

УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК

538.945

**ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ СВЕРХПРОВОДЯЩИЕ КЕРАМИКИ
(обзор экспериментальных данных) *)****А. И. Головашкин**

СОДЕРЖАНИЕ

1. Введение	553
2. История открытия и первые работы	554
3. Методики получения	555
4. Элементный и фазовый состав	556
5. Кристаллическая структура, плотность	557
6. Критические температуры	557
7. Эффект Мейсснера и зависимость восприимчивости от температуры	558
8. Температурная зависимость сопротивления	559
9. Критические магнитные поля	560
10. Критический ток	561
11. Энергетическая щель	562
12. Теплоемкость и неупругое рассеяние нейтронов	563
13. Линейное расширение	564
14. Эффект Холла и термо-э. д. с.	564
15. Электронные характеристики и характеристики сверхпроводящего состояния	565
16. Обсуждение	566
17. Заключение	571
Список литературы	571

1. ВВЕДЕНИЕ

В обзоре, посвященном новым сверхпроводящим материалам¹, М. Р. Бисли и Т. Х. Геболл советовали: «Готовьтесь к неожиданному». Неожиданное в области высокотемпературной сверхпроводимости свершилось: получены не только сверхпроводники, полностью теряющие сопротивление в жидком азоте (температура $T = 77,4$ К), но имеются сообщения о переходах, начинающихся при 230—250 К и даже комнатной температуре. Несомненно, произошло выдающееся событие, и честь открытия здесь принадлежит сразу многим.

В настоящей работе делается обзор экспериментальных данных о новых высокотемпературных сверхпроводниках, опубликованных в виде статей и препринтов. Можно с полным основанием утверждать, что этот обзор устаревает прежде, чем будет опубликован,— в таком темпе сейчас развиваются события. Однако уже сейчас можно поставить первые точки и подчеркнуть приоритеты.

К этому открытию ученые шли двумя путями. Химики получили еще в 1973 г. металлические керамики типа La_2CuO_4 и исследовали в дальней-

*) Доклад, прочитанный 26 марта 1987 г. на совместной научной сессии Отделения общей физики и астрономии и Отделения ядерной физики АН СССР. На сессии В. Л. Гинзбург и Д. А. Киржницем также был сделан доклад «Высокотемпературная сверхпроводимость (обзор теоретических представлений)» (публикуется далее в этом же номере УФН). (Примеч. ред.)

шем влияние различных присадок на их свойства. Физики шли от сверхпроводящих окислов: в 1973 г. было открыто соединение $\text{Li}_x\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$ типа шпинели², в котором температура перехода в сверхпроводящее состояние T_c достигает 13,7 К; в 1974 г. — сверхпроводящая керамика $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ типа перовскита с T_c до 13 К³. Открытие должно было состояться. Но могло быть на 10 лет раньше. По-видимому, существовал некий психологический барьер.

Похоже, что теперь, ретроспективно, мы по-другому можем взглянуть и на так называемые «невоспроизводимые сверхпроводники»¹ (см. также⁴) типа CuCl , CdS , NbSi . Однако в данной работе они обсуждаться не будут.

2. ИСТОРИЯ ОТКРЫТИЯ И ПЕРВЫЕ РАБОТЫ

Окислы с тетрагональной структурой типа K_2NiF_4 были найдены в 1958 г.⁵, однако не привлекали серьезного внимания вплоть до 1970 г., когда реально заинтересовались их двумерными магнитными свойствами⁶. В 1973 г. был обнаружен^{7,8} металлический характер проводимости La_2CuO_4 . В том же году было найдено⁹, что добавка стронция в La_2CuO_4 дает соединение с фазой типа K_2NiF_4 . Позже¹⁰, после обнаружения сверхпроводимости керамик на основе La , было показано, что соединение La_2CuO_4 не сверхпроводит до температуры $T = 4,2$ К.

Очень важный шаг был сделан в 1979 г. в работе советских ученых из Института общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова АН СССР¹¹. Они синтезировали керамики La—Ba—Cu—O , La—Sr—Cu—O , La—Ca—Cu—O и целый ряд других и показали, что они имеют металлический ход сопротивления. Но все указанные работы были лишь подходом к открытию сверхпроводимости в этом классе материалов.

В конце 1986 г. появилась работа швейцарских физиков Дж. Беднорца и К. Мюллера¹², в которой была обнаружена сверхпроводимость керамики La—Ba—Cu—O с температурой начала перехода в сверхпроводящее состояние $T_{c0} = 35$ К. В начале 1987 г. группы сотрудников лаборатории «Bell» (США)¹⁰ и университета Токио (Япония)¹³ нашли сверхпроводимость керамики La—Sr—Cu—O с $T_{c0} = 40$ К. Резкость перехода в сверхпроводящее состояние у образцов¹⁰ составляла $\Delta T = 1,4$ К. В той же работе¹³ (а также в¹⁴) обнаружена сверхпроводимость керамики La—Ca—Cu—O с $T_{c0} = 25$ К. Таким образом, кончился длительный период «водородных» сверхпроводников, наступило время «неоновой» сверхпроводимости.

В работах^{10,15,16} были приготовлены однофазные образцы вышеуказанных керамик и сделано заключение, что сверхпроводимость связана с перовскитоподобной слоистой фазой типа K_2NiF_4 .

Такие же результаты по лантан-стронциевой и лантан-бариевой керамикам были получены в феврале — начале марта 1987 г. сотрудниками Института физических проблем АН СССР, Московского инженерно-физического института, Института физики металлов УО АН СССР, Физического института им. П. Н. Лебедева АН СССР, Института физики твердого тела АН СССР, Московского государственного университета, Института кристаллографии АН СССР, Института атомной энергии им. И. В. Курчатова и др.

Ученые Института физики Китайской академии наук в феврале 1987 г. сообщили о достижении значений $T_{c0} = 48,6$ К в керамике La—Sr—Cu—O и $T_{c0} = 46,3$ К в La—Ba—Cu—O , одних из наиболее высоких в тот период при обычном давлении¹⁷. В работе¹⁵ было сообщено о $T_{c0} \sim 56\text{—}70$ К на одном из образцов La—Ba—Cu—O , который разрушился и не мог быть воспроизведен; в работе¹⁰ на образце керамики La—Sr—Cu—O , содержащей 0,075 ат. % Sr , был получен растянутый переход с $T_{c0} = 52$ К.

Здесь необходимо упомянуть работу японских физиков из университета Кагошима¹⁸, в которой сообщалось о сверхпроводимости пленок Nb—Ge—Al—O , содержащих до 20 % кислорода и имевших T_{c0} до 44,5 К. Хотя

работа¹⁸, опубликованная раньше¹², и привлекла внимание, однако не вызвала особого энтузиазма, так как была непонятна причина диффузии значительного количества Al из подложки Al_2O_3 в пленку (более 30 ат.%) при умеренных температурах 700–850 °С. Однако если допустить ту или иную возможность попадания Al в пленку, то нужно признать, что авторы первые обратили внимание на возможность достижения столь высоких критических температур T_c в образцах с высоким содержанием кислорода.

Следующим шагом было открытие керамики $Y-Ba-Cu-O$ с $T_{c0} = 93$ К¹⁹. На образцах этой керамики другого состава в ФИАНе была достигнута $T_{c0} = 102$ К (начало плавного уменьшения сопротивления было при 115 К)²⁰. Последние результаты, состав и технология изготовления керамики были доложены на Общемосковском семинаре В. Л. Гинзбурга 8 марта 1987 г. керамика на основе Y полностью переходила в сверхпроводящее состояние в жидком азоте. Таким образом, «неоновый» период сверхпроводимости удивительно быстро сменился «азотным» периодом.

Вскоре^{20–22} были получены и другие керамики с температурой полной сверхпроводимости T_{ce} , превышающей температуру кипения азота. Среди них керамика $Lu-Ba-Cu-O$ с $T_{c0} = 81–85$ К и очень резким переходом $\Delta T = 1,7$ К.

По-видимому, новый этап «комнатной» сверхпроводимости начался с сообщений о переходах, наблюдаемых по падению сопротивления, которые возникают при $T_{c0} = 230–250$ К и даже комнатной температуре. Такие сообщения появились в периодической печати США и Японии. В²³ сообщается о наблюдении чрезвычайно нестабильных сигналов, указывающих на наличие сверхпроводимости при обычных давлениях вплоть до $T = 240$ К в многофазных образцах, которые не содержали фазы типа K_2NiF_4 или типа перовскита ABO_3 в качестве главной фазы.

3. МЕТОДИКИ ПОЛУЧЕНИЯ

В настоящее время имеется уже более 10 различных методик получения сверхпроводящих керамик. Все они грубо могут быть разбиты на две части: соосаждение из растворов и спекание порошков (хотя в методе соосаждения также применяется спекание).

1. Соосаждение из растворов. В работе¹¹ смесь растворов соответствующих азотнокислых солей обрабатывали раствором NaOH, Осадок промывали водой для удаления Na. Высушенный осадок перетирали и нагревали до 550–600 °С (2 ч), снова перетирали, прессовали в таблетки (давление порядка 3 кбар) и прокаливали при 900–1000 °С на воздухе в течение 60 ч с двукратным повторением перетирания и прессования. Ими же применялся и вариант с упариванием досуха исходной смеси титрованных растворов нитратов. В¹² для получения лантан-бариевой керамики осаждение из водных растворов нитратов соответствующих металлов проводилось добавкой щавелевой кислоты. Смесь оксалатов нагревалась до 900 °С (5 ч), после чего прессовалась (4 кбар) и вновь нагревалась до 900 °С для спекания (методика²⁴). Для спекания лантан-бариевой керамики в этом методе применялись и более высокие T (1100 °С, 12 ч на воздухе)²⁵. В работе²⁶ смесь растворов соответствующих солей уксусной кислоты обрабатывалась щавелевой кислотой. Спекание проводилось в атмосфере $Ag + O_2$ при $T = 900$ °С. Осаждение из смеси растворов нитратов проводилось также с помощью карбоната натрия²⁷. Смесь карбонатов La, Cu и Ba (или Sr) сушилась (140 °С, 8 ч), прокаливалась (825 °С, 2 ч), прессовалась и спекалась на воздухе при 1100 °С (4 ч). Иногда в этом методе применялся дополнительный отжиг в кислороде (200 °С, 12 ч)²⁸.

2. С п е к а н и е п о р о ш к о в. В¹¹ смесь порошков La_2O_3 , CuO и MCO_3 ($M=\text{Ca}$, Sr , Ba , Pb) спекалась для проведения твердофазных реакций на воздухе при $T = 1000 - 1100^\circ\text{C}$. В¹⁵ аналогичная смесь нагревалась в кислороде до 900°C (давление $2 \cdot 10^{-5}$ бар, 6 ч). Процесс повторялся после размельчения, затем смесь прессовалась и спекалась (925°C , 24 ч) при таком же давлении O_2 . В¹⁰ лантан-стронциевая керамика получалась из порошков $\text{La}(\text{OH})_3$, SrCO_3 и CuO нагревом при 1000°C в течение нескольких дней с промежуточными размельчениями. Окончательная смесь прессовалась и отжигалась при 1100°C на воздухе (6 ч). В этой же работе применялся и отжиг в потоке O_2 (900°C , 1 день) с лучшими результатами. Авторы²⁶ после нагрева смеси La_2O_3 , CuO и BaCO_3 на воздухе до 900°C спекали ее в атмосфере $\text{Ar} + \text{O}_2$ при той же T . В¹³ исходная смесь состояла из порошков $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3$, SrCO_3 и CuO . Спекание проводилось на воздухе (1000°C). В²⁹ для получения лантан-бариевой керамики применено спекание под давлением 300 кбар (1000°C , 3 ч). В работе³⁰ исходная смесь состояла из порошков La_2O_3 и солей Cu и Sr уксусной кислоты, причем отжиг (825°C , 2—3 ч) и спекание (1100°C , 12—24 ч) велись на воздухе. Описаны и варианты приведенных методик, когда менялись температура и время отжига, давление кислорода, использовалась закалка до комнатной температуры³¹ и т. д.

3. В работах отмечается влияние условий приготовления на свойства образцов. При прочих равных условиях отжиг в кислороде дает несколько более высокие значения T_c , меняет температурную зависимость сопротивления и величину удельного сопротивления ρ^{10} . Уже в первой работе¹² найдено, что низкие температуры отжига ($500-600^\circ\text{C}$) дают низкие значения T_c для лантан-бариевой керамики, обнаружены оптимальная температура ($\sim 950^\circ\text{C}$) и время отжига. Оптимальные условия зависят от исходных продуктов и методики приготовления образцов.

4. ЭЛЕМЕНТНЫЙ И ФАЗОВЫЙ СОСТАВ

Основной фазой сверхпроводящих лантановых керамик является фаза $(\text{La}_{1-x}\text{M}_x)_2\text{CuO}_{4-\delta}$, где $M = \text{Ba}$, Sr , Ca . Найдено, что, например, для Ba образцы остаются сверхпроводящими^{16,32} в интервале $0,05 \leq x \leq 0,3$. Оптимальное значение $x \approx 0,1$. Для Sr и Ca этот интервал не менее $0,04 \leq x \leq 0,1$ ^{10,13}. Количество вакансий кислорода (величина $\delta \geq 0$) точно не известно.

Для иттриевой керамики получены образцы с высокими T_c при составах $(\text{Y}_{1-x}\text{Ba}_x)_2\text{CuO}_4$ ($0,1 \leq x \leq 0,4$) и даже $\text{Y}_{0,6}\text{Ba}_{0,4}\text{CuO}_3$ ^{19,20}.

После обнаружения сверхпроводимости новых материалов естественным вопросом был вопрос о том, какая фаза сверхпроводит. В первых работах образцы были многофазными и четкого ответа на этот вопрос получено не было. Для анализа фазового состава использовалась рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, рентгеновская порошковая дифрактометрия. В¹⁶ были приготовлены однофазные образцы керамики $(\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x)_2\text{CuO}_4$, показано, что их фаза соответствует фазе типа K_2NiF_4 и обнаружена корреляция между количеством этой фазы и объемной долей сверхпроводящей фазы, определявшейся по измерению диамагнитной восприимчивости.

Тетрагональная фаза $(\text{La}_{1-x}\text{M}_x)_2\text{CuO}_4$ типа K_2NiF_4 ($M = \text{Ba}$, Sr , Ca , Pb) обладает параметрами решетки $a_0 = 3,78 - 3,81 \text{ \AA}$, $c_0 = 13,19 - 13,28 \text{ \AA}$ и отношением $c_0/a_0 = 3,47 - 3,50$ ^{11,33}. Пространственная группа $I4/mmm$ ³⁴. Плоскости октаэдров CuO_6 , связанных углами, разделены слоями $(\text{La}, \text{M})\text{O}$, внутри которых атомы M окружены девятью атомами кислорода. Имеется два неэквивалентных положения атомов кислорода. Связи $\text{Cu}-\text{O}$ сильно искажены, так что у Cu имеется 4 ближайших соседа — атомы кислорода, расположенные в плоскости. Считается, что атомы M стабилизируют тетра-

гональную металлическую фазу. Из других фаз в многофазных образцах присутствуют окислы, фаза типа перовскита ABO_3 , не идентифицированные фазы. Рентгеновская дифрактограмма однофазного образца $(La, Ba)_2CuO_4$ приведена на рис. 1.

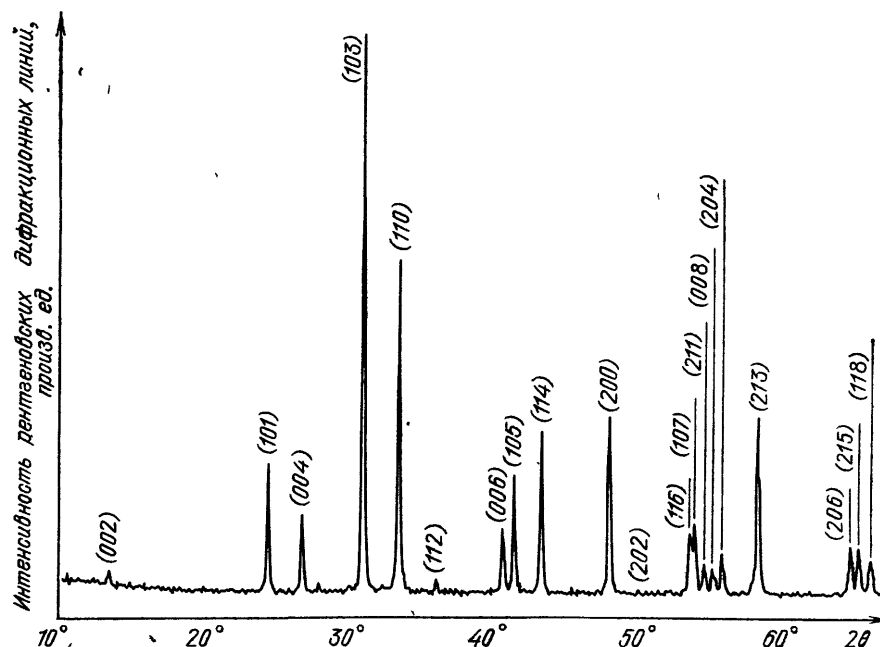


Рис. 1. Дифрактограмма однофазного образца $(La, Ba)_2CuO_4$ с фазой типа K_2NiF_4 из работы¹⁶

Образцы иттрий-бариевой керамики неоднородны¹⁹. Даже в образцах с рекордными параметрами наблюдалось четыре фазы²³. Высказываются предположения, что сверхпроводимость при азотных температурах не обязательно связана с фазами типа K_2NiF_4 или ABO_3 , а является свойством неизвестной пока фазы или даже межфазных границ.

5. КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА, ПЛОТНОСТЬ

Образцы имеют поликристаллическую структуру. В официальных источниках пока нет указаний на создание монокристаллических образцов новых керамик. Известно, что сверхпроводящие монокристаллы и бикристаллы $BaPb_{1-x}Bi_xO_3$ были выращены³⁵. Возможно, монокристаллические образцы новых керамик правильнее было бы называть, как отметил Ю. А. Осипьян, высокотемпературными сверхпроводящими окислами.

Теоретическая плотность составляет для $(La_{1-x}M_x)_2CuO_4$ 6,4 — 7,2 г/см³ в зависимости от металла М и состава x ¹¹. В образцах, полученных соосаждением из растворов, достигается плотность 97—99 % от теоретической¹¹. Спеканием удается получить образцы, имеющие плотность до 80—85 % от теоретической^{27,36}.

Образцы, приготовленные по керамической технологии, имеют зернистую структуру, которая легко наблюдается на электронном микроскопе. Типичный размер гранул 1—10 мкм.

6. КРИТИЧЕСКИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ

В настоящее время опубликовано уже значительное число работ, в которых достигнуты высокие значения температуры начала (T_{c0}), конца ($T_{c\infty}$) и середины перехода (T_c) и ширины перехода в сверхпроводящее состояние

Таблица I

Значения критических температур

Керамика	T_{c0} , К	T_c , К	T_{ce} , К	ΔT , К	Литература
$(La_{0,925}Ca_{0,075})CuO_4$	25	19,5	18	3	13
$(La, Ba)_2CuO_4$	46,5	43	40	7	17
$(La_{1-x}Sr_x)_2CuO_4$	52	37,5	36	1,4	10
$x \approx 0,04 - 0,1$		45,5			17
$(Lu_{0,75}Ba_{0,25})_2CuO_4$	84	82,5	81	1,7	20
$[(Y_{0,8}Lu_{0,2})_{0,9}Ba_{0,1}]_2CuO_4$	86	82,5	79	4,5	20
$Ba_2Y_{0,75}Sr_{0,25}Cu_3O_x$	92	91	87	5	37
$(Y_{0,6}Ba_{0,4})_2CuO_4$	98	96	94	1,5	23
$(Y_{0,9}Ba_{0,1})_2CuO_4$	102	92	87	4	20
Неустойчивые фазы в керамиках на основе La и Y	240—250		170		20, 23

ΔT , найденной по наиболее резкой части. В табл. I приведены известные автору лучшие значения указанных характеристик, полученные по измерению сопротивления. Примеры переходов двух образцов $(Y_{0,6}Ba_{0,4})_2CuO_4$ из ²³ приведены на рис. 2.

Обнаружено сильное влияние давления P на величину T_c образцов $(La_{1-x}Ba_x)_2CuO_4$. В работах ^{15,38} найдено, что $dT_c/dP \approx 10^{-3}$ К/бар. Для

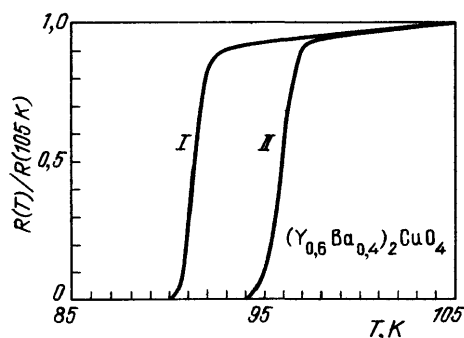


Рис. 2. Переходы в сверхпроводящее состояние двух образцов $(Y_{0,6}Ba_{0,4})_2CuO_4$ из ²³.

Величина сопротивления R при температуре T нормирована на сопротивление при $T = 105$ К

La—Ba—Cu—O под давлением достигнуты значения $T_{c0} = 57$ К и $T_{ce} = 40$ К. Необычно сильная зависимость T_c от давления связывается с возможной сверхпроводимостью межфазных границ или другим их влиянием на свойства системы ¹⁹. Влияние давления на T_c керамики $(Y, Ba)_2CuO_4$ оказывается намного слабее. В ³⁹ найдено, что $P = 20$ кбар повышает величину T_{c0} для этого материала всего на 1—1,5 К. Величина T_c при этом повышается незначительно, а T_{ce} даже падает. Высказывается предположение ³⁹, что слабая зависимость T_c от внешнего давления связана с существованием сильного внутреннего («химического») давления из-за малого радиуса атомов иттрия.

7. ЭФФЕКТ МЕЙССНЕРА И ЗАВИСИМОСТЬ ВОСПРИИМЧИВОСТИ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ

Решающим аргументом в пользу сверхпроводимости новых материалов было наблюдение их диамагнетизма при уменьшении температуры ниже T_c ^{15,26,32}. На рис. 3 приведена температурная зависимость магнитной восприимчивости χ от T для $(Y_{0,6}Ba_{0,4})_2CuO_4$ из работы ²³. Переход по χ начи-

нается вблизи T_c , найденного по R , и, как правило, значительно более растянут, чем резистивный. Это может свидетельствовать о малости количества высокотемпературной фазы или большой глубине проникновения поля.

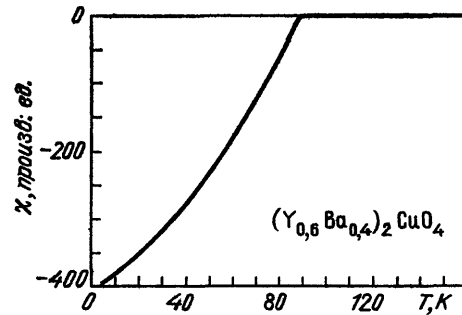


Рис. 3. Температурная зависимость магнитной восприимчивости χ для $(Y_{0.6}Ba_{0.4})_2CuO_4$ из ²³

Аналогичные кривые получены практически для всех исследованных образцов различных керамик.

Величина диамагнитной восприимчивости χ при низких температурах достигает 60—80 % от идеального значения $\chi_{ид} = -1/4\pi$ для $(La_{1-x}M_x)_2 \times CuO_4$ ^{10,40} и 25—38 % для $(Y, Ba)_2CuO_4$ ²³.

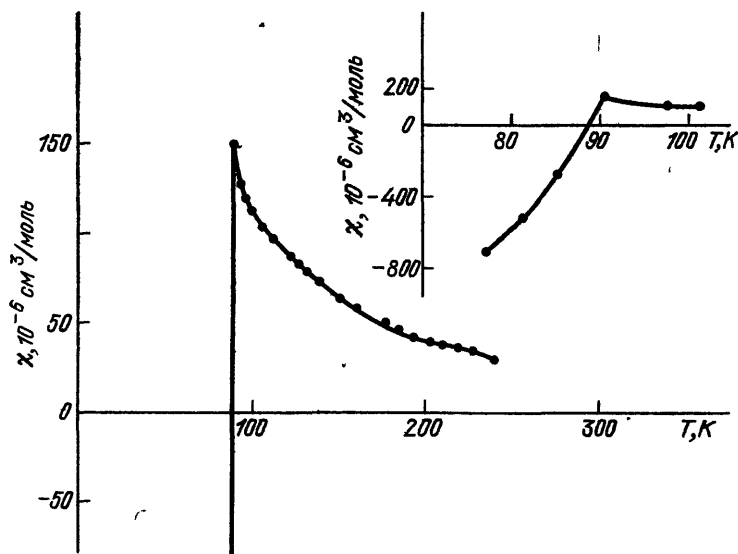


Рис. 4. Температурная зависимость χ из ²⁰.

На вставке $\chi(T)$ вблизи начала перехода

Интересная зависимость $\chi(T)$ в парамагнитной фазе $(Y_{0.9}Ba_{0.1})_2CuO_4$ наблюдалась в работе ²⁰ (рис. 4). Рост χ от комнатной температуры до начала перехода в диамагнитное состояние происходил более чем в 5 раз.

8. ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ СОПРОТИВЛЕНИЯ

Величина удельного сопротивления ρ в керамиках $(La_{1-x}M_x)_2CuO_4$ при комнатной температуре $T_{комн}$ составляет $(0,5—8) \cdot 10^{-3}$ Ом·см, что на 2 порядка превышает величину ρ даже Nb_3Ge . В иттрий-бариевой керамике при $T_{комн}$ $\rho \approx (0,5—1) \cdot 10^{-1}$ Ом·см. Величина ρ , измеренная на СВЧ, оказывается в несколько раз меньше, чем на постоянном токе.

В температурной зависимости сопротивления R наблюдается как полупроводниковый, так и металлический ход. При этом характер зависимости

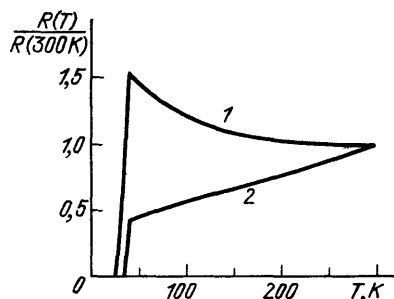


Рис. 5. Температурная зависимость $R(T)$ для $(\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1})_2\text{CuO}_4$ из¹⁰. Кривая 1 — образец, отожженный в воздухе, 2 — образец, отожженный в кислороде. $R(300\text{ K})$ — сопротивление при 300 K

$R(T)$ может быть прямо связан с методикой получения образцов¹⁰ (рис. 5). Как правило, металлический ход $R(T)$ указывает на более высокое качество образцов данного состава и соответствует более высоким T_c .

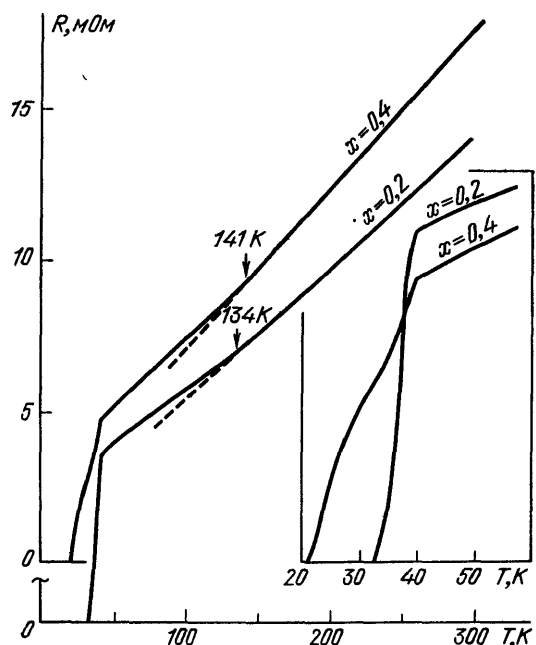


Рис. 6. Температурная зависимость сопротивления для двух образцов $(\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x)_2\text{CuO}_4$. На вставке показаны кривые в районе перехода

Линейный ход $R(T)$ наблюдается, начиная от комнатной температуры вплоть до T_{c0} . Отношение сопротивлений $R(300\text{ K})/R(40\text{ K})$ для $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)_2\text{CuO}_4$ равно 2—4.

На зависимости $R(T)$ образцов $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)_2\text{CuO}_4$ обнаружен излом при $T = 120\text{—}140\text{ K}$. Величина dR/dT меняется при этом на 20 % (рис. 6).

9. КРИТИЧЕСКИЕ МАГНИТНЫЕ ПОЛЯ

Начиная с работы¹⁵ в новых материалах наблюдаются не совсем обычные зависимости верхнего критического магнитного поля H_{c2} от T . Хотя в ряде работ^{28,41} отмечена линейная зависимость $H_{c2}(T)$ вблизи T_c , однако чаще наблюдается картина, показанная для лантановых керамик на рис. 7²⁷.

Видно, что для обеих керамик величина $d^2H_{c2}/dT^2 > 0$, что резко отличает экспериментальную зависимость $H_{c2}(T)$ от предсказываемой на основе теории БКШ. Такие аномалии наблюдались ранее для сверхпроводящих стекол, в случае слоистых сверхпроводящих систем, при перколяционной сверхпроводимости. Ряд моделей (например, модель биполярной сверхпроводимости⁴²⁾ предсказывает именно такую зависимость $H_{c2}(T)$.

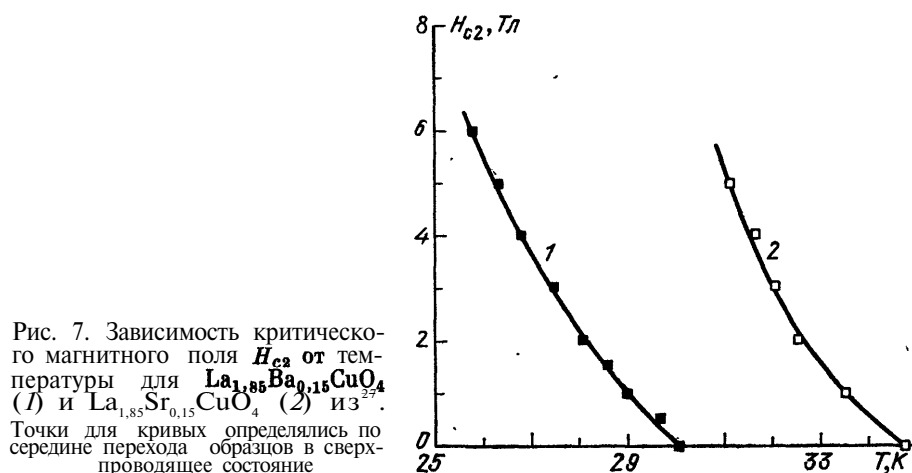


Рис. 7. Зависимость критического магнитного поля H_{c2} от температуры для $\text{La}_{1.85}\text{Ba}_{0.15}\text{CuO}_4$ (1) и $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$ (2) из²⁷. Точки для кривых определялись по середине перехода образцов в сверхпроводящее состояние

Наблюдается также (это было уже видно на кривых работы¹⁵⁾ раздвоение или неоднородное расширение перехода в магнитном поле: нижняя часть перехода смещается в область меньших температур, в то время как верхняя меняется слабо. Такие зависимости наблюдались как на лантановых, так и на иттриевой¹⁹⁾ керамиках. Неоднородное уширение перехода в магнитном поле, аналогичное указанным выше, предсказывается моделью⁴³⁾. По-видимому, в неоднородных образцах, где имеются две сверхпроводящие фазы с различными характеристиками, также может наблюдаться такая картина, если высокотемпературная фаза не полностью шунтирует низкотемпературную при измерениях сопротивления.

Величина dH_{c2}/dT вблизи T_c достигает 1,78 Тл/К в $(\text{La}, \text{Ba})_2\text{CuO}_4$ ²⁷⁾, 2,1 Тл/К в $(\text{La}, \text{Sr})_2\text{CuO}_4$ ³⁶⁾ и 3 Тл/К в $(\text{Y}, \text{Ba})_2\text{CuO}_4$ ^{19,23)}. Грубая оценка по формуле $H_{c2}(0) = 0,69 T_c (dH_{c2}/dT)$ («грязный» предел), которая дает, по-видимому, заниженные результаты, показывает, что в $(\text{La}, \text{Ba})_2\text{CuO}_4$ $H_{c2}(0) \approx 3,6 \cdot 10^5$ Э²⁷⁾, в $(\text{La}, \text{Sr})_2\text{CuO}_4$ $H_{c2}(0) \approx 5,3 \cdot 10^5$ Э³⁶⁾ и в $\text{Y}-\text{Ba}-\text{Cu}-\text{O}$ $H_{c2}(0) \approx 1,9 \cdot 10^6$ Э²³⁾. Реально наблюдалось²³⁾ нулевое сопротивление образца иттриевой керамики при 70 К в поле 5,7 Тл. Малость количества сверхпроводящей фазы и большая глубина проникновения поля могут также давать вклад в наблюдаемые значения критических полей.

Значение термодинамического критического магнитного поля H_c , найденное в^{10,86)} для $(\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1})_2\text{CuO}_4$, равно 4—4,5 кЭ, что в 4—5 раз больше, чем в $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$.

Нижнее критическое магнитное поле H_{c1} в $(\text{La}, \text{Sr})_2\text{CuO}_4$ в разных работах оценивалось от 80—100 Э ($T = 10$ К)¹⁰⁾ до 600 Э ($T = 4,2$ К)³⁰⁾, величина $dH_{c1}/dT = 7,9 \pm 2$ Э/К³⁶⁾.

10. КРИТИЧЕСКИЙ ТОК

Практически во всех первых работах наблюдалось, что небольшой ток плотностью 1 — 10 А/см² заметно понижал T_c . Экстраполяция к нулю температур давала значения, не превышающие нескольких десятков ампер на квадратный сантиметр. Однако наличие целого ряда дефектов образцов — низкой плотности (пористости), высокого сопротивления образца и контак-

тов — могло свидетельствовать, что измеряется не истинная плотность критического тока j_c сверхпроводящей фазы. На измеряемое значение j_c могли оказывать влияние явления, так или иначе связанные с нагревом.

В работе ³⁶ для образцов $(\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1})_2\text{CuO}_4$, приготовленных в кислороде и имевших плотность приблизительно 85 % от идеальной, получены значения $j_c = 6 \cdot 10^3 \text{ А/см}^2$ при $T = 4,2 \text{ К}$ в нулевом магнитном поле H . Зависимость j_c от H при этой T в полях 10 — 60 кЭ была очень слабой и в поле $H = 60 \text{ кЭ}$ $j_c = 2 \cdot 10^3 \text{ А/см}^2$. При $T \approx 20 \text{ К}$ в нулевом поле $j_c = 4 \cdot 10^2 \text{ А/см}^2$. Хотя эти значения j_c и не идут пока в сравнение с величинами критических материалов AlS , но они уже обнадеживают. Ведь и образцы ³⁶ еще далеки от идеальных, а кроме того, пока не проводилось оптимизации условий приготовления для увеличения именно плотности критического тока. Наличие высоких j_c в $(\text{La}, \text{Sr})_2\text{CuO}_4$ — довод за объемную сверхпроводимость. Оценка плотности тока распаривания, сделанная в ³⁶ для $(\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1})_2\text{CuO}_4$, дала значение $1,4 \cdot 10^6 \text{ А/см}^2$, что указывает на возможный предел j_c .

II. ЭНЕРГЕТИЧЕСКАЯ ЩЕЛЬ

Наличие энергетической щели, ее величина и температурная зависимость являются важными данными для установления механизма сверхпроводимости новых материалов. В настоящее время известны несколько работ, в которых величина энергетической щели Δ получена по отражению и пропусканию в инфракрасной области спектра, получены также первые туннельные данные.

1) Эксперименты с $(\text{La}, \text{Sr})_2\text{CuO}_4$ и $(\text{La}, \text{Ba})_2\text{CuO}_4$ по ИК отражению выполнены в работах ^{30,44}. В ³⁰ измерялось отражение излучения от образца $\text{La}_{1,83}\text{Sr}_{0,17}\text{CuO}_4$ при нормальном падении в интервале частот $\nu = 10\text{—}110 \text{ см}^{-1}$ (длина волны излучения 0,1 — 1 мм). Наблюдался рост отношения коэффициентов отражения при $T = 2 \text{ К}$ (сверхпроводящее состояние) и $T = 80 \text{ К}$ (нормальное состояние), начинавшийся при $\nu \approx 100 \text{ см}^{-1}$. Указанное отношение достигало максимального значения (1,2 %) при $\nu \approx 60 \text{ см}^{-1}$. Величина Δ , найденная в этой работе (использована теория ⁴⁵), равна $5 \pm \pm 0,5 \text{ мэВ}$. Отношение $2\Delta/kT_c = 3,2 \pm 0,3$ (k — постоянная Больцмана). В качестве контрольного эксперимента проводилось измерение отражения Pb.

В работе ⁴⁴ измерено отражение керамик La—Sr—Cu—O и La—Ba—Cu—O в интервале $\nu = 10\text{—}150 \text{ см}^{-1}$. Величина энергетической щели оценивалась из разности поглощательных способностей образца в нормальном (при $T > T_c$) и сверхпроводящем ($T = 4,2 \text{ К}$) состояниях, полученной на основании экспериментальных данных. Максимальные значения величин 2Δ , полученные в работе, составляют для La—Ba—Cu—O $2\Delta = 38 \text{ см}^{-1} = 4,7 \text{ мэВ}$ ($2\Delta/kT_c = 1,95$), для La—Sr—Cu—O $2\Delta = 67 \text{ см}^{-1} = 8,3 \text{ мэВ}$ ($2\Delta/kT_c = 2,7$). Найденные щели заметно ниже значений теории БКШ. Причина низких значений Δ , возможно, связана с неоднородностью образцов и влиянием эффекта близости.

2) В работе ⁴⁰ величина Δ определена по измерениям ИК пропускания образцов $\text{La}_{1,8}\text{Sr}_{0,2}\text{CuO}_4$. Измерения выполнены на порошковых образцах при нормальном падении излучения в интервале $\nu = 20\text{—}160 \text{ см}^{-1}$ ($\lambda = 60\text{—}500 \text{ мкм}$). На рис. 8 показаны частотные зависимости приведенной разности пропусканий $\Delta T_{\text{SN}} = (T_{\text{S}} - T_{\text{N}})/T_{\text{N}}$ при разных температурах (T_{S} и T_{N} соответственно, пропускание образца в сверхпроводящем при температуре $T < T_c$ и нормальном при $T = 50 \text{ К}$ состоянии). На вставке приведена зависимость величины ΔT_{SN} (при $\nu = 86 \text{ см}^{-1}$) от температуры.

Используя для расчета энергетической щели модель ^{46,47} авторы ⁴⁰ получили для $T = 10 \text{ К}$ $2\Delta = 50 \text{ см}^{-1}$ и $2\Delta/kT_c = 2,5$ ($T_c = 30 \text{ К}$). Считая, что

в их образце имеются составы с непрерывным набором энергетических щелей, и взяв за T_c температуру 20 К, соответствующую середине изменения ΔT_{SN} (вставка на рис. 8), авторы⁴⁰ получили $2\Delta/kT_c = 3,6$. В этой же

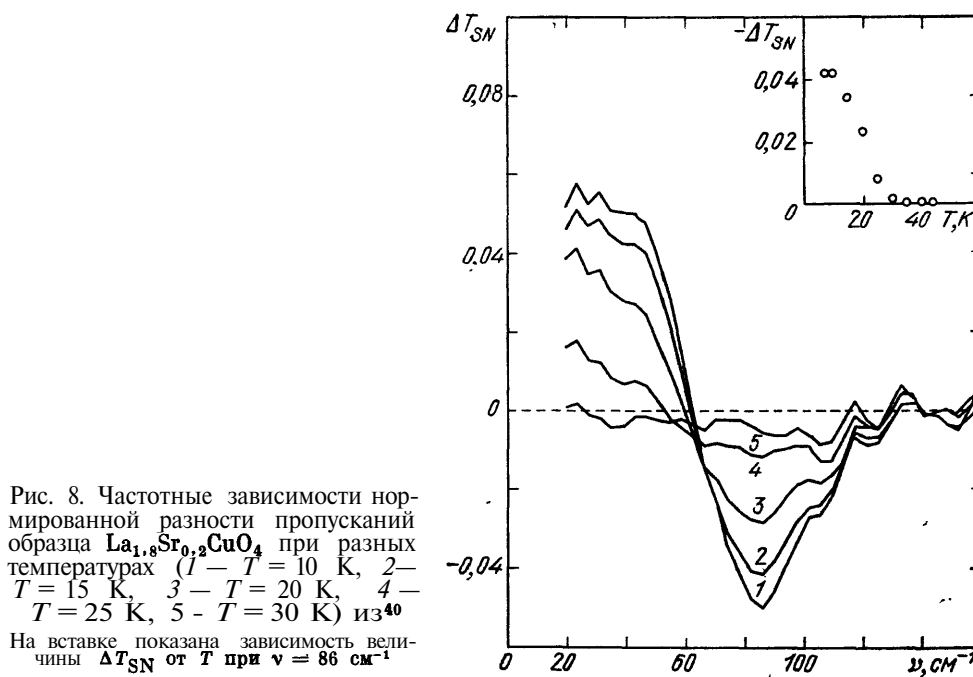


Рис. 8. Частотные зависимости нормированной разности пропусканий образца $\text{La}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CuO}_4$ при разных температурах (1 — $T = 10$ К, 2 — $T = 15$ К, 3 — $T = 20$ К, 4 — $T = 25$ К, 5 — $T = 30$ К) из⁴⁰

На вставке показана зависимость величины ΔT_{SN} от T при $\nu = 86 \text{ см}^{-1}$

работе показано, что щель, найденная по пропусканию, заметно уменьшается в магнитном поле 10 Тл.

3) В работе²¹ проведены предварительные туннельные исследования иттриевой и лутециевой керамик. Наблюдался целый ряд особенностей на вольт-амперных характеристиках, которые исчезали при $T = T_c$. Наличие критического тока для контакта двух керамических образцов наблюдалось до температуры, превышающей температуру кипения азота. Небольшое (10^2 Э) магнитное поле меняло величину критического тока указанной слабой сверхпроводящей связи.

12. ТЕПЛОЕМКОСТЬ И НЕУПРУГОЕ РАССЕЯНИЕ НЕЙТРОНОВ

Измерения температурной зависимости теплоемкости образцов $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ выполнены в работах^{48,49}. В образцах с недостаточно резким переходом с точностью 1—2 % не обнаружено скачка теплоемкости ΔC при $T = T_c$. Для образцов с $x = 0,17$ было найдено $\Delta C/T_c \sim 1$ мДж/(грамм-атом·К²), что составляет ~1,5 % от полной теплоемкости. Показано также, что фоновые теплоемкости образцов с $T_c = 37$ и 29 К практически совпадают, что говорит об идентичности их фоновых спектров. Магнитное поле 8 Тл смещало скачок теплоемкости в область более низких температур примерно на 4 К. Оценка температуры Дебая дает значение $\theta \approx 360$ К.

В²² обнаружено довольно резкое изменение теплоемкости в области T_c для иттрий-бариевой керамики. На температурной зависимости теплоемкости наблюдалась аномалия (изменение наклона) в области $T \approx 200$ К. По-видимому, эта аномалия связана с изменением колебательного спектра образца и увеличением дебаевской температуры.

Измерения неупругого рассеяния холодных нейтронов для $\text{La}_{1.83}\text{Sr}_{0.17}\text{CuO}_4$ в ⁴⁹ показали наличие особенностей при энергиях 13; 25; 40 и 56 мэВ. Граничная частота спектра колебаний превышает 60 мэВ.

13. ЛИНЕЙНОЕ РАСШИРЕНИЕ

В образце $\text{Y}_{1.8}\text{Ba}_{0.2}\text{CuO}_4$ измерены ²⁰ температурные зависимости коэффициента линейного расширения α и удлинения образца ΔL под нагрузкой

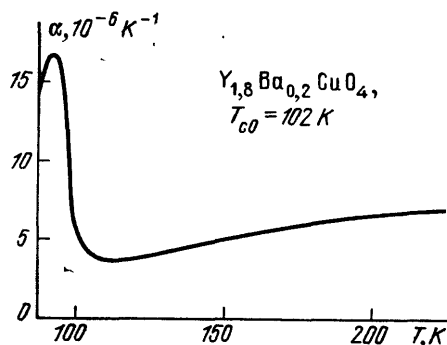


Рис. 9. Температурная зависимость коэффициента линейного расширения α для $\text{Y}_{1.8}\text{Ba}_{0.2}\text{CuO}_4$

0,02 Н. Эти зависимости показаны на рис. 9 и 10. В окрестности температуры перехода наблюдаются резкие изменения ΔL и α , которые коррелируют с аномальным поведением восприимчивости в этой области. В небольшом

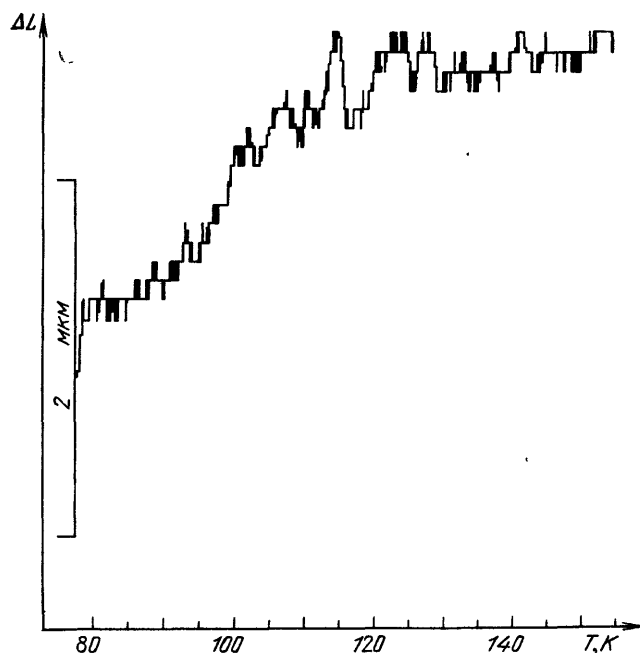


Рис. 10. Температурная зависимость удлинения образца $\text{Y}_{1.8}\text{Ba}_{0.2}\text{CuO}_4$ под нагрузкой 0,02 Н (масштаб — 2 мкм)

температурном интервале величина α меняется более чем в 5 раз. Особенности в поведении $\alpha(T)$ и $\Delta L(T)$ наблюдаются также при $T \approx 210$ К, где четкий излом виден на зависимости $\chi^{-1}(T)$:

14. ЭФФЕКТ ХОЛЛА И ТЕРМО-Э.Д.С.

Положительный знак термо-э. д. с. керамики La_2CuO_4 наблюдался еще в работе ¹¹. В ⁴⁹ найдены положительные коэффициент Холла и термо-э.д.с. для $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$, что дало авторам основание считать дырки преобладаю-

шим типом носителей тока. Концентрация дырок оценивается в пределах $10^{21} - 10^{22} \text{ см}^{-3}$. В литературе отмечалась корреляция сверхпроводимости с положительным значением коэффициента Холла^{50,51}.

15. ЭЛЕКТРОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ И ХАРАКТЕРИСТИКИ СВЕРХПРОВОДЯЩЕГО СОСТОЯНИЯ

В данном разделе приведен ряд электронных характеристик — длина свободного пробега l , концентрация электронов проводимости (носителей тока) N , скорость электронов на поверхности Ферми v_F , перенормированный коэффициент электронной части теплоемкости $\gamma^* = (2\pi^2/3) k^2 N^* (0)$ ($N^* (0)$ — плотность электронных состояний на уровне Ферми) — и характеристик сверхпроводящего состояния — длина когерентности ξ_{GL} , глубина проникновения $\lambda(0)_{GL}$ и параметр κ Гинзбурга — Ландау, длина когерентности БКШ ξ_0 , — полученных для $(La_{1-x}Sr_x)_2CuO_4$ в работах^{28,36} и для однофазного образца $YBa_2Cu_3O_{9-\delta}$ в работе³² на основании измерений T_c , H_{c2} и H_{c1} , восприимчивости и сопротивления. Данные²⁸ относятся к образцу с $x = 0,075$, данные³⁶ — к $x = 0,1$. Величина дефицита кислорода δ в⁵² найдена равной $2,1 \pm 0,05$. Указанные выше характеристики приведены в табл. II. Там же для сравнения даны аналогичные характеристики для

Таблица II

Характеристики $(La_{1-x}Sr_x)_2CuO_4$ и $YBa_2Cu_3O_{9-\delta}$

Характеристика	$(La_{1-x}Sr_x)_2CuO_4$		$YBa_2Cu_3O_{9-\delta}$	$BaPb_{1-x}Bi_xO_3$	Nb_3Ge
	$x=0,075$	$x=0,1$			
T_{c0} , К	41	39,5	93	—	23,4
T_c , К	33,4	36,5	92,5	10,7—12	22,1
$\rho(T_c)$, мОм·см	0,403	0,55	0,2—0,25	0,54—1,1	0,045
$\rho(300 \text{ K})/\rho(T_c)$	4,3	3,1—4,1	3,6	1	2,2
j_c , А/см ²	—	$6 \cdot 10^3$	$> 1,1 \cdot 10^3$	$10^4 - 2 \cdot 10^5$	$6 \cdot 10^6$
$V_{u.c.}$, Å ³	190,1	($T=4,2 \text{ K}$)	($T=77 \text{ K}$)	316,3 ($x=0,216$)	136 ($T=14 \text{ K}$)
$H_{c2}(0)$, Тл	36	53	94—190*	~ 6	33
$-\frac{dH_{c2}}{dT} _{T_c}$, Тл/К	1,51	2,1	1,5—3,0*	0,5—0,7	2,2
H_{c1} , Э	600** ($T=4,2 \text{ K}$)	80—100*** ($T=10 \text{ K}$)	500 ($T=20 \text{ K}$)	—	—
$-\frac{dH_{c1}}{dT}$, Э/К	—	$7,9 \pm 2$	7	—	—
$H_c(0)$, кЭ	—	$4,5 \pm 0,3$	10 ± 2	—	4,4
l , Å	$\geq 17,2$ ($T=T_c$) $\geq 4,0$ ($T=300 \text{ K}$)	—	—	15 ($x=0,2$)	32
N , 10^{21} см^{-3}	~ 5	1	—	2,0—3,2	6,5
v_F , 10^7 см/с	0,83—1,24	—	—	3,2	0,92
γ^* , $\frac{\text{мДж}}{\text{моль} \cdot \text{K}^2}$	7,3—4,9	2,7	3—5	1,5—1,6	30
ξ_{GL} , Å	30—50	21	~ 22	60—79 ($x=0,25$)	26
ξ_0 , Å	34—51	—	—	—	57
$\lambda(0)_{GL}$, Å	—	2500	~ 1000	—	890
κ	—	120	~ 45	—	34

*) Данные из работы²³.

**) Данные из работы³⁰.

***) Данные из работы¹⁰.

Nb_3Ge из⁵³ и керамики $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ с $x = 0,2-0,25$ из работ⁵⁴⁻⁵⁷. В начале таблицы даны параметры образцов (T_c , T_{c0} , удельное сопротивление $\rho(T_c)$ при $T \geq T_c$, отношение сопротивлений при $T = 300 \text{ K}$ $\rho(300)$ и $\rho(T_c)$, $H_{c2}(0)$, dH_{c2}/dT вблизи T_c , H_{c1} , dH_{c1}/dT , $H_c(0)$, объем единичной ячейки $V_{\text{и.с.}}$, плотность критического тока для $H = 0$ j_c), для которых определялись указанные выше электронные характеристики. Для образца $\text{La}_{1,85}\text{Sr}_{0,15}\text{CuO}_4$ при наличии двух чисел в таблице первая относится к «чистому», вторая — к «грязному» пределу (авторы оценивают свой образец удовлетворяющим условиям «грязного» предела). Для Nb_3Ge использованы формулы, учитывающие степень «чистоты» образца, для остальных образцов — «грязный» предел. В⁵² величина γ^* приводится в единицах $\text{мДж/К}^2 \cdot \text{моль Cu}$). Необходимо отметить, что существует некоторый разброс данных, полученных в разных работах.

При оценках электронной плотности состояний на уровне Ферми $N^*(0)$, использующих значение удельного электросопротивления ρ , нужно учитывать, что из-за неоднородности образца величина ρ может быть сильно завышена. (Поэтому некоторые оценки дают значение $\gamma \sim N^*(0)$ в 10 раз меньше, чем приведенное в табл. II.) Известно, что в гранулярных образцах Ba-Pb-Bi-O истинное ρ гранул может быть в 10 раз меньше удельного сопротивления образца.

Величина γ^* , т. е. $N^*(0)$, в $(\text{La, Sr})_2\text{CuO}_4$ в 2—3 раза больше, чем в керамике Ba-Pb-Bi-O (с $T_c = 10-13 \text{ K}$). Поэтому, допуская в первой несколько большую величину электрон-фононного взаимодействия, чем во второй, можно на основе теории БКШ объяснить $T_c = 40 \text{ K}$.

В³⁶ делается оценка N при условии, что все вакансии кислорода заполнены. Авторы³⁶ нашли в этом случае $N = 2,1 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$. При наличии вакансий O_2 величина N падает. Найдено, что отжиг образцов в кислороде действительно повышает N и T_c . Данные по N , полученные из эффекта Холла, оказываются в широком диапазоне ($10^{21} - 5 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$ для лантан-стронциевой керамики). По-видимому, для точного определения N нужны оптические измерения.

16. ОБСУЖДЕНИЕ

1) В связи с новыми открытиями теоретиками обсуждаются различные модели, которые могли бы объяснить наблюдаемые высокие критические температуры, а также описать другие факты. Анализ проблемы проводится в работе В. Л. Гинзбурга и Д. А. Киржница⁵⁸. Здесь хотелось бы сделать только несколько замечаний.

Существует целый диапазон точек зрения, объясняющих сверхпроводимость новых материалов как на основе обычного фононного механизма, так и различных вариантов нефононного механизма. Для экспериментаторов крайне важно, что некоторые модели не просто объясняют сверхпроводимость таких керамик, но предсказывают конкретные зависимости для определенных параметров.

2) В ряде работ^{28,59-60} получены оценки, которые показывают, что в лантановых керамиках с $T_c = 30 - 40 \text{ K}$ может осуществляться обычный фононный механизм сверхпроводимости.

В⁵⁹ высокие значения T_c связываются с существованием «мягкой» фононной моды в тетрагональной структуре керамик. На возможность такой моды указывает наличие структурного перехода в орторомбическую фазу в La_2CuO_4 при $T = 250-260^\circ \text{C}$ ¹¹. Наблюдается также³² структурный переход при увеличении концентрации бария в керамике $(\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x)_2\text{CuO}_4$. Сильное взаимодействие электронов с такой «мягкой» модой при разумном росте плотности электронных состояний $N^*(0)$, согласно⁵⁹, может объяснить величины T_c , наблюдаемые в лантановых керамиках, с помощью обычного электрон-фононного механизма сверхпроводимости. Возможную роль

«мягких» фононных мод для повышения T_c новых керамик отмечают также авторы работы⁶¹. Аналогичный вывод делают авторы работы²⁵ при расчете двумерной зоны проводимости, связанной с существованием проводящих слоев CuO_6 в $(\text{La}, \text{Ba})_2\text{CuO}_4$. Они отмечают также увеличение плотности электронных состояний на уровне Ферми из-за сингулярности Ван-Хова, которое следует из 2D-модели.

Однако авторы³⁰ отмечают, что взаимодействие электронов лишь с низкочастотными фононами недостаточно для объяснения наблюдаемых значений Δ и T_c . По их мнению, благоприятствует достижению высоких T_c малость концентрации свободных электронов, доступных для экранировки электрон-фононного взаимодействия.

В^{10,28} свойства лантан-стронциевой керамики сравниваются со свойствами Ba-Pb-Bi-O . Учитывая, что плотность электронных состояний на уровне Ферми в первой в 3—5 раз более высокая, чем во второй, делается вывод о возможности достижения $T_c \sim 40$ К даже при неизменной величине электрон-фононного взаимодействия. В⁶¹ также обращается внимание на сходство свойств керамики $\text{La}_{2-x}\text{BaCuO}_4$ со свойствами вольфрамовых бронз A_xWO_3 и $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$.

В работе⁶⁰ высокие T_c объясняются наличием высокочастотных мод колебаний в октаэдрах CuO_6 и сильной связью электронов с этими модами. Оценки для средней энергии таких мод в $\text{La}_{1,8}\text{Sr}_{0,2}\text{CuO}_4$ дают величину $\hbar\omega_0 = 0,1$ эВ. При этом величина $\gamma^* \approx 3-4$ мДж/К²·моль, зонная плотность электронных состояний $N(0) \approx 0,4$ сост/эВ·ат и константа электрон-фононного взаимодействия $\lambda \approx 0,4 - 0,5$. Тогда на формуле Макмиллана получается $T_c = 13$ К. Для того чтобы иметь $T_c \approx 40$ К, нужна $\lambda = 0,7$, а для $T_c = 80$ К $\lambda = 1$. Учитывая грубость оценок, в⁶⁰ делается вывод, что именно взаимодействие электронов с высокочастотными модами (и большая ширина фононного спектра) ответственно за высокие T_c лантановых керамик.

Расчеты зонной структуры $(\text{La}_{1-x}\text{M}_x)_2\text{CuO}_4$, выполненные в⁶³, показали, что свойства этих материалов близки к свойствам $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$. Сильная связь электронов на уровне Ферми с «дышащей» модой колебаний атомов кислорода потенциально ведет к большим значениям константы электрон-фононного взаимодействия λ . Легкая масса и высокая частота колебаний атомов кислорода дают высокие значения T_c для этих материалов. Расчеты⁶² показывают существенную роль атомов М в керамике, предотвращающих пайерлсовскую перестройку системы.

Следует отметить, что наблюдавшиеся зависимости некоторых характеристик в лантановых керамиках (например, $H_{c2}(T)$) не укладываются в рамки обычной изотропной фононной модели БКШ. Поэтому для их объяснения может потребоваться изменение этой модели или даже привлечение других механизмов. Ряд свойств новых керамик схож со свойствами сверхпроводящего стекла⁶³.

3) Для обычных сверхпроводников с фононным механизмом взаимодействия между электронами отмечена^{1,4} **интересная корреляция T_c с концентрацией носителей N** . На рис. 11 показана эта корреляция во всем интервале изменения N . В логарифмическом масштабе на рисунке отложены максимальные значения T_c , соответствующие материалам с данной величиной концентрации N . Видно, что оптимальной для достижения высоких T_c является величина $N = (2-5) \cdot 10^{21}$ см⁻³. При этом могут быть получены $T_c > 40$ К. Конечно, для реального достижения таких T_c в материале, помимо концентрации носителей, должны обеспечиваться условия сильного электрон-фононного взаимодействия.

4) В первых работах, в которых были получены образцы керамики Y-Ba-Cu-O с $T_{c0} = 90-100$ К, обнаружена их неоднородность. Отме-

чалось, в частности, что высокие T_c достигаются и в тех образцах, где фаза типа K_2NiF_4 не является основной⁵¹. В последующих работах⁵² были получены однофазные образцы $YBa_2Cu_3O_{9-\delta}$ ($\delta = 2,1$) и показано, что именно эта фаза ответственна за высокотемпературную сверхпроводимость в системе Y—Ba—Cu—O. Фаза указанного выше состава типа ABO_3 имеет структуру

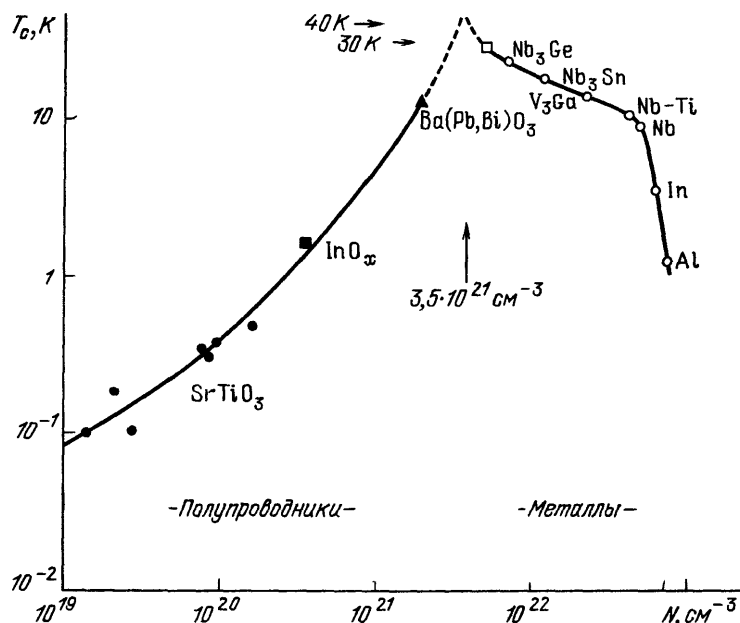


Рис. 11. Корреляция T_c с концентрацией носителей для сверхпроводников с фононным механизмом

орторомбически искаженного перовскита с дефицитом кислорода ($a = 3,822 \text{ \AA}$, $b = 3,891 \text{ \AA}$, $c = 11,677 \text{ \AA}$). Образцы имели $T_c = 92,5 \text{ K}$ (по середине перехода), $T_{ce} = 91 \text{ K}$ и $\Delta T = 1,5 \text{ K}$. Объем сверхпроводящей фазы, найденный по выталкиванию потока, составлял 61 % от идеального значения — $1/4\pi$.

5) Кроме керамик на основе Y, Lu и Sc, имеющих $T_{c0} > 77,4 \text{ K}$, данные о которых приведены в табл. I, к настоящему времени стали известны и другие материалы, сверхпроводящие в жидком азоте. На конференции Американского физического общества в Нью-Йорке 18—19 марта 1987 г., посвященной высокотемпературным сверхпроводящим окислам, приводились данные о сверхпроводимости материалов типа $(RE, Ba)CuO_3$ (табл. III).

Таблица III

Материал	$(Re, Ba)CuO_3$					
	Tm	Er	Ho	Dy	Yb	Eu
$T_c, \text{ K}$	92	90	85	85	83	96

Приведенные на этой конференции данные по $(Y, Ba)CuO_3$ ($T_c = 95 \text{ K}$) согласуются с полученными ранее. Для $ScBa_2Cu_3O_{9-\delta}$ величина $T_c = 93 \text{ K}$ несколько превышает данные, приведенные в табл. I.

В⁶⁴ сообщается о сверхпроводимости керамики состава $\text{Ho}_{0,246}\text{Ba}_{0,336}\text{CuO}_x$ с $T_{c0} = 93$ К и $T_{ce} = 76$ К. Для образца $\text{Ho}_{0,234}\text{Ba}_{0,336}\text{CuO}_x$, приготовленного М. Л. Хидекелем с сотрудниками, достигнуты $T_{c0} = 95$ К и $T_{ce} = 84$ К.

На сессии ООФАи ОЯ Ф С. М. Стишовым (ИКАН) сообщалось о создании керамик RE-Ba-Cu-O , где RE = Eu, Tm, Yb, Lu, с $T_{c0} \sim 80-90$ К. В Sm-Ba-Cu-O получена $T_{c0} = 40$ К, в $\text{La}_{1,8}\text{Sr}_{0,2}\text{CuAgO}_4$ $T_{c0} = 45$ К.

Известное на данный момент максимальное значение $T_c = 102$ К (по середине перехода) получено в⁶⁵ для многофазного образца $\text{Y}_{1,2}\text{Ba}_{0,8}\text{CuO}_{4-\delta}$ ($0 \leq \delta \leq 0,4$). В этом образце $T_{c0} = 125$ К и $T_{ce} = 90$ К.

б) Значение $T_c \approx 90-100$ К, по-видимому, трудно объяснить обычным фононным механизмом сверхпроводимости, хотя противоположные утверждения и делаются⁶⁰. Первые нефононные механизмы — «поляризационный»⁶⁶ и «экситонный»⁶⁷ — были предложены еще в 1964 г. Обзор других механизмов сделан в⁶⁸.

Целый ряд свойств (помимо высоких T_c) новых высокотемпературных сверхпроводников согласуется с выводами моделей, предложенных ранее. Отмечу биполярную модель⁴², полупроводниковую модель с малой запрещенной зоной⁴³ (см. также⁶⁸). Интересные выводы о возможности высокотемпературной сверхпроводимости в магнитных системах содержатся в^{69,70}. Усиление сверхпроводимости в тонких слоях металла из-за взаимодействия электронов с резонансными колебаниями атомов покрытия предсказывается в⁷¹.

В⁷² предложен новый механизм сверхпроводимости высокотемпературных керамик, который может приводить к высоким T_c при наличии антиферромагнитного взаимодействия в системе. В работах^{50,22,52} действительно наблюдалось магнитное взаимодействие (закон Кюри — Вейсса для $\chi(T)$) для иттрий-бариевой керамики.

7) В ряде работ^{23,65} в керамиках Y-Ba-Cu-O наблюдались резистивные переходы, начинающиеся при $T \approx 240$ К, нестабильные и трудно воспроизводимые²³, возможно, связанные с наличием чрезвычайно малого количества сверхпроводящей фазы или даже с другим физическим явлением (типа перехода Мотта)⁶⁵. На рис. 12 показан такой переход из работы⁶⁵.

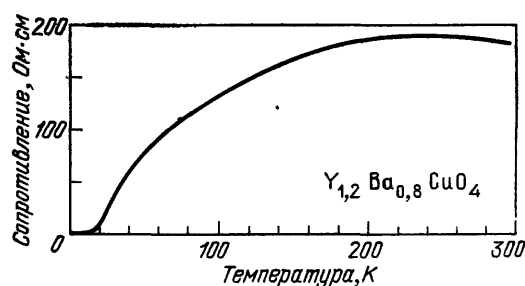


Рис. 12. Резистивный переход из⁶ в $\text{Y}_{1,2}\text{Ba}_{0,8}\text{CuO}_4$, начинающийся при $T = 240$ К

На иттриевых керамиках нами также наблюдались растянутые переходы, в которых уменьшение сопротивления превышало четыре порядка величины^{22,73}. Два таких перехода показаны на рис. 13 и 14. В этих образцах диамагнитный сигнал отсутствовал. Сопротивление образцов при термомоциклировании росло со временем, и в конце концов переход исчезал. Для понимания природы таких переходов прежде всего необходимо научиться воспроизводимо получать их.

Следует отметить, что резкие скачки сопротивления в несверхпроводящих барий-титановых и барий-стронций-титановых керамиках, достигавшие нескольких порядков величины, наблюдались ранее⁷⁴ при температурах

$T = 89\text{--}220^\circ\text{C}$. Точная природа этих переходов, по-видимому, не установлена.

8) Многочисленные факты указывают на то, что для новых высокотемпературных сверхпроводников наблюдается та или иная нестабильность. Вывод о существовании корреляции между высокими T_c сверхпроводников и наличием решеточных нестабильностей, фононных аномалий и т. д. был сделан уже давно (см., например, ⁷⁵). Для новых высокотемпературных керамик можно отметить: а) Наличие структурного фазового перехода в La_2CuO_4 (по-видимому, отсутствие стабильной фазы Y_2CuO_4). б) Наличие структурных фазовых переходов и в $(\text{La}, \text{M})_2\text{CuO}_4$, например, при высоких концентрациях

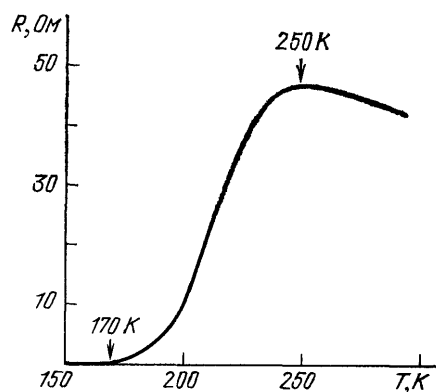


Рис. 13. Переход в иттриевой керамике, начинающийся при 250 K ²²

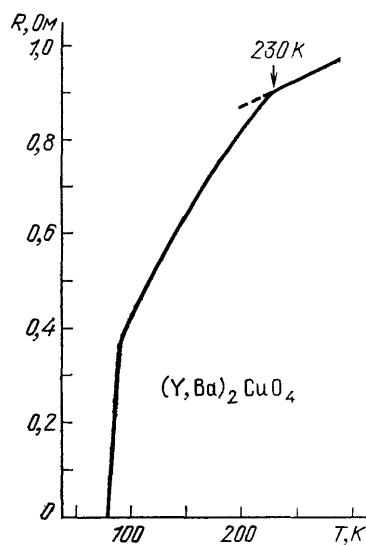


Рис. 14. Переход в керамике $\text{Y} - \text{Ba} - \text{Cu} - \text{O}$, начинающийся при $T \approx 230 \text{ K}$ ⁷³

$\text{M} = \text{Ba}$. Эти переходы, также как и в La_2CuO_4 , от тетрагональной фазы при высоких T к орторомбической фазе при низких T . Максимальные значения T_c достигаются в составах, находящихся вблизи границы этих переходов ³². в) Для всех керамик существует ограниченный интервал концентраций, в котором наблюдается металлическая (и сверхпроводящая) фаза. Вне этого интервала — полупроводниковый ход сопротивления (хотя может и не наблюдаться явного структурного превращения). г) В работе ¹¹ найдена интересная зависимость удельного сопротивления исследованных керамик от отношения c/a : керамики образуются лишь при $c/a \approx 3,1$ (высокоомные) или при $c/a \approx 3,5$ (низкоомные). Между этими значениями находится область неустойчивости. д) В сверхпроводящих лантан-стронциевой и иттрий-бариевой керамиках найдены указания на возможные структурные переходы при изучении температурных зависимостей сопротивления, теплоемкости, восприимчивости, коэффициента линейного расширения ²². Особенности в температурной зависимости этих характеристик наблюдаются при $T = 120\text{--}140 \text{ K}$ (La-Sr-Cu-O) и $T = 200\text{--}220 \text{ K}$ (Y-Ba-Cu-O). е) На образцах новых материалов наблюдались переходы в сверхпроводящее состояние, которые затем не повторялись ¹⁷. Имеются указания на зависимости свойств образцов некоторых керамик (особенно высокоомных) от времени. Причиной деградации образцов со временем может быть реакция Ba или Sr, выделившихся на поверхности зерен керамических образцов, с окружающей атмо-

сферой (O_2 , H_2O). В работе ⁴⁴ обнаружено, что концентрация этих элементов на границах зерен (в слое толщиной 50—100 Å) может на порядок и более превышать их концентрацию внутри зерна.

17. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В физике сверхпроводимости, а возможно, и всей физике твердого тела произошло, несомненно, чрезвычайное событие: открыты действительно высокотемпературные сверхпроводники. При этом такого темпа событий не наблюдалось со дня открытия первого сверхпроводника. Уже сейчас существуют 10 систем, полностью сверхпроводящих в жидком азоте. Активное и все расширяющееся участие советских и зарубежных ученых в исследовании открытых и поисках новых высокотемпературных сверхпроводников позволяет надеяться на новые находки. Даже в найденных материалах из-за стремительного развития событий практически еще не проведена оптимизация условий приготовления, состава, примесей. Несомненно, что критические параметры (T_c , H_{c2} , j_c) будут увеличены, в частности, путем лучшего приближения к границам фазовых переходов.

Уже сейчас ясны некоторые возможные приложения новых сверхпроводников в электронике. В ближайшем будущем будут созданы сверхпроводящие устройства и приборы на основе этих материалов. Очень важным направлением исследований представляется здесь создание высокотемпературных сверхпроводящих пленок и различных пленочных структур. О первых сверхпроводящих пленках таких материалов было сообщено на конференции Американского физического общества, получены они и в нашей стране (МИФИ, ФИАН).

Несомненно, будут приложены усилия по созданию высокотемпературных проводников для силовых устройств электротехники, магнитов, передачи электроэнергии. Новый толчок получают работы по созданию сверхпроводниковых ЭВМ. В настоящее время важные задачи стоят как перед физиками (выделение сверхпроводящей фазы, выяснение механизма сверхпроводимости, поиск новых материалов), так и перед технологами (создание простых технологий для получения изделий).

Еще на заре высокотемпературной сверхпроводимости в 60—70-х годах У. А. Литтл (Стэнфордский университет) выдвигал идею о сверхпроводящем механизме памяти, думал об искусственном выведении сверхпроводящих бактерий путем отбора экземпляров с большим диамагнетизмом. Тогда это казалось фантазией. Сейчас трудно назвать это абсолютно невозможным. Похоже, что самые фантастические проекты использования сверхпроводников могут стать реальностью при жизни нашего поколения.

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.
2. Johnston D. C., Prakash H., Zachariasen W. H., Viswanathan V. // *Mater. Res. Bull.* 1973. V. 8. P. 777.
3. Sleight A. W. US Patent No. 39323 5, filed 29-9-74.
Sleight A. W., Gillson J. L., Bierstedt P. E. // *Sol. State Commun.* 1975. V. 17. P. 27.
4. Головашкин А. И. // *УФН*. 1986. Т. 148. С. 363.
5. Rabenau V. A., Echerlin P. // *Acta Crystallogr.* 1958. V. 11. P. 304.
6. Birgenau R. J., Shallo J., Shirane G. // *J. Appl. Phys.* 1970. V. 41. P. 1303.
7. Ganguly P., Rao C. N. R. // *Mater. Res. Bull.* 1973. V. 8. P. 408.
8. Kenjo T., Yajima S. // *Bull. Chem. Soc. Japan*. 1973. V. 46. P. 1329.
9. Goodenough J. B. et al. // *Sol. State Chem.* 1973. V. 8. P. 325.
10. Cava R. J., van Dover R. B., Batlogg B., Rietman E. A. // *Phys. Rev. Lett.* 1987. V. 58. P. 408.

11. Шаплыгин И. С., Кахан Б. Г., Лазарев В. Б. // Ж. неорг. хим. 1979. Т. 24. С. 1478.
12. Bednorz J. G., Müller K. A. // Zs. Phys. Kl. B. 1986. Bd 64. S. 189.
13. Kishio K., Kitazawa K., Kanbe S., Yasuda I., Sugii N., Takagi H., Uchida S., Fueki K., Tanaka S. // Chem. Lett. 1987; Preprint Tokyo University. — 1987.
14. Bednorz J. G., Müller K. A., Takashige M. // Science. 1987; Preprint Zurich IBM Res. Lab. Switzerland. — 14 January 1987.
15. Chu C. W., Hor P. H., Meng R. L., Gao L., Huang Z. J., Wang Y. Q. // Phys. Rev. Lett. 1987. V. 58. P. 405.
16. Takagi H., Uchida S., Kitazawa K., Tanaka S. // Japan J. Appl. Phys. 1987. V. 26, No. 2; Preprint Tokyo University. — 1986.
17. Zhao Z., Chen L., Cui C., Huang Y., Liu J., Chen G., Li S., Guo S., He Y. // Preprint of Institute of Physics. — Beijing: Academia Sinica, February 1987.
18. Ogushi T., Osono Y. // Appl. Phys. Lett. 1986. V. 48. P. 1167.
19. Wu M. K., Ashburn J. R., Torng C. J., Hor P. H., Meng R. L., Gao L., Huang Z. J., Wang Y. Q., Chu C. W. // Phys. Rev. Lett. 1987. V. 58. P. 908.
20. Головашкин А. И., Иваненко О. М., Мицен К. В., Храменков Н. Е. Препринт ФИАН СССР. — Москва, 1987.
21. Hor P. H., Meng R. L., Wang Y. Q. // Phys. Rev. Lett. 1987. V. 58. P. 1891; Preprint Houston University, USA. — 1987.
22. Hosoya S. et al. // Japan J. Appl. Phys. 1987.
23. Chu C. W., Hor P. H., Meng R. L., Gao L., Huang Z. J., Wang Y. Q., Bechtold J., Campbell D., Wu M. K., Ashburn J., Huang C. Y. // Preprint Houston University, USA. — 1987.
24. Bednorz J. G., Müller K. A., Arend H., Gränicher H. // Mater. Res. Bull. 1983. V. 18. P. 181.
25. Jorgensen J. D., Schüttler H. B., Hinks D. G., Capone II D. W., Zhang K., Brodsky M. B., Scalapino D. J. // Phys. Rev. Lett. 1987. V. 58. P. 1024; Preprint Argonne Nat. Lab., USA. — February 1987.
26. Uchida S., Takagi H., Kitazawa K., Tanaka S. // Japan J. Appl. Phys. 1987. V. 26. P. L1.
27. Capone D. W. II, Hinks D. S., Jorgensen J. D., Zhang K. // Appl. Phys. Lett. 1987; Preprint Argonne Nat. Lab. USA. — January 1987.
28. Kwok W. K., Crabtree G. W., Hinks D. G., Capone D. W., Jorgensen J. D., Zhang K. // Phys. Rev. Ser. B. 1987. V. 35. P. 5343. Preprint Argonne Nat. Lab USA. — January 1987.
29. Uchida S., Takagi H., Kitazawa K., Tanaka S. // Japan J. Appl. Phys. 1987; Preprint Tokyo University. — 1987.
30. Bonn D. A., Greedan J. E., Stager C. V., Timusk T. // Sol. State Commun. 1987; Preprint McMaster University. Canada. — January 1987.
31. Takagi H., Uchida S., Kitazawa K., Tanaka S. Preprint Tokyo University. — 1987.
32. Bednorz J. G., Takashige M., Müller K. A. // Europhys. Lett. 1987. V. 3. P. 379; Preprint Zurich IBM Res. Lab. Switzerland. — 10 October 1986.
33. Michel C., Raveau B. // Rev. Chem. Min. 1984. T. 21. P. 407.
34. Singh K. K., Ganguly P., Goodenough J. B. // J. Sol. State Chem. 1984. V. 52. P. 254.
35. Степанкин В. Н., Кузнецов А. В., Протасов Е. А., Зайцев, Зотов С. В. // Письма ЖЭТФ. 1984. Т. 41. С. 23.
Кузнецов А. В., Протасов Е. А., Степанкин В. Н. Препринт МИФИ № 050-86. — Москва, 1986.
36. Ranson A. J., Wagner G. R., Braginski A. I., Gavalier J. R., Janosko M. A., Pohl H. C., Talvacchio J. // Appl. Phys. Lett. 1987; Preprint Westinghouse Res. and Develop. Center. USA. — 2 February 1987.
37. Murshy D. W., Sunshine S., van Dover R. W. et al. // Phys. Rev. Lett. 1987. V. 58. P. 1888; Preprint Bell Labs. USA. — 1987.
38. Chu C. W., Hor P. H., Meng R. L., Gao L., Huang Z. J. // Science. 1987. V. 235. P. 567.
39. Hor P. H., Gao L., Meng R. L., Huang Z. J., Wang Y. Q., Forster K., Vassiliou J., Chu C. W., Wu M. K., Ashburn J. R., Torng C. J. // Phys. Rev. Lett. 1987. V. 58. P. 911.
40. Schlesinger Z., Greene R. L., Bednorz J. G., Müller K. A. // Phys. Rev. Lett. 1987; Preprint Zurich IBM Res. Lab. Switzerland. — 27 January 1987.
41. Uchida S., Takagi H., Tanaka S., Nakao K., Miura N., Kishio K., Kitazawa K., Fueki K. // Japan J. Appl. Phys. Lett. 1987. V. 26. No. 2; Preprint Tokyo University. — 1987.
42. Alexandrov A. S., Ranninger J., Robaszkiewicz S. // Phys. Rev. Ser. B. 1987. V. 33. P. 4526.
43. Русинов А. И., Кат Д.-Ч., Кобаев Ю. В. // ЖЭТФ. 1973. Т. 65. С. 1984.

44. Sulewski P. E., Sievers A. J., Russek S. E., Hallen H. D., Lathrop D. K., Buhrman R. A.//Phys. Rev. 1987. V. 35. P. 5330; Preprint Cornell University. USA.— 1987.
45. Mattis D. C., Bardeen J.//Phys. Rev. 1958. V. 111. P. 412.
46. Curtin W. A., Ashcroft N. W.//Ibidem. Ser. B. 1985. V. 31. P. 3287.
47. Curtin W. A., Spitzer R. C., Ashcroft N. W., Sievers A. J.//Phys. Rev. Lett. 1985. V. 54. P. 1071.
48. Кожевников В. Л., Чешницкий С. М., Давыдов С. А., Фотиев В. А., Карькин А. Е., Мирмельштейн А. В., Фотиев А. А., Гощицкий Б. Н.//ФММ. 1987. Т. 63. С. 625.
49. Галахов В. Р., Гощицкий Б. Н., Губанов В. А. и др.//Ibidem. С. 829.
50. Шарпник И. М.//Phys. Lett. Ser. A. 1979. V. 12. P. 255.
51. Головашкин А. И., Кузнецова Т. И.//Тр. ФИАН СССР. 1984. Т. 151. С. 3.
52. Cava R. J., Batlogg B., van Dover R. B., Murphy D. W., Sunshine S., Siegrist T., Remeika J. P., Rietman E. A., Zahurak S., Espinosa G. P., Preprint Bell Lab. USA.—1987.
53. Головашкин А. И., Печень Е. В.//Тр. ФИАН СССР. 1984. Т. 151. С. 63.
54. Batlogg B.//Physica. Ser. B. 1984. V. 126. P. 275.
55. Kitazawa K., Uchida S., Tanaka S.//Physica. Ser. B. 1985. V. 135. P. 505.
56. Kitazawa K., Katsui A., Toriumi A., Tanaka S.//Sol. State Commun. 1984. V. 52. P. 459.
57. Suzuki M., Hidaka Y., Murakami T.//Rev. Electr. Commun. Lab. 1986. V. 34. P. 237.
58. Гинзбург В. Л., Киржниц Д. А.//УФН. 1987. Т. 152. С. 575 (в этом номере).
59. Barišić S., Batišić I., Friedel J. Preprint.— 1987.
60. Bennemann K. H. Preprint Institute for Theoretical Physics, University of Berlin (West).— 1987.
61. Yu. J., Freeman A. J., Xu J. H.//Phys. Rev. Lett. 1987. V. 58. P. 1035.
62. Mattheiss L. F.//Ibidem. P. 1028.
63. Müller K. A., Takashige M., Bednorz J. G.//Ibidem. P. 1143; Preprint Zurich IBM Res. Lab. Switzerland.— December 1986.
64. Hikami S. et al. Preprint. University of Tokyo.— Japan, 1987.
65. Politis C., Geerk J., Dietrich M., Obst B., Luo H. L.//J. Phys. Ser. B. 1987; Preprint Kernforschungszentrum. Karlsruhe, FRG; University of California, USA.— 1987.
66. Little W. A.//Phys. Rev. Ser. A. 1964. V. 134. P. 1416.
67. Гинзбург В. Л.//ЖЭТФ. 1964. Т. 47. С. 2318.
68. Проблема высокотемпературной сверхпроводимости/ Под ред. В. Л. Гинзбурга, Д. А. Киржница.— М.: Наука, 1977.
69. Савченко М. А., Стефанович А. В. Флуктуационная сверхпроводимость магнитных систем.— М.: Наука. 1986.
70. Ведяев А. В., Котельникова О. А., Николаев М. Ю., Стефанович А. В. Фазовые переходы и электронная структура сплавов.— М.: Изд-во Моск. ун-та, 1986.
71. Agranovich V. M., Kravtsov V. E., Mal'shukov A. G.//Sol. State Commun. 1974. V. 11. P. 169.
72. Anderson P. W.//Science. 1987; Preprint Princeton University. USA.— 1987.
73. Головашкин А. И., Екимов Е. В., Красносвободцев С. И., Печень Е. В., Родин В. В.//Письма ЖЭТФ. 1987. Т. 46; Препринт ФИАН СССР.— Москва, 1987.
74. Тонкая техническая керамика/Под ред. Х. Янагиды. Пер. с япон. под ред. А. К. Карклята.— М.: Металлургия, 1986.
75. Allen P. B.//Dynamical Properties of Solids/Eds G. K. Horton, A. A. Maradudin.— Amsterdam: North-Holland, 1980.—V. 3.