осаждении тонких пленок. Хорошо зарекомендовал себя для высокотемпературных сверхпроводников метод химического осаждения из газовой фазы. Таким методом получают уже длинномерные ленты для практического использования. Осаждение пленок в некоторых из вышеперечисленных методик может быть выполнено в присутствии активных паров и газов в камере с целью получения той или иной реакции. С помощью реактивного катодного распыления ниобия в атмосфере азота получены пленки  $NbN$  с высокими  $T_c$ . В последнее время методом лазерного реактивного распыления ниобия в присутствии паров углеродосодержащих веществ получены пленки  $NbC$  с максимальным приближением к стехиометрическому составу и максимальным  $T_c$ <sup>35</sup>. Метод ионной имплантации используется для создания метастабильных высокотемпературных сверхпроводников<sup>36</sup>. Этот метод может быть тонким инструментом для компенса-

ции небольших отклонений от стехиометрии, повышения предела растворимости с целью создания новых метастабильных сплавов и увеличения  $T_c$ . Высокие давления применяются для получения новых сверхпроводящих фаз. Успешно использовался также целый ряд более экзотических методик, например, взрывающиеся под действием импульса тока проволоочки или пленки. Методика взрывного обжата была успешно применена для синтеза такого нестабильного высокотемпературного сверхпроводящего соединения как  $Nb_3Si$  <sup>37,38</sup> и других. Здесь не упомянут целый ряд перспективных металлургических методик приготовления сверхпроводников. Такие из них как «бронзовая технология» (метод селективной твердофазной диффузии) <sup>39</sup> или «in situ-метод» (образование соединения A15 при реакции мелкокристаллических выделений Nb или V со Sn или Ga в медной матрице) <sup>40</sup> стали подлинно промышленными методами и позволяют получать высокотемпературные сверхпроводящие провода и кабели длиной в сотни метров и километры. В последнее время появилось несколько монографий и сборников, в которых подробно описываются методики получения сверхпроводящих материалов <sup>41-43</sup>. Разработанные методики предоставляют богатые возможности для приготовления образцов и в сочетании с современными методами анализа позволяют успешно синтезировать новые сверхпроводники.

Нестабильность высокотемпературных (и ряда других) сверхпроводников потребовала изучения различных аспектов этого явления и в первую очередь возможности их синтеза и стабилизации. Хорошей модельной системой для этого является метастабильное соединение  $Nb_3Ge$ . Целый ряд работ был посвящен стабилизации высокотемпературной сверхпроводящей фазы A15 системы Nb — Ge. Развита целая серия методов ее стабилизации. Можно указать на эпитаксиальный рост фазы A15 на подложках из  $Nb_3Ir$  и  $Nb_3Rh$  <sup>44</sup>, введение каталитически действующих примесей, например, кислорода или хлора, стабилизирующих добавок кремния <sup>45</sup> и других. Использовались методики автоэпитаксии, постепенного обогащения соединений германием. Была показана важная роль температуры подложки в процессе формирования пленок  $Nb_3Ge$ , обеспечивающей достаточно высокую подвижность примеси при относительно низкой подвижности атомов соединения. Наконец, чрезвычайно существенным оказалось снижение энергии бомбардирующих растущую пленку частиц (использование при катодном распылении высоких давлений аргона и низких напряжений).

Процесс формирования сверхпроводящих пленок  $Nb_3Ge$  с рекордными  $T_c$  при катодном распылении с добавками кислорода подробно исследован в работе <sup>46</sup>. Было найдено, что рост пленок  $Nb_3Ge$  с высокими  $T_c$  происходит по схеме пар — жидкость — кристалл (ПЖК механизм). Примесь кислорода значительно понижает температуру плавления сплава в тонком приповерхностном слое и обеспечивает функционирование ПЖК механизма. Жидкая фаза на поверхности пленки (и кристаллитов) является своеобразным раствором Nb и Ge в кислороде, что позволяет формировать достаточно совершенные кристаллы  $Nb_3Ge$  при относительно низких температурах. Выделение кислорода (а также других примесей) на границе кристаллитов и пленки связано с понижением при этом процессе термодинамического потенциала Гиббса. Таким способом достигается пересыщение фазы A15 германием и приближение ее состава к стехиометрическому. Распад метастабильной фазы A15 после ухода кислорода не успевает произойти из-за достаточно низкой температуры. Рост конкурирующей  $\sigma$ -фазы ( $Nb_5Ge_3$ ) по ПЖК механизму с участием кислорода затруднен, так как для ее формирования необходим распад (и соответствующая перестройка) гексагональной фазы  $Nb_5Ge_3O_x$ , образующейся при наличии кислорода. Таким образом, кислород играет каталитическую роль при образовании соединения  $Nb_3Ge$ . Трудность получения образцов  $Nb_3Ge$  с максимальными  $T_c$  связана с необходимостью оптимизации количества кислорода, так как дефицит кислорода резко затрудняет возможность образования высокотемпературной сверхпроводящей фазы, а избыток его

в пленке приводит к заметному понижению  $T_c$ . Дело усугубляется тем, что это оптимальное количество кислорода является функцией условий приготовления. Создание более высокотемпературных (и более нестабильных) сверхпроводников потребует дополнительных исследований механизма их формирования и проблемы стабилизации.

### 3. ВОЗМОЖНОСТИ ПОВЫШЕНИЯ $T_c$

Что же можно ожидать в отношении повышения  $T_c$  от уже известных классов сверхпроводников, и где искать возможные новые высокотемпературные сверхпроводники? Известно, что в самих уравнениях сверхпроводимости нет внутренних ограничений на предельную величину  $T_c$ . Однако это ограничение может вноситься характеристиками нормального состояния<sup>30,47</sup>. Поэтому

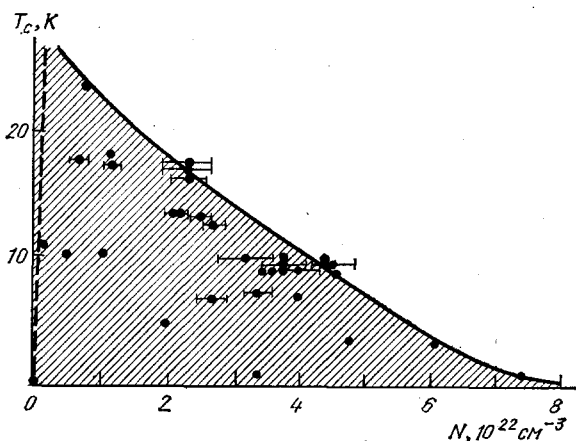


Рис. 1. Корреляция  $T_c$  металлов и сплавов с концентрацией электронов проводимости  $N$ . Отрезками указаны ошибки измерения в  $N$ .

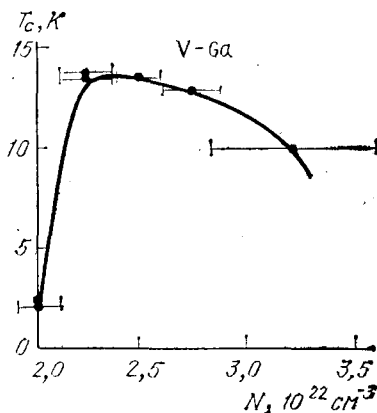


Рис. 2. Зависимость  $T_c$  от  $N$  для системы V — Ga. Отрезками указаны ошибки в  $N$ .

важно понять, какие значения характеристик нормального состояния допустимы для высокотемпературных сверхпроводников. Определенный свет на эту проблему проливают обнаруженные корреляции  $T_c$  с характеристиками материала в нормальном состоянии. В работе<sup>1</sup> для материалов с достаточно низкой концентрацией носителей  $N$  отмечена интересная зависимость  $T_c$  от  $N$ : с ростом  $N$  наблюдается непрерывный рост  $T_c$ . К сожалению, при больших концентрациях электронов проводимости  $N$  в металлах и сплавах эта корреляция является обратной. На рис. 1, взятом из<sup>27</sup> (добавлены точки для  $Nb_3Ge$  и  $Ba(Pb, Bi)O_3$ ), показаны величины  $T_c$  в зависимости от  $N$  как для чистых металлов, так и сплавов с известными концентрациями электронов. Видно, что среди материалов с большими  $N$  отсутствуют высокотемпературные сверхпроводники, т. е. верхняя граница  $T_c$  падает с ростом  $N$ . Пунктиром на рисунке отмечено падение  $T_c$  со стороны низких концентраций (полупроводниковая область).

Аналогичный результат — падение  $T_c$  с ростом  $N$  — наблюдается и для ряда конкретных сплавов. На рис. 2 показана зависимость  $T_c(N)$  для системы V — Ga. Концентрация электронов  $N$  у сплава изменялась при изменении состава. Резкое падение  $T_c$  при низких концентрациях связывается с изменением структуры сплава. Похожие кривые получены для систем Nb — Sn, Nb — Ti, Nb — Ge.

Наблюдаемая корреляция  $T_c$  с  $N$  особенно наглядно проявляется, если построить зависимость  $T_c$  от оптимальных концентраций электронов (при оптимальной концентрации в системе достигается максимальная  $T_c$ ).

Указанная зависимость приведена на рис. 3 (ниобий представляет чистые элементы). Пунктиром вновь показаны срывы  $T_c$  в области низких концентраций.

Из рис. 1 и 3 видно, что для достижения критических температур, превышающих 20 К, необходимо иметь материалы с концентрацией электронов проводимости  $1 \cdot 10^{21} \leq N \leq 2 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$ . Эти результаты свидетельствуют об относительной узости области электронных концентраций, благоприятных для высокотемпературной сверхпроводимости.

Корреляция  $T_c$  с частотой электрон-фононных соударений  $\nu_{ep}$  для ряда металлов и сплавов<sup>48</sup> показана на рис. 4. Эта корреляция отражает рост  $T_c$  с ростом константы электрон-фононного взаимодействия  $\lambda$ . Для высокотемпературных сверхпроводников необходимы высокие частоты электрон-фононных соударений  $\nu_{ep} \geq 5 \cdot 10^{14} \text{ с}^{-1}$  (сильное электрон-фононное взаимодействие).

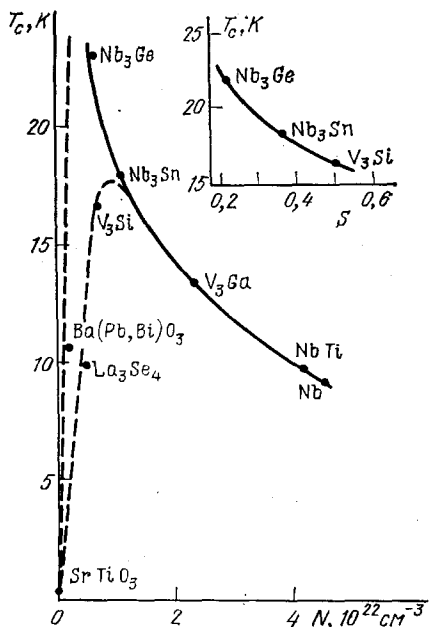


Рис. 3. Зависимость  $T_c$  от оптимальных концентраций электронов. Nb представляет элементы. На вставке показана зависимость  $T_c$  от отношения площадей реальной поверхности Ферми и сферы Ферми свободных электронов  $S$  для сверхпроводников с решеткой A15

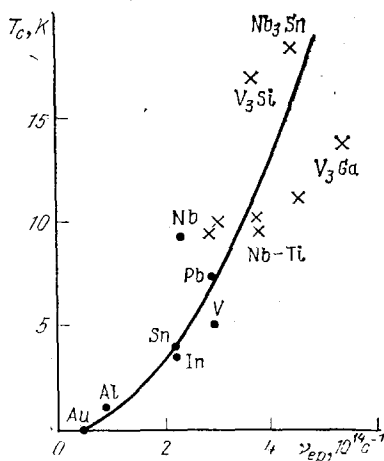


Рис. 4. Корреляция  $T_c$  с частотой электрон-фононных соударений  $\nu_{ep}$ <sup>48</sup>. Кругами показаны данные для металлов, крестиками — для сплавов. Величины  $\nu_{ep}$  измерялись при комнатной температуре

Отмеченная корреляция указывает на возможный предел критических температур в сверхпроводниках с фононным механизмом сверхпроводимости, поскольку частота  $\nu_{ep}$  ограничена из-за ограниченности минимального значения длины свободного пробега электронов.

Целый ряд других корреляций критической температуры с характеристиками материалов в нормальном состоянии — атомными, электронными, фононными, структурными и другими — рассмотрен в работе<sup>27</sup>. Анализ этих корреляций показывает, что существует возможность повышения наблюдаемой верхней границы  $T_c$  сверхпроводников до 27—30 К. Однако решение этой задачи в каждом конкретном случае наталкивается на то, что максимальные  $T_c$  достигаются на границах устойчивости систем, на фазовых границах, в узких интервалах параметров и т. д. Свойства начинают сильно зависеть от качества образца. Некоторые модели связывают высокие  $T_c$ , наличие аномалий и решеточную неустойчивость высокотемпературных сверхпроводников с единой причиной — сильным электрон-фононным взаимодействием, которое приводит к узким пикам плотности электронных состояний, обуславливающих температурное «размягчение» фононного спектра (см. <sup>30,49</sup>). Создание новых высокотемпературных сверхпроводников

требует развития новых методик стабилизации метастабильных, неравновесных систем.

Наряду с проблемой превышения рекордного значения  $T_c$ , важной научной и практической задачей является повышение критической температуры каждого перспективного класса сверхпроводников. Это позволит лучше понять механизмы сверхпроводимости и эффективно использовать возможности каждого такого класса. Наиболее интересны с этой точки зрения сверхпроводники с решеткой A15. Их возможности представляются неисчерпанными. Прежде всего для них справедливы общие корреляции  $T_c$  с электронными характеристиками, как это следует из рис. 1—3. Необходимость понижения концентрации электронов проводимости в них для повышения  $T_c$  видна также из-за зависимости критической температуры от приведенной площади поверхности Ферми  $S$  (вставка на рис. 3). Здесь  $S$  — отношение площади

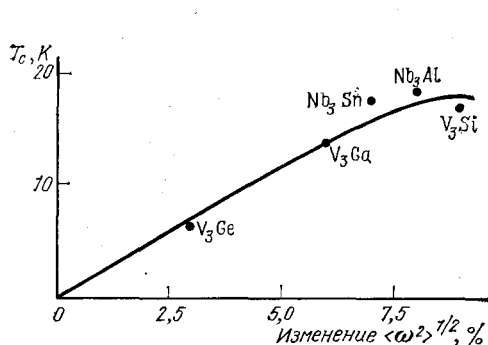


Рис. 5. Корреляция  $T_c$  с температурным изменением среднеквадратичной частоты фононного спектра для соединений A15. Изменение  $\langle \omega^2 \rangle^{1/2}$  при изменении температуры от 297 до 4 К, для  $V_3Ga$  — до 77 К

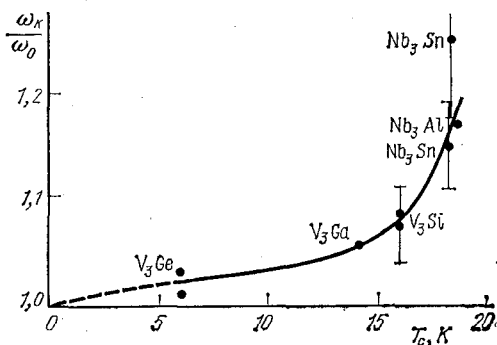


Рис. 6. Корреляция  $T_c$  с температурным изменением положения низкочастотного пика фононной плотности состояний в соединениях A15

поверхности Ферми к площади сферы Ферми свободных валентных электронов<sup>46</sup>. Для высокотемпературных сверхпроводников A15 наблюдается также корреляция  $T_c$  с величиной  $\int \alpha^2 F(\omega) d\omega$ , являющейся мерой интенсивности электрон-фононного взаимодействия<sup>27,50</sup>. При этом для достижения  $T_c = 27-30$  К площадь эффективного фононного спектра  $\alpha^2 F(\omega)$  должна составлять 15—17 мэВ.

Для высокотемпературных сверхпроводников типа A15 характерно заметное «размягчение» фононных спектров при понижении температуры<sup>12</sup>. Корреляция  $T_c$  с температурным изменением среднеквадратичной частоты фононного спектра  $\langle \omega^2 \rangle^{1/2}$  соединений A15 показана на рис. 5<sup>27</sup>. Величина  $\langle \omega^2 \rangle^{1/2}$  сверхпроводников с  $T_c = 27-30$  К должна меняться на 20—25% при изменении температуры от комнатной до гелиевой. Еще сильнее могут меняться детали структуры фононного спектра. На рис. 6 показана зависимость от величины  $T_c$  в A15 температурного изменения положения низкочастотного пика фононной плотности состояний<sup>51</sup>. (Здесь  $\omega_k$  и  $\omega_0$  — частоты низкочастотного максимума плотности фононных состояний соответственно при комнатной и низких температурах). Сильное изменение фононного спектра в высокотемпературных сверхпроводниках свидетельствует об их близости к решеточной неустойчивости.

Для отдельных систем сплавов с решеткой типа A15 наблюдается рост  $T_c$  с уменьшением постоянной решетки  $a_0$ . Корреляция  $T_c$  с  $a_0$  наблюдается и для всей совокупности высокотемпературных соединений  $Nb_3X$ , где X — неперегородный элемент (рис. 7)<sup>27</sup>. Эта зависимость отражает и факт роста  $T_c$  при уменьшении атомного объема в таких сверхпроводниках. Зависимость  $T_c$  ( $a_0$ ) указывает на перспективность соединений с атомами X малого радиуса



(Si, C, B). Однако трудность создания таких соединений резко возрастают с уменьшением атома X.

Высокотемпературная сверхпроводимость ряда ниобиевых и ванадиевых соединений со структурой A15 связана с тем, что эта структура обеспечивает более эффективное электрон-решеточное взаимодействие при сохранении столь же высокой плотности состояний  $N(E_F)$ , как и в соответствующих чистых переходных металлах. Вообще, как правило, предпочтительными структурами для высокотемпературной сверхпроводимости являются структуры типа A15 — с анизотропным положением атомов, с наличием как металлической, так и ковалентной связи, с малым расстоянием между ближайшими соседями и низким координационным числом. Анализ данных для соединений A15<sup>46</sup>, в частности, анализ полученных корреляций, показывает, что максимальное значение  $T_c$  может быть повышено на несколько градусов, однако это сопряжено со значительными трудностями.

Одним из перспективных высокотемпературных сверхпроводников с решеткой A15 является соединение  $Nb_3Si$ . По-видимому, в нем реализуется максимальное значение произведения  $N(E_F)\langle I^2 \rangle$ , определяющего величину  $\lambda$  в A15 (здесь  $\langle I^2 \rangle$  — средний квадрат матричного элемента электрон-ионного рассеяния). Для  $Nb_3Si$  предсказываются значения  $T_c \approx 25\text{--}30\text{ K}$ .

Реально достигнуто значение  $T_c \approx 19\text{ K}$ . При этом оно уже получено для образцов, приготовленных различными методиками (взрывное обжатие, катодное распыление). Сильная нестабильность этого соединения требует использования одновременно ряда стабилизирующих факторов. Так, при получении  $Nb_3Si$  с  $T_c \approx 19\text{ K}$  методом катодного распыления<sup>46</sup>, помимо оптимизации общих условий приготовления, потребовалось дополнительно: введение зародышеобразующих микропримесей германия; автоэпитаксия; постепенное обогащение фазы A15 кремнием; уменьшение времени осаждения пленки с целью предотвращения распада высокотемпературной сверхпроводящей фазы. Отметим, что даже в наиболее высокотемпературных образцах  $Nb_3Si$  параметр решетки  $a_0$  на  $0,015\text{--}0,02\text{ \AA}$  превышает постоянную, рассчитанную на основе геллеровских радиусов Nb и Si. Зависимость же  $T_c(a_0)$  для таких  $a_0$  является довольно резкой (см. рис. 7). Несомненно, полученные образцы  $Nb_3Si$  еще далеки от совершенства. Взрывное обжатие, например, заметно понижает  $T_c$  материалов с решеткой A15<sup>52</sup> (из-за роста неоднородности образца и уменьшения электронной плотности состояний на поверхности Ферми). Все это определенно указывает на возможность заметного увеличения  $T_c$  при приближении к идеальному  $Nb_3Si$ . Однако, несмотря на большие «предельные» возможности этого соединения, нестабильность его оказывается столь высокой, что реализовать их оказывается много труднее, чем в  $Nb_3Ge$ .

Целый ряд других сплавов с решеткой A15 представляет интерес с точки зрения возможного повышения  $T_c$ . В некоторых системах фаза A15 образуется при составах весьма далеких от стехиометрического. Примером служит система V — Re, в которой фаза A15 (с  $T_c \approx 8,5\text{ K}$ ) образуется в узкой области концентраций около 70 ат. % Re (стехиометрия —  $V_3Re$ )<sup>53</sup>. Температурные зависимости сопротивления, магнитной восприимчивости и тепло-

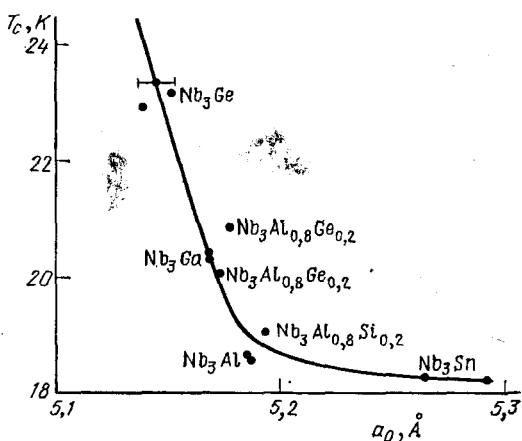


Рис. 7. Корреляция  $T_c$  с постоянной решетки  $a_0$  для соединений  $Nb_3X$

емкости для этой фазы обнаруживают аномалии в области 45—70 К. Представляет интерес исследование возможностей увеличения  $T_c$  при приближении таких фаз к стехиометрии.

Весьма перспективным классом сверхпроводников с высокими  $T_c$  являются карбиды и нитриды переходных металлов (структура B1). На рис. 8 показана зависимость  $T_c$  от состава для соединения  $NbC_x$ . Соединение стехиометрического состава нестабильно. В образцах, близких к стехиометрии, обнаружено размягчение продольных акустических и оптических мод с понижением температуры. Максимальное значение  $T_c$  достигается при наибольшем приближении к стехиометрии и получено в пленках, приготовленных методом лазерного реактивного напыления<sup>35</sup>. Таким методом удастся создать образцы с минимумом вакансий углерода. Для стехиометрического состава

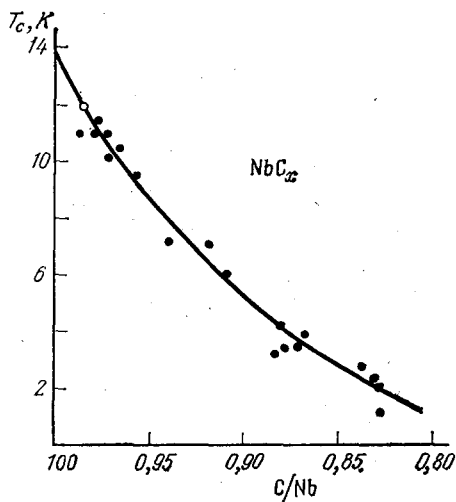


Рис. 8. Зависимость  $T_c$  от относительного содержания углерода в сплаве  $NbC_x$

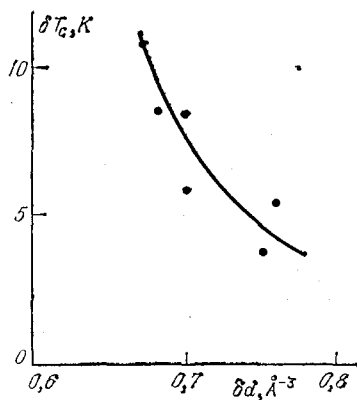


Рис. 9. Зависимость изменения  $T_c$  при переходе от карбида к соответствующему нитриду с решеткой B1 от разности концентраций валентных электронов этих соединений, приходящихся на одну ячейку решетки

$T_c \approx 14$  К. Карбиды привлекают внимание своей относительно низкой плотностью электронных состояний на уровне Ферми  $N(E_F)$  при довольно высоких  $T_c$ . Понять, как увеличить  $N(E_F)$  без заметного ослабления электрон-фононного взаимодействия, значит решить задачу увеличения  $T_c$  в этих системах.

Очень интересной системой является соединение  $MoN$  со структурой B1. В работе<sup>54</sup> на основе расчетов зонной структуры предсказано значение  $T_c = 29,3$  К для его стехиометрического состава. Интересное наблюдение сделано на основе эмпирических корреляций авторами работы<sup>55</sup>: при переходе от карбида к соответствующему нитриду с решеткой B1  $T_c$  растет (на величину  $\delta T_c$ ). Зависимость изменения критической температуры  $\delta T_c$  от разности концентраций валентных электронов  $\delta d$  этих соединений показано на рис. 9 (здесь  $d = n/a_0^3$ , где  $n$  — число валентных электронов на ячейку,  $a_0$  — параметр решетки). Максимальное увеличение  $T_c$  наблюдается при минимальном изменении концентрации электронов. По кривой можно оценить, что для  $MoN$  со структурой B1 ( $\delta d = 0,075 \text{ \AA}^{-3}$ ) должна наблюдаться  $T_c \approx 19\text{--}20$  К. Кривая указывает также на возможность повышения  $T_c$  в  $NbN$  ( $\delta d = 0,070 \text{ \AA}^{-3}$ ).

Поскольку фаза  $MoN$  со структурой B1 нестабильна, для ее получения был использован целый ряд методик, развитых для метастабильных соедине-

ний (см. ссылки в <sup>56</sup>). Однако значения  $T_c$ , найденные в этих работах, не превышали 5 К. Исследования <sup>56</sup> показывают, что  $T_c$  полученных до сих пор образцов MoN типа B1 уменьшена, вероятно, из-за наличия вакансий и межузельных атомов ( $T_c$  соединений B1 переходных металлов с азотом очень чувствительна к отношению азот/металл). Действительно, в <sup>56</sup> обнаружено, что к теоретической энергетической зависимости плотности электронных состояний очень близки рентгеновские фотоэмиссионные спектры образцов  $\text{MoN}_x$  с избытком азота ( $x \geq 1,3$ ). В то же время наблюдаемая электронная структура образца стехиометрического состава отличалась от структуры типа B1. В <sup>56</sup> показано также, что плотность состояний  $N(E_F)$  в  $\text{MoN}_x$  типа B1 с  $x = 1,5$  выше, чем в гексагональной фазе MoN, критическая температура которой достигает 14,8 К. Это также указывает, что  $T_c$  в совершенном кристалле MoN типа B1 может быть достаточно высокой. Кстати, в <sup>56</sup> найдено, что начало перехода в сверхпроводящее состояние для однофазного образца  $\text{MoN}_{1,1}$  типа B1 достигало 12,5 К.

В *полупроводниковых карбидах* (формула  $\text{Me}_2\text{C}_3$ ) достигнуты  $T_c$ : в двойном соединении  $\text{Y}_2\text{C}_3$  — 12,6 К, в тройном  $(\text{Y}_{0,7}\text{Th}_{0,3})_2\text{C}_3$  — 17,1 К (см. <sup>57</sup>). Нужно отметить, что эти значения получены не в точно стехиометрических составах. Поскольку сверхпроводящие свойства полупроводниковых карбидов также очень чувствительны к отклонению от стехиометрии, а максимальные  $T_c$ , как правило, наблюдаются вблизи стехиометрического состава, можно надеяться на дальнейшее увеличение  $T_c$  при стабилизации высокотемпературных фаз. Легирование различными элементами во многих случаях повышает  $T_c$  полупроводниковых карбидов, то же наблюдается при взаимном сплавлении. Нужно ожидать эффективного влияния на  $T_c$  давления. Интересной особенностью таких карбидов является возможность кристаллизоваться в разных структурах в зависимости от метода приготовления и условий. При этом ОЦК (типа  $\text{Pu}_2\text{C}_3$ ) структура, благоприятная для сверхпроводимости, образуется только при комбинации высоких давлений и температур <sup>58</sup>.

Продолжают представлять интерес с точки зрения повышения  $T_c$  и *гидриды металлов*, особенно палладия и его сплавов с благородными металлами (PdH стехиометрического состава имеет структуру типа B1). В сплавах Pd — Ag и Pd — Cu при имплантации водорода (а также дейтерия) достигнуты  $T_c = 16$ —17 К <sup>59</sup>. Интересно, что величина  $T_c$  зависит от методики введения водорода в сплав <sup>60</sup>, т. е. аномально высокие  $T_c$ , полученные при имплантации водорода, связаны с особенностями того метастабильного состояния, которое при этом возникает. В системе сплав — водород наблюдалось фазовое превращение, сопровождавшееся тетрагональным искажением ГЦК подрешетки металла <sup>60</sup>. Теоретические расчеты указывают на мягкие оптические моды, возникающие при введении водорода, как на главную причину сверхпроводимости в такой системе. Увеличение  $T_c$  при введении водорода наблюдалось и в других сплавах палладия — с Nb, Mo, W <sup>61</sup>. Ряд гидридов других металлов может оказаться перспективным для достижения высоких  $T_c$ , например, гидриды платины <sup>62</sup> или ее сплавов. На эксперименте наблюдалось значительное увеличение  $T_c$  лишь в гидридах Ti, Zr, Hf (см. <sup>63</sup>). Интересной системой является кубический гидрид тория  $\text{Th}_4\text{H}_{15}$ , в котором (как и в  $\text{Th}_4\text{D}_{15}$ ) величина  $T_c$  доведена до 9 К.

К сожалению, водород (и другие примеси внедрения) в основном понижает  $T_c$  высокотемпературных соединений с решеткой A15, хотя имеются факты небольшого повышения  $T_c$  при низкой концентрации водорода (например, в  $\text{Nb}_3\text{Sn}$ ) <sup>64,65</sup>. Понижение  $T_c$  в этих соединениях связывается, во-первых, с размытием пика плотности электронных состояний вблизи энергии Ферми и уменьшением  $N(E_F)$  (из-за уменьшения времени релаксации электронов при появлении дефектов структуры) и, во-вторых, с увеличением концентрации электронов проводимости и сдвигом уровня Ферми. Второй эффект оказывается достаточно сильным. Его влияние на  $T_c$  можно оценить, сравнивая зависимости  $T_c$  от остаточного сопротивления для водородосодержащих

образцов и образцов, подвергнутых облучению ионами или частицами высоких энергий<sup>64</sup>. В этой связи интересно тщательно изучить влияние на  $T_c$  примесей, понижающих концентрацию электронов в соединениях с решеткой A15 (известно, что целый ряд примесей при низких концентрациях несколько повышает  $T_c$ , например,  $Nb_3Sn$  и других сплавов. Это связывается обычно с их стабилизирующим влиянием и приближением состава сплава к стехиометрии).

Интересно, что «наводораживание» высокотемпературных тройных сульфидов молибдена, незначительно влияя на  $T_c$ , может заметно увеличить их критический ток<sup>66</sup>. Исследование метастабильных гидридов палладия и других металлов и сплавов показывает, что примеси могут быть тонким инструментом воздействия как на электронную структуру (размытие резких

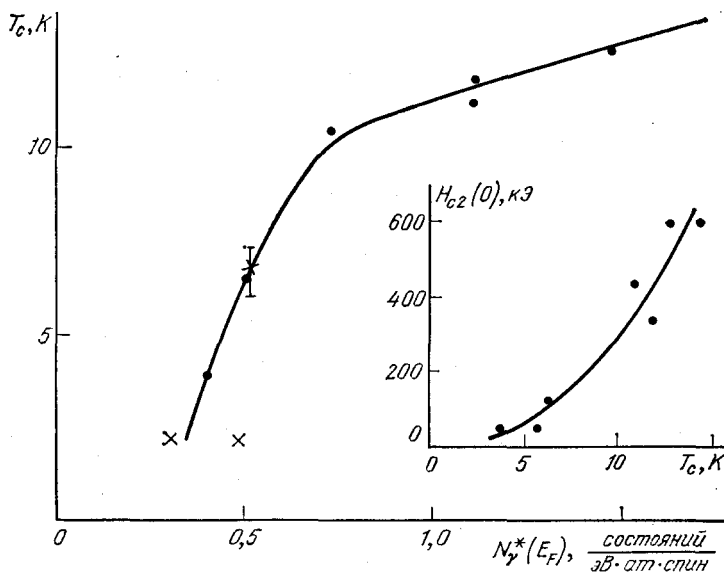


Рис. 10. Зависимость  $T_c$  от плотности электронных состояний на поверхности Ферми для тройных халькогенидов молибдена.

Кружки — сульфиды, крестики — селениды. Перенормированные за счет электрон-фононного взаимодействия значения плотности состояний  $N_F^*(E_F)$  определялись на основе измерений электронной теплоемкости ( $N_F^*(E_F) = (1 + \lambda) N(E_F)$ ), где  $N(E_F)$  — зонная плотность состояний). На вставке дана зависимость верхнего критического поля при  $T = 0$  от  $T_c$  этих соединений

особенностей в плотности состояний, сдвиг уровня Ферми и т. д.), так и на фоновый спектр, и что возможности повышения  $T_c$  и других критических параметров на этом пути не исчерпаны (оптимизация влияний)<sup>63</sup>.

В сверхпроводящих тройных халькогенидах молибдена (фазы Шевреля), кроме рекордного значения  $H_{c2}$ , достигнуты и довольно высокие  $T_c$  ( $LaMo_6Se_8$ ,  $T_c = 11,4$  К;  $PbMo_6S_8$ ,  $T_c = 15,2$  К). Обзор свойств этих материалов сделан в<sup>13,43</sup>. Критическая температура этих соединений растет с увеличением плотности электронных состояний  $N(E_F)$  (рис. 10). Следует отметить довольно высокую плотность состояний  $N(E_F)$  в наиболее высокотемпературных халькогенидах молибдена, что может быть связано с наличием пика плотности состояний вблизи  $E_F$ . По-видимому, трудно надеяться на значительное увеличение  $N(E_F)$  в таких соединениях без «ухудшения» фоновых свойств. Однако рост  $T_c$  на 1 К в них потенциально увеличивает  $H_{c2}(0)$  на 100 кЭ (вставка на рис. 10), что делает их весьма заманчивым объектом дальнейших исследований. Кроме высоких значений  $H_{c2}$  и  $T_c$ , тройные халькогениды молибдена имеют целый ряд других необычных

свойств. В ряде халькогенидов наблюдаются низкотемпературные структурные превращения, магнитное упорядочение наряду со сверхпроводимостью (в соединениях с редкими землями), обнаружена сильная температурная зависимость дебаевской частоты, их фононный спектр имеет сильные низкочастотные пики, наблюдаются другие аномалии акустических свойств. Однако получить соединение строго стехиометрического состава на практике чрезвычайно сложно. В то же время отклонения от стехиометрии приводят к понижению  $T_c$  (и ослаблению аномалий). Определенные возможности увеличения  $T_c$  халькогенидов реализуются также при легировании. Добавление к тройным соединениям  $\text{MeMo}_6\text{S}_8$  четвертого компонента часто приводит к росту критической температуры (если замещаются позиции именно металлического элемента Me). Нужно отметить, что двойное соединение  $\text{Mo}_6\text{S}_8$  в отличие от  $\text{Mo}_6\text{Se}_8$  нестабильно и не является сверхпроводником. Частичное замещение серы в нем бромом или йодом приводит к сверхпроводимости при  $T \approx 14$  K ( $\text{Mo}_6\text{S}_6\text{I}_2$ )<sup>13</sup>. Отметим также, что халькогениды молибдена пока еще не являются технологичным материалом. Их повышенная хрупкость, связанная с наличием ковалентных связей, низкая плотность критического тока (особенно в высоких магнитных полях) препятствуют их широкому внедрению. Однако перспективы здесь явно существуют<sup>43</sup>.

Новые возможности открывает сверхпроводящий халькогенид  $\text{In}_3\text{Mo}_{15}\text{Se}_{19}$  ( $T_c = 4,3$  K,  $H_{c2}(0) = 203$  кЭ)<sup>67</sup>, в котором в гексагональной структуре упорядоченно расположены блоки  $\text{Mo}_6\text{Se}_8$  и  $\text{Mo}_6\text{Se}_{11}$ . Это соединение обладает огромной величиной  $dH_{c2}/dT$  при  $T_c$ , достигающей 78 кЭ/K.

Среди других халькогенидов нужно отметить нестабильные сульфиды  $\text{Li}_x\text{Ti}_{1-x}\text{S}_2$  ( $x = 0,1-0,3$ ) с  $T_c$  до 13 K, имеющие гексагональную структуру<sup>68</sup>.

Не исчерпаны возможности повышения  $T_c$  в сверхпроводящих кислородных соединениях. В сверхпроводящей керамике  $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$  максимальная  $T_c = 13,4$  K достигается на границе стабильности металлической фазы. Кроме нестабильности, связанной с переходом в полупроводниковую фазу при росте  $x$ , в этой системе обнаружена дополнительная неустойчивость. Скачок теплоемкости при  $T = T_c$ , наблюдавшийся в первые дни после изготовления образцов ( $x = 0,25$ ), исчезал с течением времени, если образцы находились при комнатной температуре<sup>69</sup>. Состояние образцов и скачок теплоемкости восстанавливались отжигом при 400 °C. Существование такого соединения показывает принципиальную возможность получения высоких  $T_c$  без переходных металлов.

В кислородных соединениях переходных металлов типа  $\text{Li}_x\text{Ti}_{3-x}\text{O}_4$  со структурой шпинели и очень низкой плотностью электронных состояний достигнуты  $T_c = 13,7$  K ( $x = 1$ )<sup>70</sup>. Максимальная  $T_c$  также зафиксирована в составе, находящемся вблизи границы перехода металл — диэлектрик. Развитие методов стабилизации неустойчивых фаз позволяет надеяться на повышение  $T_c$  в таких системах.

Существует еще целый ряд перспективных в смысле повышения  $T_c$  классов сверхпроводников. Среди них нужно отметить фазы Лавеса (химическая формула  $\text{AB}_2$ , кристаллизуются в различных структурах, с точки зрения сверхпроводимости особенно интересна структура C15), в которых максимальная достигнутая  $T_c$  составляет 10,4 K, а  $H_{c2}(0)$  превышает 300 кЭ —  $(\text{V}, \text{Nb})_2\text{Ni}$ . Интересной особенностью этих соединений является высокая плотность электронных состояний, наличие структурного перехода при довольно высоких температурах, и целого ряда других аномалий решеточных и электронных свойств, высокая радиационная стойкость, малая чувствительность к деформациям<sup>43</sup>. В некоторых соединениях обнаружена корреляция между неустойчивостью решетки и особенностями электронных характеристик. Для ряда соединений, как и в случае сверхпроводников типа A15, наблюдается повышение  $T_c$  при понижении температуры структурного перехода  $T_m$  (в  $\text{Hf}_x\text{Zr}_{1-x}\text{V}_2$   $\delta T_c \approx 1-2$  K при  $\delta T_m \approx 30$  K). Высокая

исходная величина  $T_m$  (100—150 К) позволяет в этом случае надеяться на достижение  $T_c \geq 15$  К. Давление заметно повышает  $T_c$  этих соединений (в  $\text{HfV}_2$   $\delta T_c \approx 1$  К при давлении 10 кбар).

Наконец, нужно отметить несколько классов новых сверхпроводников, в которых пока, может быть, и не достигнуты очень высокие  $T_c$ , но которые привлекают внимание исследователей своими необычными свойствами. *Магнитные сверхпроводники* имеют  $T_c$  до 9,8 К ( $\text{TmRh}_4\text{B}_4$ ). Они найдены среди пяти классов тройных соединений. Больше всего их обнаружено в халькогенидах молибдена и тройных бориды типа  $(\text{RE})(\text{T})_4\text{B}_4$ , где RE — редкая земля, T — переходный металл (Rh, Ir). Магнитные сверхпроводники привлекательны как объекты, в которых возникают конкурирующие упорядочения — сверхпроводящее, с одной стороны, и магнитные (ферромагнитное, антиферромагнитное), с другой, причем ферромагнитное упорядочение ограничивает повышение  $T_c$ . Для таких сверхпроводников наблюдаются интересные примеры, когда магнитное упорядочение восстанавливает сверхпроводимость в сильных магнитных полях<sup>1</sup>. В случае  $\text{EuMo}_6\text{S}_8$  такое явление возникает из-за компенсации поля за счет поляризации магнитных атомов (эффект Жаккариньо — Питера)<sup>71</sup>. В одном из наиболее высокотемпературных возвратных сверхпроводников  $\text{ErRh}_4\text{B}_4$  ( $T_{c1} = 8,7$  К) было обнаружено уменьшение модулей упругости при низких температурах, связанное с развитием решеточной неустойчивости (аналогичные явления наблюдаются в сверхпроводниках типа A15)<sup>72</sup>. Наличие конкуренции и сосуществования сверхпроводящего и магнитного порядков приводит в магнитных сверхпроводниках к массе интересных явлений<sup>73</sup>. Можно отметить, например, смену типа сверхпроводимости со второго рода в области около  $T_{c1}$  на первый род вблизи температуры магнитного упорядочения или обнаружение возвратной сверхпроводимости в редкоземельных родиевых и осмиевых станидах без настоящего дальнего магнитного порядка. Интересна проблема создания высокотемпературных магнитных сверхпроводников; в тройных бориды с редкими землями уже достигнута  $T_c = 11,5$  К ( $\text{LuRh}_4\text{B}_4$ )<sup>16</sup>.

В сверхпроводящих *металлических стеклах* (неупорядоченных материалах, приготовленных быстрой закалкой из жидкого состояния) достигнута  $T_c = 8,7$  К (в  $(\text{Mo}_{0,8}\text{Re}_{0,2})_{80}\text{P}_{10}\text{B}_{10}$ ). Эти материалы обладают высокой прочностью наряду с однородностью и определенной степенью деформируемости. Они имеют большое удельное электросопротивление  $\rho \approx 100$ —200 мкОм·см и слабую температурную зависимость  $\rho(T)$ . В некоторых металлических стеклах достигаются высокие значения плотности электронных состояний (в  $\text{Zr}_{70}\text{Pd}_{30}$  зонное значение, найденное по электронной теплоемкости,  $N(E_F) = 0,99$  сост/эВ·ат.спин). Величины  $dH_{c2}/dT$  при  $T \rightarrow T_c$  для них довольно высоки (31 кЭ/К в  $\text{Nb}_{60}\text{Rh}_{40}$ ), параметр Гинзбурга — Ландау достигает в них значений 50—100 (максимум для любых сверхпроводников). Сверхпроводящие свойства металлических стекол слабо меняются при значительных дозах облучения частицами высоких энергий<sup>74</sup>. С помощью термообработки таких стекол могут быть получены частично кристаллические материалы с очень мелкими зернами (высокой плотностью границ зерен), т. е. сильным пиннингом вихревых нитей. Совокупность этих свойств делает металлические стекла (и другие метастабильные аморфные материалы с подобными характеристиками) весьма перспективным объектом исследований. К сожалению, малая длина свободного пробега электронов и высокие значения  $\rho$  делают свойства металлических стекол нечувствительными к деталям электронной структуры и атомного строения. Поэтому можно надеяться на повышение  $T_c$  в таких системах лишь при изменении интегральных характеристик (используя найденные зависимости типа зависимости  $T_c$  от валентности для аморфных металлов и сплавов<sup>74</sup>).

Исключительно высокий прогресс в повышении  $T_c$  произошел в *органических сверхпроводниках*. За 5 лет, прошедших с момента их обнаружения, их максимальная критическая температура увеличилась в 8 раз. Недавно

в системе  $(BEDT - TTF)_2I_3$  обнаружена сверхпроводящая фаза с  $T_c \approx 7-8$  К<sup>75</sup>. При этом сверхпроводимость наблюдается при обычном давлении. Магнитное поле 50 кЭ понижает температуру перехода этой фазы всего на 2 К. Как отмечается в обзоре<sup>76</sup>, создание органических проводников с высокой степенью одномерности и «мягким» фононным спектром приводит к их диэлектрической неустойчивости при понижении температуры. Более жесткая и менее анизотропная стабильная решетка имеет следствием невысокие константы электрон-фононного взаимодействия. Дальнейший рост  $T_c$  органических сверхпроводников возможен при оптимизации их структуры. К сожалению, пока очень мало известно о фононных спектрах органических сверхпроводников, о роли в них кулоновского взаимодействия.

*Сверхпроводники с тяжелыми фермионами*<sup>77,78</sup>, хотя и имеют пока  $T_c \leq 1$  К, являются весьма интересным классом сверхпроводников, возможно принципиально отличающимся от всех известных по типу спаривания электронов. К трем таким сверхпроводникам \*) ( $CeCu_2Si_2$ ,  $UBe_{13}$  и  $UPt_3$ ) примыкает еще целый ряд соединений урана с  $T_c^{\max} = 3,86$  К ( $U_6Fe$ ) и церия (среди них несколько фаз Лавеса) с  $T_c^{\max} = 6$  К ( $CeRu_2$ ). Всех их отличает прежде всего исключительно высокая плотность состояний  $N(E_F)$ , определенная по низкотемпературной теплоемкости или паулиевской спиновой восприимчивости (в собственно сверхпроводниках с тяжелыми фермионами она равна 450—1100 мДж/моль·К<sup>2</sup>, т. е. в  $10^2-10^3$  раз превышает плотность состояний обычных металлов). Они обладают целым набором необычных свойств, уже зафиксированных на эксперименте. Их носители тока с тяжелыми массами непосредственно участвуют в сверхпроводимости, о чем свидетельствуют большой скачок теплоемкости при  $T_c$  и высокие  $H_{c2}$ . Величина  $dH_{c2}/dT$  вблизи  $T_c$  достигает в  $UBe_{13}$  гигантского значения 440 кЭ/К<sup>77</sup>. Неясность природы сверхпроводимости, наличие атомов с нестабильной  $f$ -оболочкой, необычность сочетания чрезвычайно высоких  $N(E_F)$  и низких  $T_c$ , близость к локализованному состоянию, другие особенности привлекают к таким сверхпроводникам значительное внимание. Во всяком случае, для них оказывается верной корреляция  $T_c$  с  $N$  (высокие значения эффективной электронной массы резко понижают в них величину  $N/m$ ). Можно надеяться на увеличение их  $T_c$  при уменьшении эффективной массы, что и наблюдается в указанных выше соединениях U и Ce (хотя простой корреляции  $T_c \sim \sim N(E_F)^{-1}$ , по-видимому, нет<sup>77</sup>).

Кроме рассмотренных сверхпроводников, в литературе обсуждались также возможности сверхпроводимости и получения высоких  $T_c$  и в других системах, в том числе таких необычных, как металлический водород, доменные стенки, электрон-дырочные капли, различные искусственные сверхпроводящие структуры. К сожалению, недостаточность экспериментальных фактов затрудняет оценку перспективности большинства таких систем.

\* \* \*

Видно, что современный этап изучения сверхпроводимости — это обширное и интересное поле деятельности с богатыми возможностями и перспективами. Это еще раз подтверждает обзор<sup>1</sup>, а также программы исследований сверхпроводников в США<sup>79</sup> и Японии<sup>80</sup>, опубликованные недавно. Исследования и приложения сверхпроводников будут непрерывно расширяться, даже если не будет значительного увеличения  $T_c$ . Несомненно, верхняя граница  $T_c$  будет расти, и здесь важно продвижение даже на несколько градусов. «Водородные» сверхпроводники, т. е. системы, обладающие сверхпро-

\*) Недавно<sup>82</sup> обнаружено, что антиферромагнетик  $CePb_3$  с тяжелыми фермионами становится сверхпроводником с  $T_c \approx 0,6$  К, причем только в высоких магнитных полях  $>150$  кЭ. Это открывает новые возможности для поиска сверхпроводников среди несверхпроводящих при обычных условиях магнитных материалов.

водимостью при температуре жидкого водорода, уже созданы. На очереди — создание «неоновых» сверхпроводников ( $T_c \geq 27$  К) и разработка технических сверхпроводящих материалов, работающих в водородной области температур.

Физический институт им. П. Н. Лебедева  
АН СССР

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Beasley M. R., Geballe T. H. — *Phys. Today*, 1984, v. 37, No. 10, p. 60; перевод: УФН, 1986, т. 148, с. 347 (в этом номере).
2. Geballe T. H. — *Physica. Ser. B*, 1984, v. 127, p. 50.
3. Green R. L., Street G. B., Suter L. J. — *Phys. Rev. Lett.*, 1975, v. 34, p. 577.
4. Sleight A. W., Gillson J. L., Bierstedt P. E. — *Sol. State Commun.*, 1975, v. 17, p. 27.
5. Johnson W. L., Poon S. J., Duwez P. — *Phys. Rev. Ser. B*, 1975, v. 11, p. 150.
6. Steglich F., Aarts J., Bredl C. D., Lieke W., Meschede D., Franz W., Schafer J. — *Phys. Rev. Lett.*, 1979, v. 43, p. 1892.
7. Fertig W. A., Johnston D. C., DeLong L. E., McCallum R. W., Maple M. B., Matthias B. T. — *Ibidem*, 1977, v. 38, p. 987.
8. Jerome D., Mazaud A., Ribault M., Bechgaard K. — *J. de Phys. Lett.*, 1980, v. 41, Nr. 4, p. L95.
9. Jones T. E., Kwak J. F., Chock E. P., Chaikin P. M. — *Sol. State Commun.*, 1978, v. 27, p. 209.
10. Superconductivity in Magnetic and Exotic Materials: Proc. of the 6th Taniguchi Intern. Symposium. Japan, 1983/Eds T. Matsubara, A. Kotany. — Berlin; Heidelberg; New York; Tokyo: Springer-Verlag, 1984. — (Springer Series in Solid-State Sciences. V. 52).
11. Головашкин А. И., Печень Е. В., Скворцов А. И., Хлебцова Н. Е. — *ФТТ*, 1981, т. 23, с. 1324.
12. Тестарди Л., Вегер М., Гольдберг И. Сверхпроводящие соединения со структурой  $\beta$ -вольфрама. — М.: Мир, 1977.
13. Fischer O. — *Appl. Phys.*, 1978, v. 16, p. 1.
14. Anderson Localization; Proc. of the 4th Taniguchi Intern. Symposium. Japan, 1982/Eds Y. Nagaoka, H. Fukuyama. — Berlin; Heidelberg; New York; Tokyo: Springer-Verlag, 1982. — (Springer Series in Solid-State Sciences. V. 39).
15. Localization, Interaction and Transport Phenomena: Proc. of Intern. Conference. August 23—28, 1984, Braunschweig, RG/Eds B. Kramer, G. Bergmann, Y. Bruynseraede. — Berlin; Heidelberg; New York; Tokyo: Springer-Verlag, 1984. — (Springer series in Solid-State Sciences. V. 61).
16. Superconductivity in Ternary Compounds. II: Superconductivity and Magnetism/Eds M. B. Maple, O. Fischer. — Berlin, Heidelberg; New York: Springer-Verlag, 1982.
17. Хайкин М. С., Хлюстиков И. Н. — *Письма ЖЭТФ*, 1981, т. 33, с. 167.
18. Хайкин М. С., Хлюстиков И. Н. — *Ibidem*, 1982, т. 36, с. 132; 1983, т. 38, с. 191.
19. Бобров В. С., Зорин С. Н. — В кн.: Тезисы докладов 23-го Всесоюзного совещания по физике низких температур. — Таллин, 1984, ч. 1, с. 190.
20. Головашкин А. И., Мотулевич Г. П. — *Кр. сообщ. физ. (ФИАН СССР)*, 1972, № 10, с. 14.
21. Степанов Г. Н., Яковлев Е. Н. — *Письма ЖЭТФ*, 1980, т. 31, с. 657.
22. Ogg R. A. — *Phys. Rev.*, 1946, v. 70, p. 93.
23. Дмитриенко И. М., Мошенский А. А., Ревво Б. Л. — В кн. 19, ч. 2, с. 80.
24. Mattes B. L., Foiles C. L. Large Diamagnetism and Paramagnetism Associated with a CuCl:Si Interface. Preprint. — Michigan State University, USA, 1985.
25. Брандт Н. Б., Кувшинников С. В., Русаков А. П., Семенов М. В. — *Письма ЖЭТФ*, 1978, т. 27, с. 37.
26. Ogushi T., Obara K., Anayama T. — *Japan J. Appl. Phys.*, 1983, v. 22, p. L523.
27. Головашкин А. И., Кузнецова Т. И. — *Тр. ФИАН СССР*, 1984, т. 151, с. 3.
28. Гинзбург В. Л. — *УФН*, 1976, т. 118, с. 315.
29. Завойский Е. К. — *УФН*, 1977, т. 121, с. 737.
30. Проблема высокотемпературной сверхпроводимости/Под ред. В. Л. Гинзбурга, Д. А. Киржница. — М.: Наука, 1977.
31. Little W. A. — *Phys. Rev. Ser. A*, 1964, v. 134, p. 1416.
32. Гинзбург В. Л. — *ЖЭТФ*, 1964, т. 47, с. 2318; *УФН*, 1968, т. 95, с. 91.
33. Гейликман Б. Т. — *УФН*, 1973, т. 109, с. 65; Исследования по физике низких температур. — М.: Атомиздат, 1979.



34. Долгов О. В., Максимов Е. Г.— УФН, 1982, т. 138, с. 95.
35. Головашкин А. И., Журкин Б. Г., Карузский А. Л., Красно-свободцев С. И. и др.— В кн.: Материалы 2-го Научного семинара «Металлофизика сверхпроводников».— Киев, 1983, с. 106.
36. Meyer O.— *Radiat. Eff.*, 1980, v. 48, p. 51.
37. Пан В. М., Алексеевский В. П., Попов А. Г., Белецкий Ю. И., Юлко Л. М., Ярош В. В.— *Письма ЖЭТФ*, 1975, т. 21, с. 494.
38. Olinger B., Newkirk L. R.— *Sol. State Commun.*, 1981, v. 37, p. 613.
39. Tachikawa K., Tanaka T.— *Japan J. Appl. Phys.*, 1967, v. 6, p. 782.
40. Tsuei C. C.— *Science*, 1973, v. 180, p. 57.
41. Савицкий Е. М., Ефимов Ю. В., Кружляк Я., Фишер К., Михайлов Б. П., Мюллер П., Пауфлер П., Чернушко В., Грюнбергер В., Юриш М. Физико-химические основы получения сверхпроводящих материалов.— М.: Металлургия, 1981.
42. Металлургия сверхпроводящих материалов/Под ред. Т. Люмана, Д. Дью-Хьюза.— М.: Металлургия, 1984.
43. Пан В. М., Прохоров В. Г., Шпигель А. С. Металлофизика сверхпроводников.— Киев: Наукова думка, 1984.
44. Dayem A. H., Geballe T. H., Zubeck R. B., Hallak A. B., Hull G. W.— *Appl. Phys. Lett.*, 1977, v. 30, p. 544; *J. Phys. Chem. Sol.*, 1978, v. 39, p. 529.
45. Postnikov V. S., Postnikov V. V., Fedorov V. M.— *Phys. Stat. Sol. Ser. B*, 1978, v. 87, p. 11.
46. Головашкин А. И., Печень Е. В.— *Тр. ФИАН СССР*, 1984, т. 151, с. 63.
47. Allen P. B., Mitrovic B.— *Sol. State Phys.*, 1982, v. 37, p. 1.
48. Головашкин А. И., Левченко И. С., Мотулевич Г. П.— *ФТТ*, 1978, т. 20, с. 3061.
49. Александров А. С., Елесин В. Ф.— *ФТТ*, 1983, т. 25, с. 456; *Электрон-фононное взаимодействие и аномальные свойства узкозонных высокотемпературных сверхпроводников*.— М.: МИФИ, 1985.
50. Leavens C. R., Carbotte J. P.— *J. Low Temp. Phys.*, 1974, v. 14, p. 195.
51. Головашкин А. И.— *Письма ЖЭТФ*, 1977, т. 26, с. 81.
52. Stewart G. R., Olinger B., Newkirk L. R.— *Phys. Rev. Ser. B*, 1985, v. 31, p. 2704.
53. Пан В. М., Михайлов И. Г., Булах И. Е., Литвиненко Е. Н.— В кн.<sup>19</sup>, ч. 1, с. 128.
54. Pickett W. E., Klein B. M., Parasconstantopoulos D. A.— *Physica, Ser. B*, 1981, v. 107, p. 667.
55. Zhao You-xiang, He Shou-an.— *Sol. State Commun.*, 1983, v. 45, p. 281; *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, 1984, v. 22, p. 51.
56. Ihara H., Kimura Y., Senzaki K., Kezuka H., Hirabayashi M.— *Phys. Rev. Ser. B*, 1985, v. 31, p. 3177.
57. Ефимов Ю. В., Пауфлер П., Михайлов Б. П. Макро- и микроструктура сверхпроводящих сплавов.— М.: Наука, 1984.
58. Вонсовский С. В., Изюмов Ю. А., Курмаев Э. З. Сверхпроводимость переходных металлов, их сплавов и соединений.— М.: Наука, 1977.
59. Stritzker B.— *Zs. Phys.*, 1974, Bd. 268, S. 261.
60. Понятовский Е. Г., Антонов В. Е., Белаш И. Т.— УФН, 1982, т. 137, с. 663.
61. Robbins C. G., Muller J.— *J. Less-Common. Met.*, 1975, v. 42, p. 19.
62. Parasconstantopoulos D. A.— *Ibidem.*, 1980, v. 73, p. 305.
63. Гельд П. В., Рябов Р. А., Мохрачева Л. А. Водород и физические свойства металлов и сплавов.— М.: Наука, 1985.
64. Nolscher C., Muller P.— *Zs. Phys.*, 1981, Bd. 41, S. 291.
65. Шамрай В. Ф., Вольф Г., Бомхаммель К. и др.— *ФММ*, 1982, т. 54, с. 459.
66. Алексеевский Н. Е., Митин А. В.— В кн.: Тезисы докладов 22-го Всесоюзного совещания по физике низких температур.— Кишинев, 1982, ч. 3, с. 39.
67. Seeber V., Desgroix M., Fischer O.— *Sol. State Commun.*, 1979, v. 29, p. 419.
68. Barz H. E., Cooper A. S., Corenzwit E., Marezio M., Matthias B. T., Schmidt P. H.— *Science*, 1972, v. 175, p. 884.
69. Габович А. М., Моисеев Д. П., Прокопович Л. В., Уварова С. К., Ячменев В. Е.— В кн.<sup>19</sup>, ч. 1, с. 102.
70. Johnston D. C., Prakash H., Zachariasen W. H., Viswanathan V.— *Mater. Res. Bull.*, 1973, v. 8, p. 777.
71. Wolf S. A. et al.— *Phys. Rev. Ser. B*, 1982, v. 25, p. 1990.
72. Безуглый П. А., Гасан В. М., Денисенко В. И., Филь В. Д., Бодак О. И., Шкатова Т. М.— В кн.<sup>19</sup>, ч. 1, с. 86.
73. Буздин А. И., Булаевский Л. Н., Кулич М. Л., Панюков С. В.— УФН, 1984, т. 144, с. 597.
74. Металлические стекла/Под ред. Г.-И. Гюнтеродта, Г. Бека.— М.: Мир, 1983.

75. Ягубский Э. Б., Щеголев И. Ф., Топников В. Н. и др.— ЖЭТФ, 1985, т. 88, с. 244.  
Ягубский Э. Б., Щеголев И. Ф., Топников В. Н. и др.— В кн.<sup>19</sup>, ч. 1, с. 124.
76. Буздин А. И., Булаевский Л. Н.— УФН, 1984, т. 144, с. 415.
77. Stewart G. R.— Rev. Mod. Phys., 1984, v. 56, p. 755.
78. Алексеевский Н. Е., Хомский Д. И.— УФН, 1985, т. 147, с. 767.
79. Tinkham M., Beasley M. R., Larbalestier D. C., Clark A. F., Finnemore D. K.— Cryogenics, July 1984, No. 7, p. 378.
80. Nakajima S.— In<sup>10</sup>.
81. Grabowski M.; Sham L. J.— Phys. Rev. Ser. B, 1984, v. 29, p. 6132.
82. Lin C. L., Teter J., Crow J. E., Mihalisin T., Brooks J., Abou-Aly A. I., Stewart G. R.— Phys. Rev. Lett., 1985, v. 54, p. 2541.