

**НОБЕЛЕВСКИЕ ЛЕКЦИИ ПО ФИЗИКЕ — 1987**

538.945

**ОКСИДЫ ПЕРОВСКИТНОГО ТИПА — НОВЫЙ ПОДХОД  
К ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ СВЕРХПРОВОДИМОСТИ \*)****И. Г. Беднорц, К. А. Мюллер****1. РАННИЕ РАБОТЫ В РЮШЛИКОНЕ**

В нашей лекции мы опишем идеи, которыми мы руководствовались, а также наши попытки поиска высокотемпературной сверхпроводимости. Пройден путь от кубических сплавов, содержащих ниобий, к слоистым медь-содержащим оксидам со структурой перовскитного типа. Мы также расскажем о тех обстоятельствах и той обстановке, которые сделали этот прорыв возможным. Во втором разделе будут описаны свойства новых сверхпроводников.

**П р е д п о с ы л к и**

В исследовательской лаборатории ИБМ в Цюрихе в течение более двух десятилетий традиционно изучали непроводящие оксиды. Основными материалами для исследований были перовскитоподобные  $\text{SrTiO}_3$  и  $\text{LaAlO}_3$ , использовавшиеся как модельные кристаллы для изучения структурных и сегнетоэлектрических фазовых переходов. Первые эксперименты по электронному парамагнитному резонансу К. Алекса Мюллера (К.А.М.)<sup>1</sup> и В. Берлингера по примесям переходных металлов в перовскитных матрицах дали существенную информацию о локальной симметрии кристалла, т. е. о колебаниях октаэдров  $\text{TiO}_6$  — характерной структурной составляющей решетки.

Один из авторов (К. А. М.) впервые заинтересовался высокотемпературной сверхпроводимостью с критической температурой, лежащей в области 100 градусов Кельвина после вычислений Т. Шнейдера и Э. Штоля, касавшихся металлического водорода<sup>2</sup>. По оценкам такой водород мог бы существовать в области давлений 2—3 Мбар. Последующие дискуссии с Т. Шнейдером, в которых рассматривалась возможность насыщения вещества с высокой диэлектрической проницаемостью (каким является  $\text{SrTiO}_3$ ) количеством водорода, достаточным для образования металлического состоя-

\*) Bednorz J. Georg, Müller K. Alex. Perovskite-Type Oxides — the New Approach to High- $T_c$  Superconductivity: Nobel Lecture. Stockholm, December 8, 1987.— Перевод О. В. Долгова.

И. Г. Беднорц и К. А. Мюллер работают в «IBM Research Division, Zurich Research Laboratory», Рюшликон, Швейцария.

© The Nobel Foundation, 1988

© Перевод на русский язык,  
Издательство «Наука». Главная редакция  
физико-математической литературы,  
«Успехи физических наук», 1988

ния, привели, однако, к выводу о невозможности достижения требуемой плотности.

В то же время другой из авторов (И.Г.Б.) работал над докторской диссертацией в Лаборатории физики твердого тела в Высшей технической школе в Цюрихе и приобретал опыт в экспериментах при низких температурах, изучая структурные и сегнетоэлектрические свойства перовскитных твердых растворов. Эти вещества характеризуются большим разнообразием свойств, которые могут сильно меняться при изменении состава. Основным материал  $\text{SrTiO}_3$  может даже становиться сверхпроводником, если кислород частично удален из решетки<sup>3</sup>. Температура перехода 0,3 К, однако, слишком низкая, чтобы вызвать сильный интерес в сфере сверхпроводящих исследований. Тем не менее было непонятно, почему сверхпроводимость вообще появляется, так как плотность носителей слишком низка по сравнению со сверхпроводящим  $\text{NbO}$ , в котором она сравнима с плотностью в нормальном металле.

Толчком, положившим начало моей заинтересованности в явлении сверхпроводимости, явился в 1978 г. телефонный звонок Генриха Рорера, руководителя вновь принятого на работу в ИБМ Герда Биннига. Имея опыт работы со сверхпроводимостью и туннелированием, Герд интересовался изучением сверхпроводящих свойств  $\text{SrTiO}_3$ , особенно при увеличении плотности носителей в системе. Что касается меня, то это было начало короткого, но плодотворного сотрудничества, и я в течение нескольких дней смог снабдить группу в ИБМ монокристаллами  $\text{SrTiO}_3$  с добавлением Nb, плотность носителей в которых была существенно выше, чем в обычных материалах с дефицитом кислорода. Повышение  $T_c$  обрадовало нас.

В образцах с добавками Nb плотность равнялась  $2 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ , а плазменный край лежал ниже наибольшей частоты оптического фонона, который, следовательно, оставался неэкранированным<sup>4</sup>. Усиление электрон-фононного взаимодействия приводило к повышению  $T_c$  выше 0,7 К<sup>5</sup>. Дальнейшее увеличение концентрации примесей поднимало  $T_c$  даже до 1,2 К, но обнаружилось, что эта температура является пределом, потому что частота плазменного края начинает превышать частоту наибольшего фонона. Герд потерял интерес к этой деятельности, и к моему глубочайшему огорчению я узнал, что он начал разработку того, что впоследствии будет названо сканирующим туннельным микроскопом (СТМ). Однако оказалось, что Герд и Генрих Рорер приняли верное решение, и это стало понятно всем, по крайней мере в 1986 г., когда они были удостоены Нобелевской премии по физике. Что касается меня, то я занялся вплотную своей диссертацией.

В 1978 г. Алекс (К. А. М.), мой второй наставник, проводил 18-месячный творческий отпуск в Ватсоновском исследовательском центре ИБМ в Йорктаун-Хейтс, штат Нью-Йорк, где он также начал работать в области сверхпроводимости. После своего возвращения в 1980 г. он прочел вводный курс в Цюрихском университете. Его особенно интересовали гранулированные сверхпроводники, такие как алюминий<sup>6</sup>, где маленькие металлические зерна были окружены слоями окислов, которые могли выполнять роль джозефсоновских переходов. В гранулированных системах  $T_c$  были выше, вплоть до 2,8 К, по сравнению с чистым Al с  $T_c = 1,1 \text{ К}$ .

### З а в я з к а

В конце 1983 г. Алекс, руководитель группы ИБМ, подошел ко мне и спросил, не хотел бы я заняться совместной работой по поискам сверхпроводимости в оксидах. Без всяких колебаний я немедленно согласился. Позднее Алекс говорил мне, что он был удивлен тем, что ему не пришлось меня уговаривать; несомненно, это было результатом короткого эпизода моего общения со сверхпроводящим  $\text{SrTiO}_3$  — и он стучался в уже открытую дверь. Для любого человека, кто не был непосредственно занят повыше-

нием предела  $T_c$ , даже простой взгляд на рост значений  $T_c$  во времени (рис. 1) должен был бы привести к выводу, что интерметаллические соединения не имеют никакого будущего. Вот почему с 1973 г. наибольшее значение  $T_c$ , равное 23,3 K<sup>7</sup>, не было превзойдено. Нас сильно заинтересовал факт наличия сверхпроводимости в сложных оксидах.

Вторым оксидом после  $\text{SrTiO}_3$ , который показал удивительно высокую критическую температуру 13 K, была система  $\text{Li} - \text{Ti} - \text{O}$ , открытая в 1973 г. Джонстоном и др.<sup>8</sup>. Их многофазные образцы содержали шпинель  $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$ , ответственную за высокую  $T_c$ . Однако из-за наличия других фаз и трудностей приготовления интерес к этой системе был невысок, особенно после того, как в 1975 г. Слейт и др.<sup>9</sup> открыли перовскит  $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ .

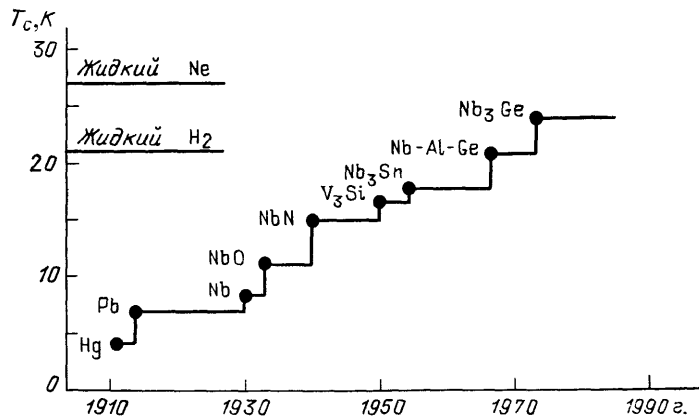


Рис. 1. Повышение температуры сверхпроводящего перехода со времени открытия явления в 1911 г.

Перечисленные материалы являются металлами или интерметаллическими соединениями и дают наибольшие соответствующие значения  $T_c$

также дававший  $T_c$  порядка 13 K. Это соединение могло быть легко приготовлено в виде однофазного образца и даже в виде тонких пленок, применение которых в приборах могло быть огромным. Именно последний факт вызвал рост внимания в США и Японии к этому соединению. Согласно теории БКШ<sup>10</sup>

$$kT_c = 1,13\omega_D \exp\left(-\frac{1}{N(E_F)V^*}\right),$$

для достижения больших значений  $T_c$  оба оксида с промежуточной валентностью, имеющие низкую концентрацию носителей  $n = 4 \cdot 10^{21}/\text{см}^3$  и соответствующую низкую плотность состояний  $N(E_F)$  на поверхность Ферми, должны обладать большой константой электрон-фононного взаимодействия. Впоследствии были сделаны попытки увеличить  $T_c$  в перовските путем увеличения  $N(E_F)$ , изменяя отношения  $\text{Pb} : \text{Bi}$ , но это соединение претерпело переход металл-диэлектрик в иную структуру, и эти попытки потерпели неудачу.

Мы в Рюшликоне надеялись, что существуют другие оксиды, в которых могли быть достигнуты даже большие значения  $T_c$  при увеличении  $N(E_F)$  и (или) электрон-фононного взаимодействия. Возможно, мы могли бы увеличить последнее за счет поляронов, как теоретически предсказывал Чакраверти<sup>11</sup>, или с помощью промежуточной валентности. Качественная фазовая диаграмма в координатах, константы взаимодействия  $\lambda = N(E_F)V^*$  и  $T$ , предложенная Чакраверти для поляронных вкладов, показаны на рис. 2. Здесь существуют три фазы: металлическая для малых  $\lambda$ , диэлек-

трическая поляронная для больших  $\lambda$  и сверхпроводящее состояние между ними, т. е. переход металл — диэлектрик проявляется при больших  $\lambda$ . В обла-

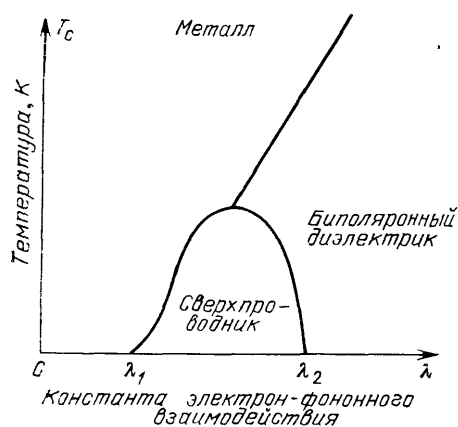


Рис. 2. Фазовая диаграмма как функция величины константы электрон-фононного взаимодействия (из <sup>11</sup>)

электронных уровней, будут спонтанно искажаться, стремясь снять это вырождение. Этот эффект может проявляться в комплексах, содержащих в центре специфические ионы переходных металлов с определенной валентностью. В модели линейной цепочки <sup>12</sup> в случае малого ЯТ-искажения с энергией  $E_{ЯТ}$ , меньшей ширины зоны металла, наблюдается лишь малое возмущение проводящих электронов. С увеличением  $E_{ЯТ}$  растет тенденция к локализации, а при  $E_{ЯТ}$ , равной по величине ширине зоны, предполагается образование поляронов.

Это образование из электрона и окружающих искажений решетки, обладающее большой эффективной массой, может двигаться сквозь решетку как единое целое, и, таким образом, мы наблюдаем сильное электрон-фононное взаимодействие. По нашему мнению, эта модель могла бы хорошо соответствовать фазовым диаграммам Чакраверти. Основываясь на опыте изучения изолированных ЯТ-ионов в диэлектрических перовскитах, мы предполагали, что данная модель могла бы быть применима и к интересующим нас оксидам, если бы они оказались проводниками. Мы знали, что существует большое количество таких соединений. Оксиды, содержащие ионы переходных металлов с частично заполненной  $e_g$ -орбиталью, так же как  $Ni^{3+}$ ,  $Fe^{4+}$  или  $Cu^{2+}$ , проявляли сильный эффект ЯТ (рис. 3), и мы рассматривали их как возможные кандидаты для новых сверхпроводников.

### Поиск и прорыв

Мы начали поиск высокотемпературной сверхпроводимости в конце лета 1983 г. с системы  $La-Ni-O$ . Соединение  $LaNiO_3$  является металлическим проводником с энергией переноса  $e_g$ -ян-теллеровских электронов большей, чем ЯТ-энергия, и, следовательно, ЯТ-искажение кислородного октаэдра, окружающего  $Ni^{3+}$ , сильно подавлено <sup>13</sup>. Однако приготовление чистого соединения принесло некоторые сюрпризы, так как материал, полученный нашим стандартным методом спекания <sup>14</sup> с последующей твердотельной реакцией, оказался чувствительным не только к используемым химикалиям <sup>15</sup>, но и к температурам реакции. Преодолев все трудности с чистым химическим соединением, мы начали частично замещать трехвалентный  $Ni$  на трехвалентный  $Al$ , чтобы уменьшить ширину металлической зоны ионов  $Ni$  и сделать ее сравнимой с энергией Яна — Теллера иона  $Ni^{3+}$ . Увеличение концентрации  $Al$  радикально меняет металлические характе-

сти промежуточных значений  $\lambda$  могли бы существовать высокотемпературные сверхпроводники. Вопрос заключался в том, в каких системах мог бы наблюдаться сверхпроводящий переход.

### Общая концепция

Ведущая идея в создании общей концепции была вызвана моделью поляронов Яна — Теллера в том виде, как она была предложена для модели линейных цепочек для узкозонных интерметаллидов Хекком и др. <sup>12</sup>.

Теорема Яна — Теллера (ЯТ) хорошо известна в химии комплексов. Нелинейная молекула или молекулярный комплекс, имеющие вырождение

## Ионы меди в тетраэдре оксида

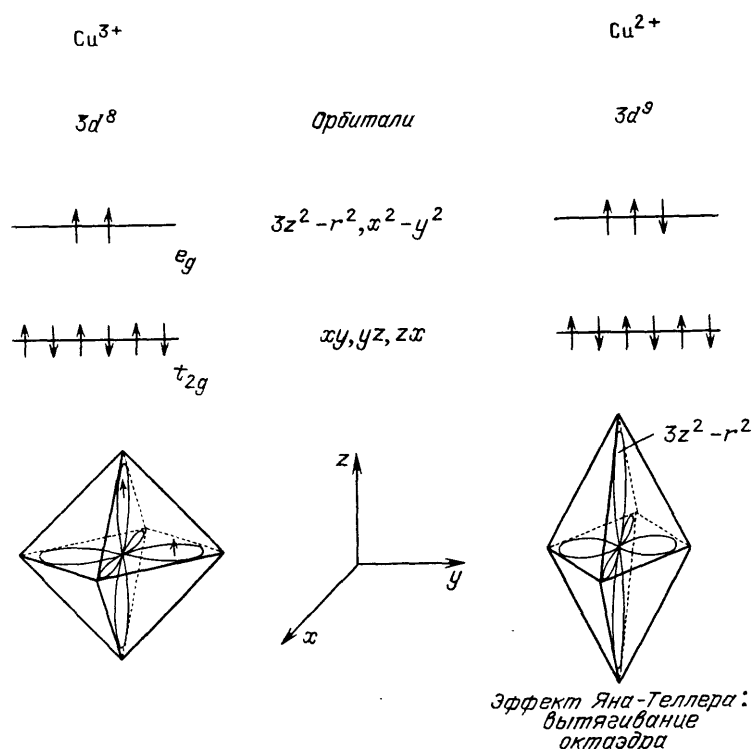


Рис. 3. Схематическое изображение электронных орбиталей для октаэдрически расположенных ионов меди в оксидах.

Для Cu<sup>3+</sup> с конфигурацией 3d<sup>8</sup> орбитали, преобразующиеся как базисные функции кубической e<sub>g</sub>-группы, наполовину заполнены, и таким образом формируется синглетное основное состояние. При наличии Cu<sup>2+</sup> с конфигурацией 3d<sup>9</sup> основное состояние вырождено, и спонтанное искажение октаэдра позволяет снять это вырождение. Это — известный эффект Яна — Теллера

ристики (рис. 4) чистого LaNiO<sub>3</sub>, сначала увеличивая сопротивление, и, в конце концов, при достаточно сильном замещении приводит к полупроводниковому поведению с переходом к локализации при низких температурах. Но эта идея, по-видимому, находилась в стороне от правильного

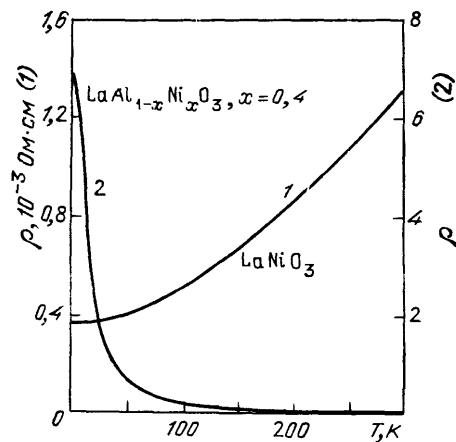


Рис. 4. Температурная зависимость сопротивления металлических LaNiO<sub>3</sub> и LaAl<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>O<sub>3</sub>, в которых замещение на Al<sup>3+</sup> приводит к диэлектрическому поведению при  $x = 0,4$  ( $\rho$  (2) в ед.  $10^{-2}$  Ом·см.)

пути. Мы ввели внутренние напряжения в решетку LaNiO<sub>3</sub> для того, чтобы уменьшить ширину зоны. Это осуществлялось заменой ионов La на меньший

У ион, оставляя при этом узлы Ni неизменными. Поведение сопротивления изменялось таким же образом, как и в описанном выше случае, и с этого момента мы начали интересоваться: существует ли реально та цель, к которой мы стремимся? Не приведет ли наш путь в тупик?

В 1985 г. проект вошел в свою критическую фазу и, вероятно, выжил только потому, что улучшилась экспериментальная ситуация, которая в основном препятствовала нашим усилиям. Период совместного с другой группой использования оборудования для измерения сопротивления подошел к концу, и наш коллега Пьер Гере согласился на мое право пользоваться вновь установленной системой. Таким образом, время измерений

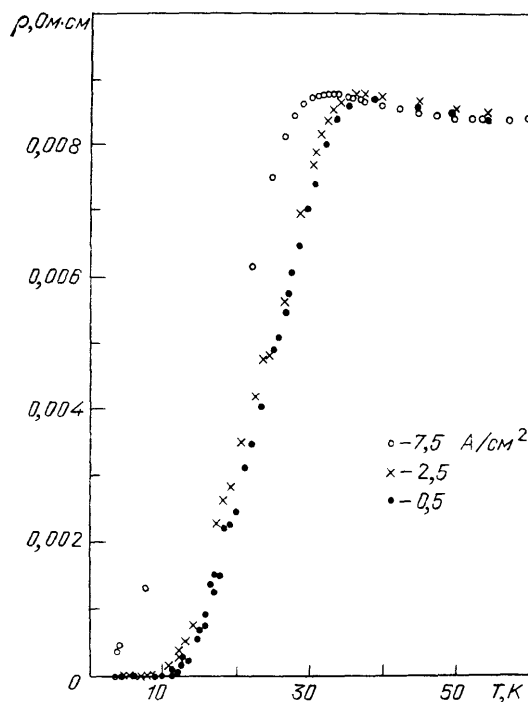


Рис. 5. Низкотемпературное сопротивление образца с  $x(\text{Ba}) = 0,75$ , полученное при различных плотностях тока (из <sup>19</sup>)

передвинулось с позднего вечера на нормальные рабочие часы. Тони Шнайдер, в то время исполнявший обязанности руководителя отделения физики, поддержал план заменить устаревшее оборудование для рентгеновского анализа, чтобы упростить фазовый анализ, и в дополнение у нас появились некоторые надежды на нашу новую идею — использовать другой переходный металл, на который мы натолкнулись во время своих поисков, а именно, на медь. В новой серии соединений частичное замещение ЯТ  $\text{Ni}^{3+}$  на неян-теллеровскую  $\text{Cu}^{3+}$  увеличило сопротивления, однако металлический характер твердого раствора сохранялся до 4 К <sup>13</sup>. Но вновь мы наблюдали указания на сверхпроводимость. Пришло время изучения литературы и исследований предшественников. В конце 1985 г. точка поворота была пройдена. Я познакомился со статьей французских ученых С. Мишеля, Л. Эр-Рахо и Б. Раво, которые исследовали оксид Ва — La — Cu со структурой перовскита, обладавший металлической проводимостью в температурном диапазоне между 300 и  $-100^\circ\text{C}$  <sup>16</sup>. Эта группа интересовалась в основном каталитическими свойствами кислородно-дефицитных соединений при высоких температурах <sup>17</sup>. Для оксида Ва — La — Cu со структурой типа перовскита, содержащего Cu в двух различных валентных состояниях, выполнялись, по видимому, все требования нашей основной концепции.

Я немедленно спустился в лабораторию на первом этаже и приступил к приготовлению серии твердых растворов, так как понял, что, изменяя отношение Ва : La, можно получить тонкий инструмент для непрерывного изменения промежуточной валентности меди. В течение одного дня синтез был завершен, однако измерения были отложены, так как было объявлено о визите доктора Ральфа Гомори, нашего научного директора. Эти визиты всегда время от времени отвлекали людей, заставляя готовиться к соответствующим отчетам.

Пережив этот важный визит и возвратившись из затянувшегося отпуска в середине 1986 г., я вновь вспомнил прочитанную статью о Ва — La — Cu-оксиде. Я решил вновь начать изучение новых соединений. При проведении

передвинулось с позднего вечера на нормальные рабочие часы. Тони Шнайдер, в то время исполнявший обязанности руководителя отделения физики, поддержал план заменить устаревшее оборудование для рентгеновского анализа, чтобы упростить фазовый анализ, и в дополнение у нас появились некоторые надежды на нашу новую идею — использовать другой переходный металл, на который мы натолкнулись во время своих поисков, а именно, на медь. В новой серии соединений частичное замещение ЯТ  $\text{Ni}^{3+}$  на неян-теллеровскую  $\text{Cu}^{3+}$  увеличило сопротивления, однако металлический характер твердого раствора сохранялся до 4 К <sup>13</sup>. Но вновь мы наблюдали указания на сверхпроводимость. Пришло время изучения литературы и исследований предшественников. В конце 1985 г. точка поворота была пройдена. Я по-

измерений сопротивления четырехконтактным методом не было заметно никаких особенностей в температурной зависимости по сравнению с десятками измеренных ранее образцов. Однако при охлаждении впервые наблюдался характерный для металлов спад, сменившийся подъемом при низких температурах, что указывало на локализационный переход. Напряжение всегда росло, когда температура приближалась к области 30 К, начинало срываться и неожиданно падало до 50% при 11 К. Было ли это первым указанием на сверхпроводимость?

Алекс и я были сильно возбуждены после того, как повторные измерения показали отличную воспроизводимость результатов. Состав соединения и термическая методика менялись, и в течение двух недель мы смогла

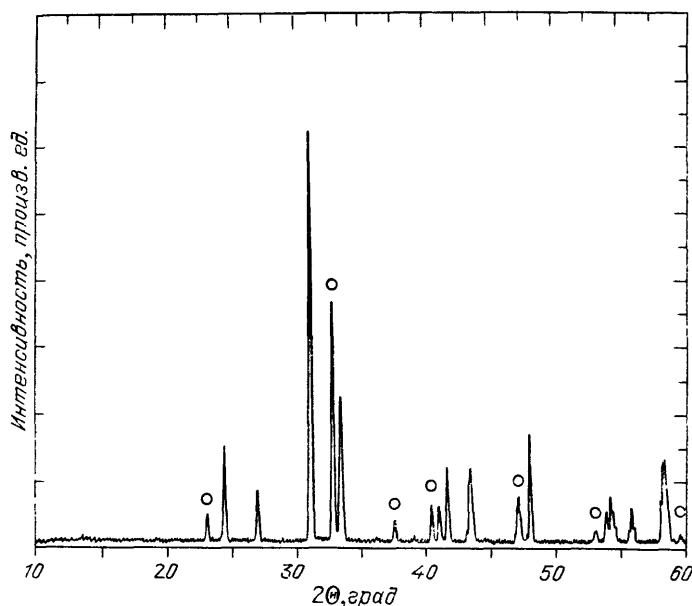
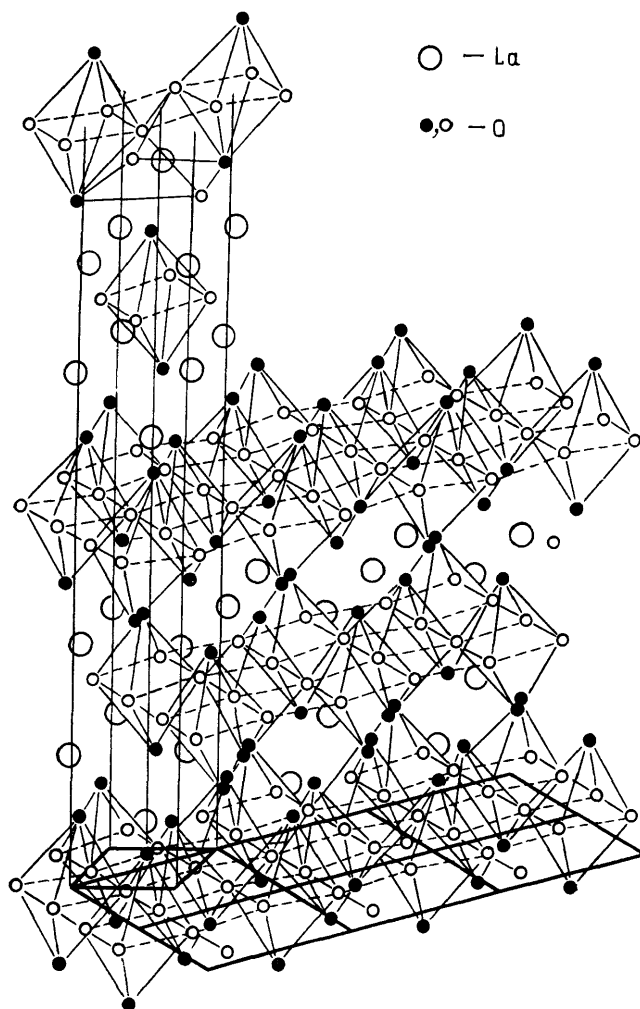


Рис. 6. Рентгеновская дифракционная картина двухфазного образца с отношением концентраций Ba : La = 0,08.

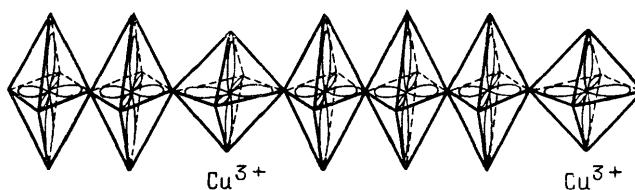
Вторая фаза, появляющаяся вместе с фазой типа  $K_2NiF_6$ , отмечена кружками (из <sup>20</sup>)

сдвинуть начало падения сопротивления до 35 К (рис. 5). Это было неправдоподобно высокое значение по сравнению с наиболее высокотемпературными  $Nb_3Ge$ -сверхпроводниками.

Мы знали, что в прошлом неоднократно появлялись сообщения о высокотемпературной сверхпроводимости, которые впоследствии оказывались невозпроизводимыми <sup>7</sup>, и поэтому до публикации наших данных пытались критически осмыслить природу полученных результатов. Например, переход металл — металл был бы маловероятен из-за того факта, что увеличение измеряемого тока сдвигало начало падения сопротивления в сторону низких температур. С другой стороны, такое падение подтверждало нашу интерпретацию — падение  $\rho(T)$  связано с началом сверхпроводимости в гранулированных системах. Существовали, например, поликристаллические пленки  $BaPb_{1-x}Bi_xO_3$  <sup>18</sup>, в которых наблюдали границы зерен, или различные кристаллические фазы с взаимопроникающими зернами, как в Li — Ti-оксиде <sup>7</sup>. Действительно, рентгеновская дифракционная картина наших образцов показала наличие по крайней мере двух различных фаз (рис. 6). Хотя мы начали процесс приготовления материалов с того же самого отношения катионов, как и французская группа, мокрый химический процесс не приводил к тому же самому результату. Это и было удачей, в том смысле, что те соединения, которые мы хотели вначале приготовить, не являлись сверх-



Поляроны Яна-Теллера

Рис. 7. Структура орторомбического  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  (из <sup>23</sup>).

Большие светлые кружки — атомы La, маленькие светлые и темные кружки — атомы O. Атомы Cu (не показаны) расположены в центрах кислородных октаэдров. В нижней части схематически показано, как замещение в линейной цепочке трехвалентного La на двухвалентные щелочноземельные элементы приводит к симметричному изменению кислородного полиэдра в присутствии  $\text{Cu}^{2+}$ .

проводниками. Основная фаза могла быть отождествлена как обладающая перовскитной структурой типа  $\text{K}_2\text{NiF}_4$ , что видно из рис. 7. Дифракционные линии второй фазы были похожи на кислорододефицитный перовскит с трехмерной сеткой связанных октаэдров. В обеих структурах La был частично заменен Ba, что показывал электронный микроструктурный анализ, который доктор Йорг Sommeraул из Высшей Технической школы в Цюрихе любезно для нас выполнил. Однако оставался еще вопрос, являются ли эти



соединения веществами, где переменная валентность меди приводит к сверхпроводящему переходу.

В то время нам трудно было найти окончательный ответ на этот вопрос, однако мы осознавали важность нашего открытия до такой степени, что решили опубликовать наши результаты несмотря на то, что не могли еще провести магнитные измерения, чтобы показать наличие эффекта Мейсснера — Оксенфельда. Поэтому наша статья осторожно называлась «Возможная высокотемпературная сверхпроводимость в системе Ва — La — Си — О»<sup>19</sup>. Мы

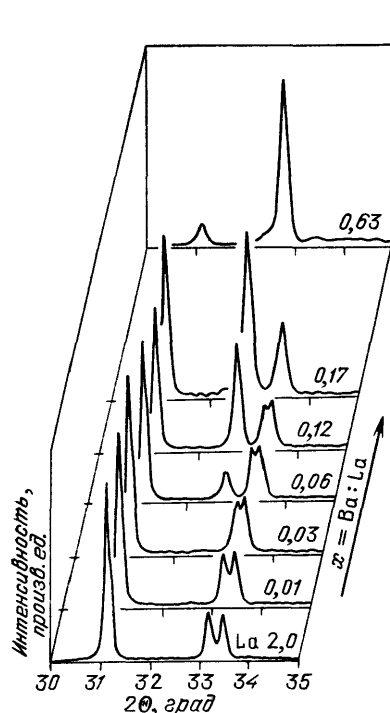


Рис. 8. Характерная часть рентгеновской дифракционной картины, показывающей структурный переход из орторомбической фазы в тетрагональную при увеличении отношения Ва : La (из<sup>20</sup>).

Концентрация по оси указана не в масштабе

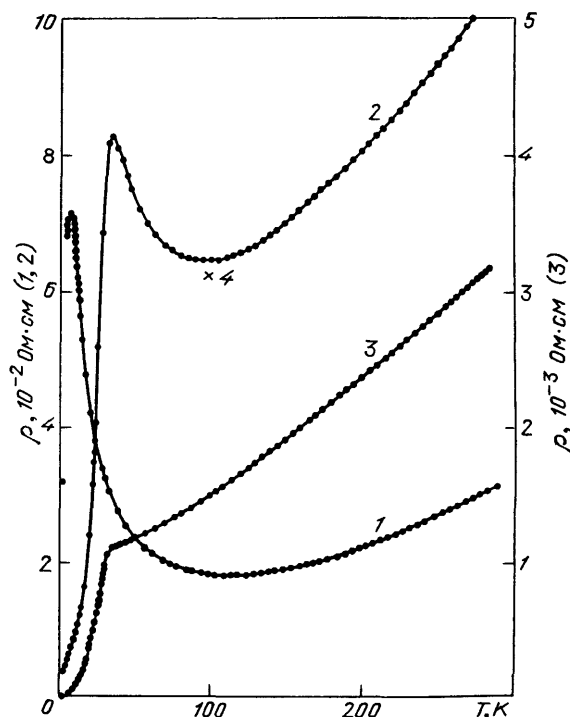


Рис. 9. Сопротивление как функция температуры для образцов  $\text{La}_2\text{CuO}_{4-x}\text{Ba}$  с тремя различными отношениями Ва : La (из<sup>20</sup>).

Кривые 1—3 соответствуют отношениям 0,03; 0,06 и 0,07 соответственно

пошли к Эрику Куртену, в то время моему руководителю, который в конце 1985 г. решительно поддержал нашу просьбу приобрести СКВИД — магнитометр на постоянном токе и который к тому же был членом редакции журнала «Цайтшрифт фюр физик». Поэтому мы попросили его представить статью в журнал, хотя это потребовало от нас некоторой настойчивости!

Мы обратились к доктору Масаахи Такишиге с вопросом, не заинтересуется ли он нашим проектом. Доктор Такишиге, гость из Японии, был связан с нашей лабораторией с февраля 1986 г. Он был приписан к группе Алекса, и я оказывал ему некоторую помощь в проведении его исследований в области аморфных оксидов. Так как мы работали с ним в одном кабинете, я заранее представлял себе его реакцию и смог оценить то, как его осторожные скептические замечания сменились уверенной поддержкой во время нашего обсуждения. Мы нашли первого компаньона.

Вслед за этим, ожидая доставки магнитометра, мы старались идентифицировать сверхпроводящую фазу, систематически изменяя состав и измеряя параметры решетки и электрические свойства. Мы нашли указания на

то, что Ва-содержащий  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  является фазой, ответственной за сверхпроводящий переход в наших образцах. Начав с орторомбически искаженной решетки, мы видели, что увеличение концентрации Ва приводит к непрерывному изменению решетки до тригональной элементарной ячейки<sup>20</sup> (рис. 8). Наиболее высокие значения  $T_c$  были получены при концентрации Ва, близкой к этому переходу (рис. 9), в то время как (когда перовскитная фаза становилась доминантной, сверхпроводящий), переход подавлялся, и образцы проявляли лишь металлические характеристики.

В сентябре 1986 г. измеритель восприимчивости окончательно был установлен, и мы были готовы начать магнитные измерения. Чтобы гарантировать, что с помощью нового магнитометра мы не получим неверных результатов, Масааки и я решили не начинать с наших образцов, а набраться опыта в исследовании известного сверхпроводника — такого, как свинец. Мы

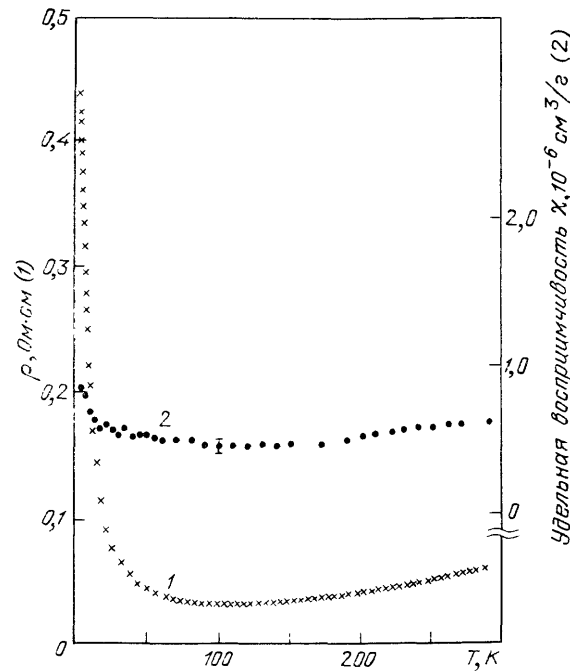


Рис. 10. Температурная зависимость сопротивления (1) и удельной восприимчивости (2) образца 1 (из<sup>23</sup>)

впервые померили Ва — La — Cu-оксид, содержащий мало Ва, металлическое поведение которого было промерено вплоть до 100 K, а переход к локализации проявлялся при более низких температурах. Соответственно магнитная восприимчивость давала положительную температурную зависимость паулевского типа и поведение типа Кюри — Вейсса при низких температурах, как это иллюстрировано на рис. 10. Более важным было то, что среди образцов, обладающих падением сопротивления, наблюдался переход от пара к диамагнетизму при низких температурах (рис. 11), что указывало на существование экранирующих токов сверхпроводящей природы. Диамагнитный переход начинался ниже наибольшего значения  $T_c$  образцов, как это и описывается теориями<sup>21,22</sup>, описывающими перколяционное поведение сверхпроводников. В наших образцах переход к диамагнитному состоянию был однозначно связан с результатами наших резистивных измерений. Окончательное доказательство сверхпроводимости — наличие эффекта Мейснера — Оксенфельда — было продемонстрировано. Комбинации рентгено-

структурного анализа, измерений сопротивления и магнитной восприимчивости давали теперь возможность ясно отождествить  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  с добавлением Ва как сверхпроводящее соединение.

#### Первые отклики и подтверждения

Число сотрудников нашей группы росло. Ричард Грин из нашего Исследовательского центра Йорктаун-Хейтс услышал о наших результатах и очень ими заинтересовался. Он внес существенный вклад в область органических сверхпроводников и хотел сотрудничать в измерении теплоемкости наших образцов. Мы начали обмен информацией, передавая последние результаты по телексу и посылая образцы. Понимая, что наша первая статья появилась в открытой печати, мы спешно готовили наши данные по восприимчивости к публикации.

День, когда мы сделали окончательные правки в нашей работе, оказался одним из наиболее значительных дней в истории нашей лаборатории. Алекс, Масааки и я сидели вместе, когда по нашей системе было объявлено, что Нобелевская премия по физике за 1986 г. была присуждена нашим коллегам Герду Биннигу и Генриху Рореру.<sup>23</sup> Полностью подготовив статью к представлению, мы на один день смогли забыть о нашей работе и со всей лабораторией отметить новых лауреатов. Через день мы снова вернулись к действительности, и я начал готовить партию образцов для Ричарда Грина. Правин Чаудхари, наш директор

отделения физики в Йорктаун-Хейтс, захватил их с собой этим же вечером.

Позднее, в ноябре, мы получили отклик на нашу последнюю работу от профессора В. Букеля, которому Алекс послал препринт с результатами магнитных измерений. Его поздравления нас очень ободрили, так как мы начали понимать, что нам предстоят тяжелые времена, пока наши результаты будут приняты. В самом деле, когда мы заговаривали о нашем открытии, вначале мы встречали скептический прием, хотя наличие эффекта Мейсснера должно было бы убедить людей. Однако оказалось, что этот период был очень коротким.

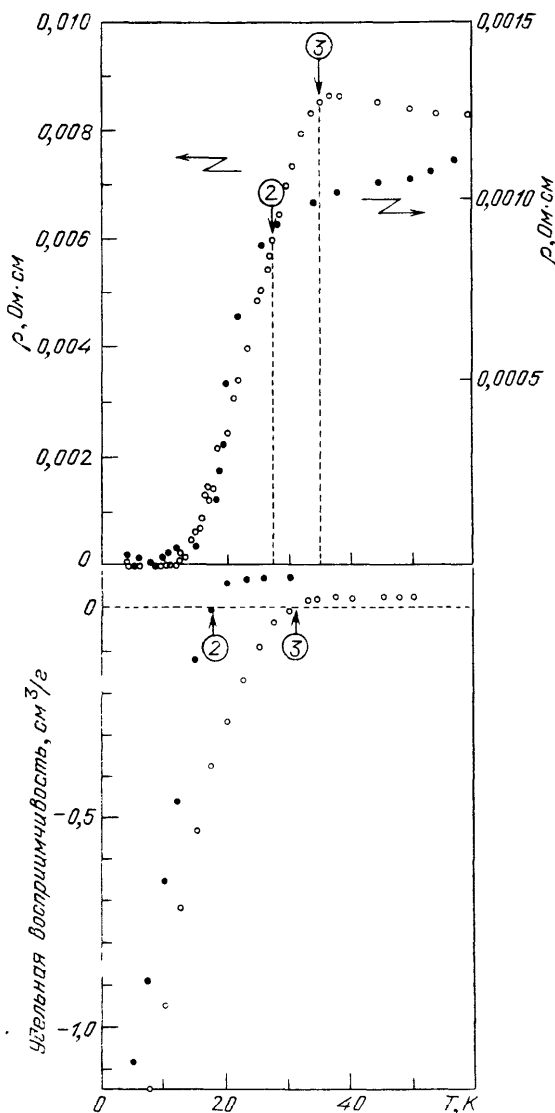


Рис. 11. Низкотемпературные сопротивления и восприимчивость ( $\text{La} - \text{Ba} - \text{Cu} - \text{O}$ ) образцов 2 (темные кружки) и 3 (светлые кружки) (из<sup>23</sup>).

Стрелками показано начало перехода по сопротивлению и перехода парамагнетик — диамагнетик соответственно

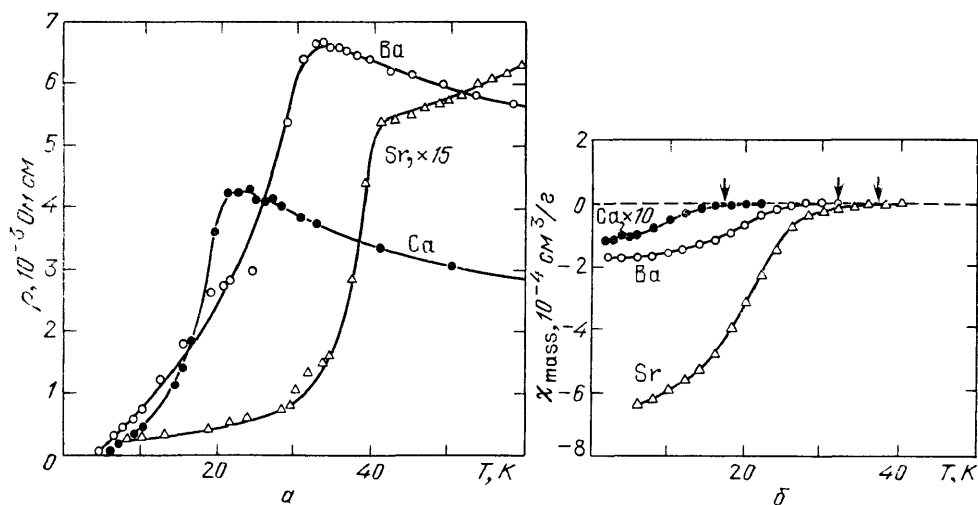


Рис. 12. *a* — Сопротивление как функция температуры для замещений Ca, Sr и Ba с отношениями концентрации атомов замещения к La 0,2/1,8; 0,2/1,8 и 0,15/1,85 соответственно; кривая для Sr растянута вертикально с коэффициентом 15 (из <sup>25</sup>). *б* — Магнитная восприимчивость указанных образцов; замещения Ca, Sr и Ba с полными массами образца 0,14, 0,21 и 0,13 г соответственно; кривая для Ca растянута с коэффициентом 10; стрелки показывают температуры начала переходов (из <sup>25</sup>)

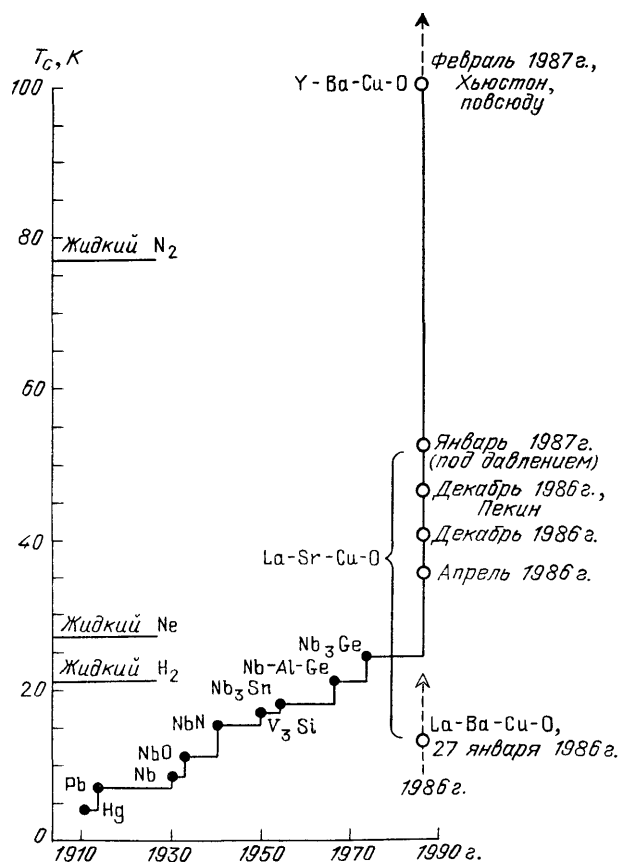


Рис. 13. Эволюция температуры сверхпроводящего перехода, последовавшая за открытием явления высокотемпературной сверхпроводимости (из <sup>26</sup>)

Мы продолжили магнитное обследование сверхпроводящих образцов и нашли ряд интересных свойств, связанных с поведением спинового стекла<sup>24</sup>. Затем интенсивно изучали зависимости намагниченности от магнитного поля и времени, перед тем как заняться осуществлением очевидной идеи, а именно заменить La на другие редкоземельные элементы — такие, как Sr и Ca (в особенности на  $\text{Sr}^{2+}$ , который имеет тот же самый ионный радиус, как и  $\text{La}^{3+}$ ).

Мы начали эксперимент с новыми материалами, которые показывали, что в образцах с замещением Sr  $T_c$  приближается к 40 К, и диамагнетизм был даже выше (рис. 12)<sup>25</sup>. Как раз в это время мы узнали из международного приложения к газете «Асахи симбун» (за 28 ноября 1986 г.), что группа профессора Танаки из Токийского университета повторила наши эксперименты и смогла подтвердить результаты<sup>26</sup>. Мы испытали особенное облегчение после того, как получили письмо от профессора Ч. В. Чу из Хьюстонского университета, который также утверждал, что в системе Ba — La — Si — O сверхпроводимость появляется при 35 К<sup>27</sup>. Коллеги, которые не обращали никакого внимания на нашу работу вообще, неожиданно встревожились. Прикладывая гидростатическое давление к образцам, профессор Чу смог сдвинуть сверхпроводящий переход с 35 до почти 50 К<sup>28</sup>. Изменение первоначального оксида путем введения меньшего иттрия на место большего La привело к гигантскому скачку  $T_c$  до 92 К в многофазной системе<sup>29</sup> (рис. 13). В одно мгновение десятки групп повторили эти эксперименты, и после небольших усилий в течение лишь нескольких дней новые сверхпроводящие соединения смогли быть выделенными и идентифицированными. Переход по сопротивлению в новых  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -соединениях заканчивался при 92 К (рис. 14), и даже более впечатляющим был тот факт, что эффект Мейсснера можно стало демонстрировать без всяких экспериментальных трудностей с жидким азотом в качестве охладителя. В масштабе времени порядка нескольких месяцев область сверхпроводимости испытала громадное обновление со взрывообразным повышением  $T_c$ , конца которому никто не может предсказать.

Описание открытия появилось в сентябре 1987 г. в номере журнала «Сайенс», посвященного европейским исследованиям<sup>29</sup>.

## 2. СВОЙСТВА НОВЫХ СВЕРХПРОВОДНИКОВ

Во второй части будут описаны свойства новых слоистых оксидных сверхпроводников. Со времени их открытия, о котором рассказывалось в первой части, на нас обрушилась настоящая лавина статей, поэтому все их невозможно рассмотреть в рамках данной лекции. Ближайшая международная конференция в Интерлакене (Швейцария) в феврале 1988 г. поставлена перед целью выполнить эту задачу. Поэтому в Стокгольме будет рассмотрено

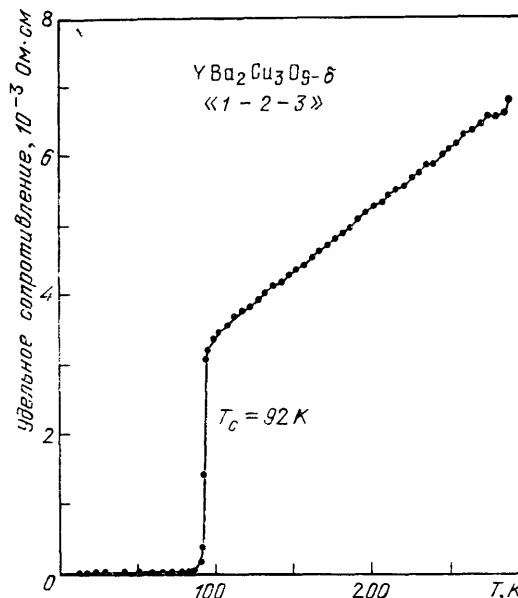


Рис. 14. Сопротивление монокристаллического образца  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7(9-\delta)}$  как функция температуры

только некоторое количество экспериментов: те, которые представляют важность в настоящий момент для понимания сверхпроводимости в слоистых оксидах меди. Некоторые из них мы проводили сами, другие — нет. Благодаря безумной активности в этой области возможно, что некоторые эквивалентные работы, имеющие приоритет, остались нам неизвестны. Если это действительно имеет место, то мы заранее приносим извинения и предлагаем считать данный текст не более чем записью лекции с показом иллюстраций.

После того как появление нового типа высокотемпературных сверхпроводников было подтверждено, один из первых возникших вопросов был: «Какой в них тип сверхпроводимости, является ли это снова куперовским

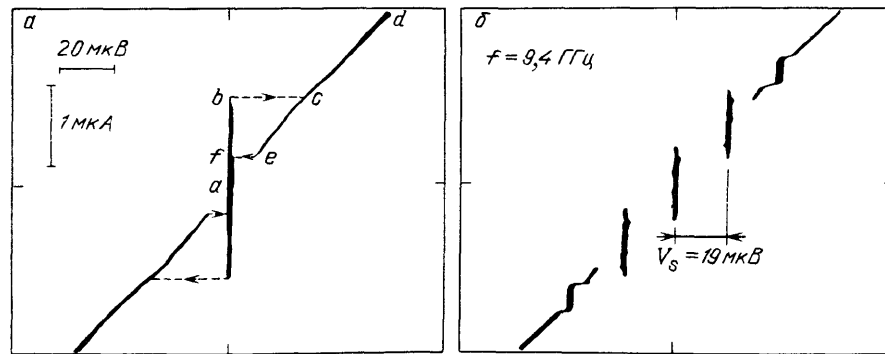


Рис. 15. *a* — Осциллограммы вольт-амперной характеристики, полученной при 4,2 К с помощью алюминиевого щупа на образце  $\text{La}_{1,85}\text{Sr}_{0,15}\text{CuO}_4$ ; штриховые линии добавлены для отличия между ветвями (из <sup>31</sup>). *б* — Ступеньки, вызываемые микроволновым излучением с частотой  $f = 9,4$  ГГц; все другие экспериментальные условия идентичны со случаем рис. *a* (из <sup>31</sup>)

спариванием<sup>30</sup> или нет?». На этот вопрос можно ответить утвердительно. Наиболее ранние эксперименты, дошедшие до нас, были проведены коллаборацией Сакле — Орсе. Эстев и др.<sup>31</sup> измеряли  $I$ — $V$ -характеристики отожженной  $\text{La}_{1,85}\text{Sr}_{0,15}\text{CuO}_4$  керамики, используя несверхпроводящие Pt — Rh, Cu-или Ag-контакты. Они наблюдали присущие сверхпроводникам характеристики слабой связи, к которым мы впоследствии вернемся. Сверхпроводник облучался микроволнами с  $\nu = 9,4$  ГГц, и наблюдались ступеньки Шапиро<sup>32</sup> с шагом  $V_s = 12$  мкВ. Из известной формулы Джозефсона<sup>33</sup>

$$V_s = \frac{h\nu}{q} \quad (2.1)$$

получалось  $q = 2e$ , т. е. существование куперовских пар. На рис. 15 показаны эти ступеньки. Из фундаментальных уравнений Лондона следует, что поток  $\phi$  через кольцо квантуется<sup>34</sup>:

$$\begin{aligned} \phi &= n\phi_0, \\ \phi_0 &= \frac{hc}{q}. \end{aligned} \quad (2.2)$$

Важный эксперимент, являвшийся непосредственным продолжением классических экспериментов 1961 г., был выполнен в Бирмингеме (Англия) Гоу и др.<sup>35</sup> Они с помощью радиочастотного СКВИД-магнитометра измеряли скачок малых целых значений кванта потока  $\phi_0$  внутри и вне кольца, сделанного из  $\text{Y}_{1,2}\text{Ba}_{0,8}\text{CuO}_4$  (рис. 16). Их результат ясно подтвердил, что  $q = 2e$ .

Чтобы понять механизм, необходимо понять природу носителей заряда. Ранние эксперименты<sup>23</sup> указывали на локализацию при добавлении двухвалентных ионов  $\text{Ba}^{2+}$  или  $\text{Sr}^{2+}$  и  $\text{Ca}^{2+}$  со слабелегированным  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ . Наи-

более вероятно, что эти ионы заменяли трехвалентные ионы  $\text{La}^{3+}$ . Из условия электронейтральности следует, что соединение должно содержать дырки. Последующие измерения термо-э. д. с. подтвердили это предположение<sup>36</sup>. По-видимому, дырки локализованы на ионах Cu. Так как валентность меди в стехиометрическом диэлектрике  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  равна двум, легирование создавало бы ион  $\text{Cu}^{3+}$ . Таким образом, должно наблюдаться смешанное состояние  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{3+}$ . Согласно этой же аргументации состояние со смешанной валентностью, по-видимому, должно было бы существовать и в  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  ( $\delta \sim 0,1$ ). Фотоэлектронные спектры коровских электронов, приведенные Фужимори и др.<sup>37</sup> и Бьянком и др.<sup>38</sup>, в  $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)_2\text{CuO}_{4-y}$  и  $\text{YBa}_2\text{La}_3\text{Cu}_{6,7}$  не обнаружили  $2p3d^8$  состояний, являющихся следствием  $3d^8$  состояний  $\text{Cu}^{3+}$  (подчеркивание обозначает дырку). Однако возбуждения согласуются с наличием дырок L в кислородной зоне, т. е. преобладает

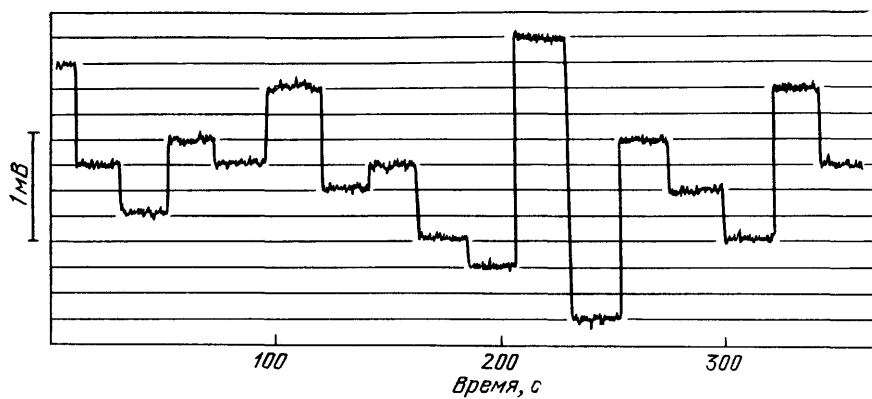


Рис. 16. Выходные данные радиочастотного СКВИД-магнетометра, показывающие малые целые числа квантов потока, проникающие в кольцо и выходящие из него (из<sup>35</sup>)

$3d^9L$ -конфигурация для формального  $\text{Cu}^{3+}$ -состояния. Рентгеновское фотопоглощение вблизи края тонкой структуры также интерпретировалось таким же способом, в отличие от других известных соединений меди. Эмиссионные спектры группы Петрова<sup>39</sup> говорили о том же, так как порог возбуждений был совместим с наличием дырок в гибридизованной зоне  $\text{Cu} - \text{O}$ . Из этих данных обе группы пришли к выводу о наличии сильных корреляционных эффектов среди валентных носителей. Однако эти результаты оспариваются другими группами, работающими в этой области, в частности над спектрами, связанными с интерпретацией сателлитных линий атомов Cu. Прекрасное прямое подтверждение наличия дырок в кислородных р-уровнях как L было выполнено Нюкером и др.<sup>40</sup>. Эти авторы исследовали возбуждение из коровских уровней 1s-электронов кислорода на пустые 2p-состояния кислорода с энергией 528 эВ. Это были чисто кислородные эксперименты. Если бы дырок на р-уровне не было, никакое поглощение не наблюдалось бы. На рис. 17 эти данные обобщены для  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  и  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ . Видно, что для  $x = 0$  и  $\delta = 0,5$  кислородные р-дырки отсутствуют и, таким образом, никакое поглощение не наблюдается, в то время как при увеличении  $x$  или при уменьшении  $\delta$  плотность 2p-дырок на ферми-поверхности обнаруживается в обоих соединениях.

Существенный интерес представляет зависимость температуры перехода от концентрации дырок. Недосток кислорода далее будет представляться в виде  $[\text{Cu} - \text{O}]^+$  как перекисное соединение, в котором вероятность дырки в  $3d^92p$ -состоянии примерно равна 70%, как уже говорилось выше, и вероятность  $3d^8$  равна 30%, как следует из недавних выводов<sup>41</sup>. Данные по эффекту Холла трудно анализировать в случае двухзонной проводимости,

которая возможна в этом оксиде меди вследствие известных компенсационных эффектов. Тем не менее М. В. Шафер, Т. Пенни и Б. Л. Олсон<sup>42</sup> определили концентрацию дырок в  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4-\delta}$ -соединения по реакции  $[\text{Cu} - \text{O}]^+ + \text{Fe}^{2+} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + \text{Fe}^{3+} + \text{O}^{2-}$ . На рис. 18 показана зависимость  $T_c$  от концентрации  $[\text{Cu} - \text{O}]^+$  с максимумом 35 К при 15% от полного содержания меди. Существует также явный порог при 5%. Из этого исследования ясно, что 15–16%  $[\text{Cu} - \text{O}]^+$  — это максимальное число дырок, которое может содержаться в структурах  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ . Вне этой концентрации формируются кислородные вакансии. Соотношение между  $T_c$  и  $[\text{Cu} - \text{O}]^+$

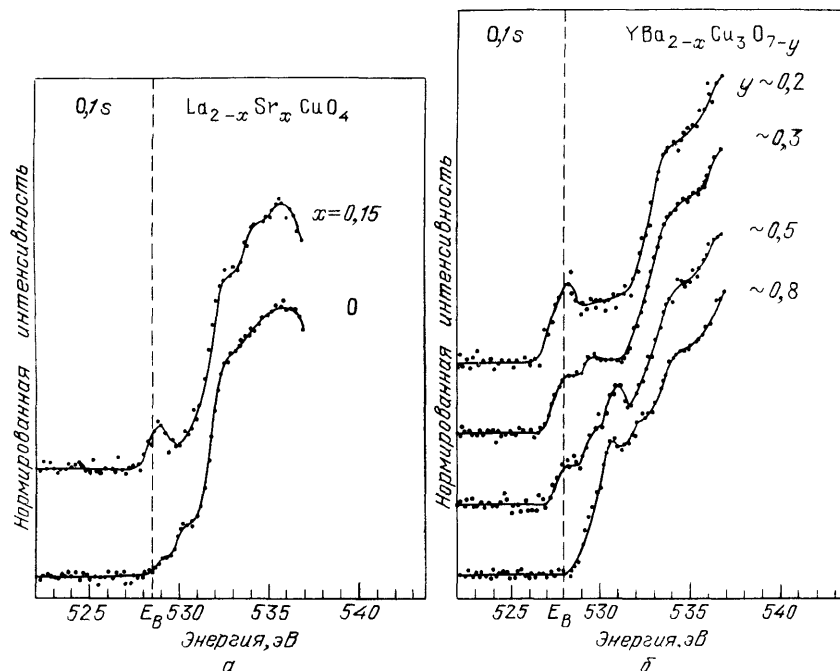


Рис. 17. Край поглощения 1s-уровня O в  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  (а) и  $\text{YBa}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$  (б), измеряемый с помощью энергетических потерь (из  $2_{40}^{40}$ ).

Штриховой линией показана энергия связи 1s-уровня O, определяемая рентгеновской фотоэмиссией. В рамках интерпретации спектра с помощью плотности незанятых состояний эта линия соответствовала бы энергии Ферми

в  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  было распространено и на  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ . На рис. 18 показаны результаты в предположении, что два слоя в соединении 1–2–3 являются активными для  $\delta \approx 0,1$  и  $\delta \approx 0,3$ , т. е. с  $T_c$  92 К и 55 К<sup>43</sup>. Последний переход, впервые наблюдавшийся Тарансоном с сотрудниками, можно хорошо видеть при плазменном окислении кислорододефицитных соединений Y при почти комнатной температуре.  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4-y}$  с его менее сложной структурой легче позволяет проверять различные модели. Его магнитные свойства ниже предельной концентрации дырок,  $x = 0,05$ , представляют собой интерес. Для  $x = 0$  восприимчивость  $\chi(T) = M(T)/H$  имеет максимум при низких полях порядка  $H = 0,05$  Т ниже 300 К. Этот максимум увеличивается по высоте и сдвигается в область низких температур при повышении поля до 4,5 Т<sup>44</sup>, как показано на рис. 19, а. Такое поведение является указанием на волны спиновой плотности или на антиферромагнитные флуктуации. Действительно, эксперименты по дифракции нейтронов<sup>45</sup> доказали наличие трехмерного антиферромагнитного упорядочения вплоть до 240 К, зависящего от кислородной стехиометрии (т. е. от концентрации дырок). Структура показана на рис. 19, б. Последующие эксперименты по рассеянию нейтронов на монокристалле обнаружили новые



двумерные (2D) антиферромагнитные корреляции как выше, так и ниже температур Нееля  $T_N$ , как это показано на рис. 20. Это мгновенное (не усредненное по времени) упорядочение, наблюдаемое даже выше комнатной температуры, было названо квантовой спиновой жидкостью (КСЖ)<sup>46</sup>. Наличие

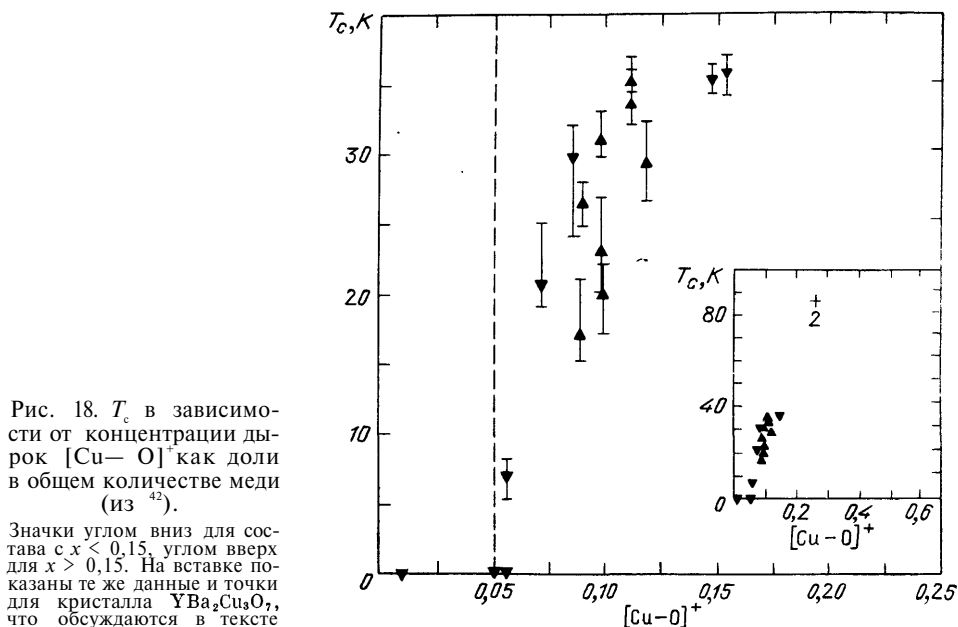


Рис. 18.  $T_c$  в зависимости от концентрации дырок  $[Cu-O]^+$  как доли в общем количестве меди (из<sup>42</sup>).

Значки углом вниз для состава с  $x < 0,15$ , углом вверх для  $x > 0,15$ . На вставке показаны те же данные и точки для кристалла  $YBa_2Cu_3O_7$ , что обсуждаются в тексте

антиферромагнетизма (АФ) дает поддержку моделям, в которых дырки приводят либо к локализации, либо к спариванию в пределе сильной связи, как было предложено Эмери<sup>47</sup> и другими<sup>48</sup>. Резонансные валентные связи также имеют отношение к АФ-состоянию<sup>49</sup>.

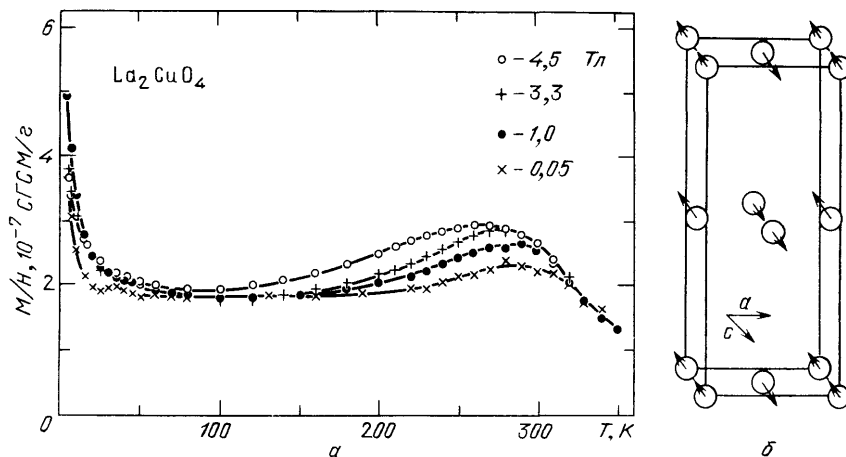


Рис. 19. *a* — Температурная зависимость магнитной восприимчивости  $\chi = M/H$   $La_2CuO_4$  для различных полей  $H$  (из<sup>44</sup>). *б* — Спиновая структура антиферромагнитного  $La_2CuO_{4-y}$ ; для ясности показаны только узлы меди в орторомбической элементарной ячейке (из<sup>45</sup>)

Из превалирования магнитных взаимодействий, как основной причины появления высокотемпературной сверхпроводимости, можно было бы ожидать отсутствия изотопического эффекта. Это происходит потому, что указанный эффект имеет место в том случае, когда куперовские пары образуются вследствие обмена фононами, как это имело место для большинства

ранее известных металлических сверхпроводников. Действительно, замещение  $O^{16}$  на  $O^{18}$  в соединении  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ , сделанное в ИТТ, не привело к сдвигу  $T_c$ <sup>50</sup>. Однако эксперименты по замещению в оксиде  $La_{2-x}Si_xCuO_{4-y}$ , выполненные вскоре после этого, продемонстрировали изотопический эффект с  $0,14 < \beta < 0,35$ <sup>51</sup> по сравнению с полным эффектом  $\beta = 1/2$ , вытекающим из выражения для случая слабой связи<sup>10</sup>

$$T_c = 1,13\theta_D \exp \left( -\frac{1}{N(E_F)V^*} \right) \quad (2.3)$$

с дебаевской температурой  $\theta_D \sim 1/M^{1/2}$  для приведенной массы. Таким образом, в лантановом соединении присутствует движение атомов кислорода. Так как очень маловероятно, что механизм в соединениях 1—2—3 существенно другой, то движение кислорода должно существовать и в них. Вот

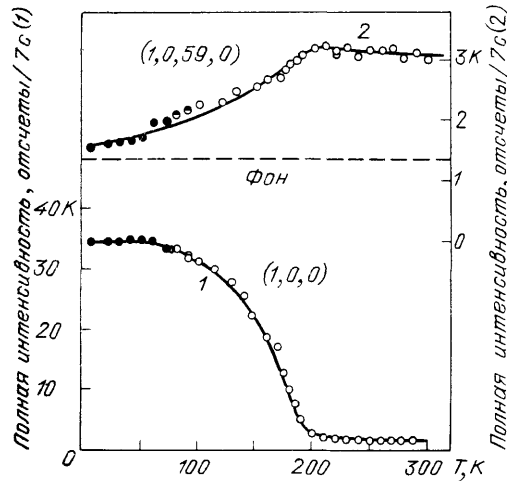


Рис. 20. Температурная зависимость магнитной восприимчивости (1, 0, 0)-трехмерного брэгговского антиферромагнитного пика (1) и двумерной (1; 0,59; 0)-квантовой спиновой жидкости (2) (из<sup>46</sup>).

Светлые и темные значки соответствуют различным экспериментам

почему отсутствие изотопического эффекта не исключает фононного механизма, который должен давать вклад при наличии в системе поляронов Яна — Теллера. Действительно, последующие более аккуратные измерения показали слабый изотоп-эффект в  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  с  $\Delta T_c \approx 0,3 - 0,5$  K<sup>52</sup>. Из этих результатов, по-видимому, следует, что существует по крайней мере несколько взаимодействий, приводящих к высокой температуре перехода, причем квазидвумерные свойства определенно должны быть приняты во внимание.

Рентгеновские и фотоэмиссионные исследования, упомянутые выше, указывают на сильные корреляционные эффекты. Удостоверившись в существовании куперовских пар, тем не менее необходимо ответить на вопрос о том, относятся ли новые сверхпроводники к системам с сильной или слабой связью. В последнем случае отношение щели  $2\Delta$  к  $kT_c$  равно<sup>10</sup>

$$\frac{2\Delta}{kT_c} = 3,52, \quad (2.4)$$

в то время как в первом существенно больше.

Туннельные эксперименты широко использовались для определения щели в классических сверхпроводниках. Однако очень маленькая длина когерентности дает слишком низкое значение  $2\Delta$ , это будет обсуждаться ниже<sup>53</sup>. Инфракрасные эксперименты по отражению и прохождению на керамиках находятся еще в ранней стадии. С большей доступностью монокристаллов  $YBa_2Cu_3O_7$ , инфракрасные данные на керамике становятся менее уместными. Но широко цитируются в большинстве недавних работ. Прекрасный пример изучения спектров отражения являют работы Шлессингера и др.<sup>54</sup> на сверхпроводящем  $YBa_2Cu_3O_7$  с учетом друдовского вклада, извлеченного из несверхпроводящего  $YBa_2Cu_3O_{6,7}$ .

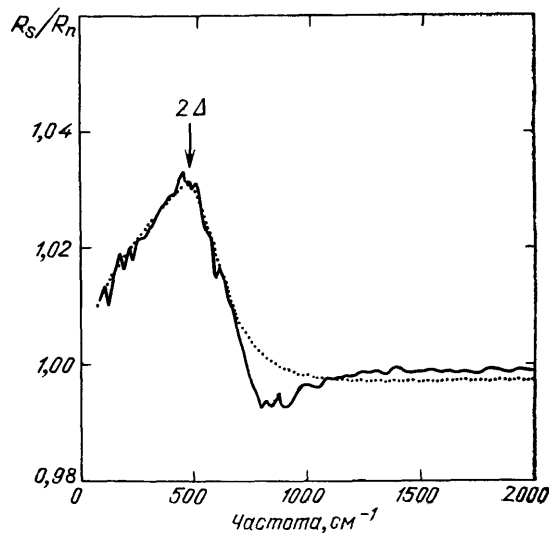
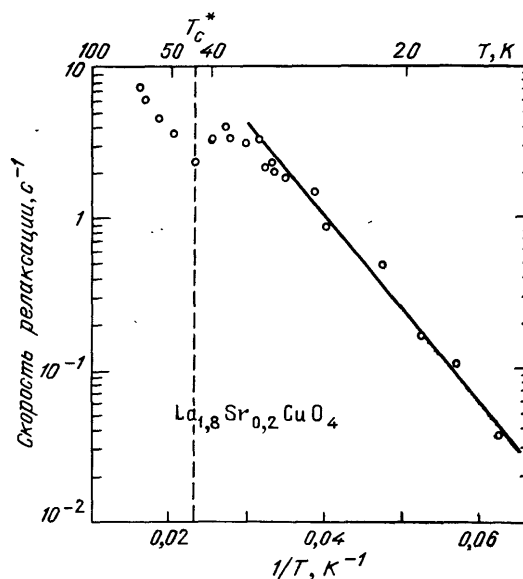
Из пика в сверхпроводящем состоянии авторы получили согласно теории Маттиса — Бардина  $2\Delta_{ab}/kT_c \approx 8$ , т. е. сильную связь в плоскостях Cu — O (рис. 21). Эксперименты по ЯМР-релаксации, выполненные Мали и др.<sup>55</sup>, хотя еще и не проанализированные до конца, дали два значения щели с соотношениями 4,3 и 9,3, соответственно. Последнее из них находится довольно близко к полученному из инфракрасных данных.

Эксперименты по ЯМР-релаксации были среди первых, которые в свое время доказали существование щели в сверхпроводнике<sup>56</sup>. Они также, по видимому, важны и для нового класса сверхпроводников. Измерение спин-решеточной релаксации  $^{139}\text{La}$  в  $\text{La}_{1,8}\text{Sr}_{0,2}\text{CuO}_{4-\delta}$  при нулевом поле ниже  $T_c$  дает поведение  $1/T_1 \sim \exp(-\Delta/kT)$  (рис. 22) с энергией активации  $\Delta = 1,1$  мэВ (при низких температурах  $kT \ll 2\Delta$ ) в системе с  $T_c = 38$  К. Было получено отношение  $2\Delta/kT_c = 7,1$ <sup>57</sup>. Следовательно, сильная связь присутствует также и в La-соединении. Этавеличина  $\Delta$  может быть приписана к щели параллельности плоскости. Действительно, как можно показать по инфракрасному отражению на порошках измерения щели вдоль с-оси дают отношение  $2\Delta_c/kT_c \approx 2,5$ <sup>58</sup>. Таким образом, связь между слоями, по видимому, слабая. Такие существенно анизотропные свойства ранее не наблюдались в других сверхпроводниках.

Из первых измерений сопротивления как функции магнитного поля был получен наклон  $dH_{c2}/dT$  вблизи  $T_c$  и затем была проведена экстраполяция к очень большим значениям критических полей при низких температурах. Из большого числа опубликованных работ мы отметим работу Декруа и др.<sup>59</sup>, потому, что она была первой работой, указывающей на скачок в теплоемкости при  $T_c$ . Эта группа из Женевского университета нашла, что  $dH_{c2}/dT = -2,5$  Тл/К, что при экстраполяции дает  $H_{c2}(T=0) = 64$  Тл.

Из известной формулы для критического поля в сверхпроводниках второго рода

$$H_{c2} = \frac{\phi_0}{2\pi\xi^2} \quad (2.5)$$

Рис. 21. (Из <sup>54</sup>)Рис. 22. (Из <sup>57</sup>)

можно вычислить, что длина когерентности  $\xi$  является величиной порядка периода решетки. В действительности оценки длин когерентности дают еще меньшие значения; недавние результаты на монокристаллах группы ИБМ в Йорктоун-Хейтс<sup>60</sup> и стенфордской группы на эпитаксиальных пленках<sup>61</sup> дают величины  $\xi_c \approx 3-4 \text{ \AA}$  для длины когерентности, параллельной оси  $c$ , и  $\xi_{ab} \approx 20-30 \text{ \AA}$  перпендикулярно к оси  $c$ .

Такие малые значения длин когерентности можно ожидать, если рассмотреть соотношение между  $\xi$ , щелью и энергией Ферми  $E_F$ . В свое время Вайскопф<sup>62</sup> получил с помощью принципа неопределенности Гейзенберга соотношение

$$\xi \approx \frac{E_F}{\Delta} d. \quad (2.6)$$

В равенстве (2.6)  $d$  — длина экранирования, которая, как можно предположить, имеет величину порядка периода решетки. Отношение близко к единице благодаря большой  $\Delta$  и малой  $E_F$ . Последнее следует из низкой концентрации носителей и разумной электронной массы.

Следовательно, в оксидах  $\xi$  существенно меньше, чем в металлах. Так как  $\Delta$  анизотропна, анизотропна и  $\xi$ . Сравнимые величины  $E_F$  и  $\Delta$  показывают, что большинство носителей участвуют в сверхпроводимости при температурах  $T < T_c$ , в отличие от классических сверхпроводников, где  $E_F \gg \Delta \approx 1,7 kT_c$ .

Малые длины когерентности в слоистых медно-оксидных сверхпроводниках важны как с точки зрения теории эксперимента, так и с точки зрения применимости. Малые  $\xi$  и концентрация носителей порядка  $n \approx 10^{21} \text{ см}^{-3}$  заставляют задуматься, не является ли более подходящим описание с по-

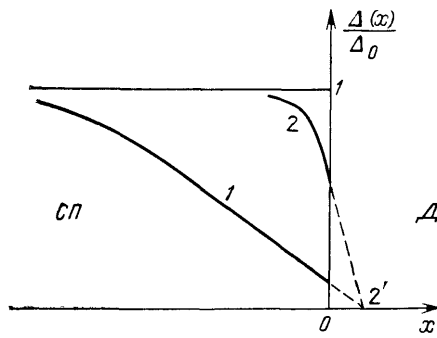


Рис. 23. Профиль парного потенциала в сверхпроводниках с малой длиной когерентности вблизи границы сверхпроводник-диэлектрик (из<sup>53</sup>).

Кривая 1 для  $T \lesssim T_c$ , 2 для  $T \ll T_c$

мощью конденсации бозонов, т. е. существование куперовских пар в прямом пространстве в отличие от спаривания в пространстве волновых векторов, как в классической теории БКШ<sup>10</sup>, которое так хорошо описывало металлы с большими длинами  $\xi$  и концентрацией  $n$ . Действительно, Шафрот<sup>63</sup> еще в 1955 г. впервые построил теорию сверхпроводимости с конденсацией бозонов. Отсылая к фазовой диаграмме на рис. 1,2<sup>11</sup>, можно рассматривать линию металлической сверхпроводящей фазы как теорию БКШ со слабой связью, а границу сверхпроводящего диэлектрика для большой константы связи  $\lambda$  — как линию теории Шафрота.

Малые длины когерентности приводят к существенному ослаблению потенциала пар на поверхностях и на границах, как это подчеркивалось Дейгером и Мюллером<sup>53</sup>. Используя выражения для эффективной длины в<sup>64</sup> в граничном условии для контакта сверхпроводник — диэлектрик, можно получить профиль  $\Delta(x)$ , как показано на рис. 23 для  $T \lesssim T_c$  и  $T \ll T_c$ .

Аналогичное поведение будет и в случае контактов сверхпроводник — нормальный металл (СН). Таким образом, подавление параметра порядка, связанное с экспериментами с СДС- и СНС-системами, будет давать туннельные характеристики<sup>33</sup> с сильно уменьшенными значениями наблюдаемой величины  $\Delta$ . Как следствие, такие эксперименты менее надежны, чем инфракрасное и ЯМР для определения  $\Delta$ , и действительно приводят к ошибочным выводам о бесщелевой сверхпроводимости с помощью точечноконтактной спектроскопии<sup>65</sup>.  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  претерпевает переход из тетрагональной в орто-

ромбическую фазу вблизи 700 °С. Так, при охлаждении образуются (110) двойниковые плоскости, разделяющие орторомбические области и приводящие к внутризерновым джозефсоновским переходам, или слабым связям. Такие переходы образуют сеть, разделяющую кристаллиты на джозефсоновски связанные домены, в которых также возможно существование захваченных потоков. Следовательно, даже монокристалл представляет собой сверхпроводящее стекло при соответствующем приложенном магнитном поле.

Основной гамильтониан, учитывающий фазы, имеет вид <sup>22</sup>

$$\beta \mathcal{H} = - \sum J_{ij} \cos(\phi_i - \phi_j - A_{ij}); \quad (2.7)$$

здесь  $J_{ij}$  — джозефсоновская константа связи между доменами. Фазовый фактор  $A_{ij} = K_{ij}H$  вносит случайность при  $H \neq 0$ , так как  $K_{ij}$  — случайный геометрический фактор. Недавно появился обзор <sup>66</sup>, посвященный состоянию сверхпроводящего стекла.

Первое экспериментальное проявление свойств сверхпроводящего стекла было получено из данных по намагничиванию при охлаждении в поле

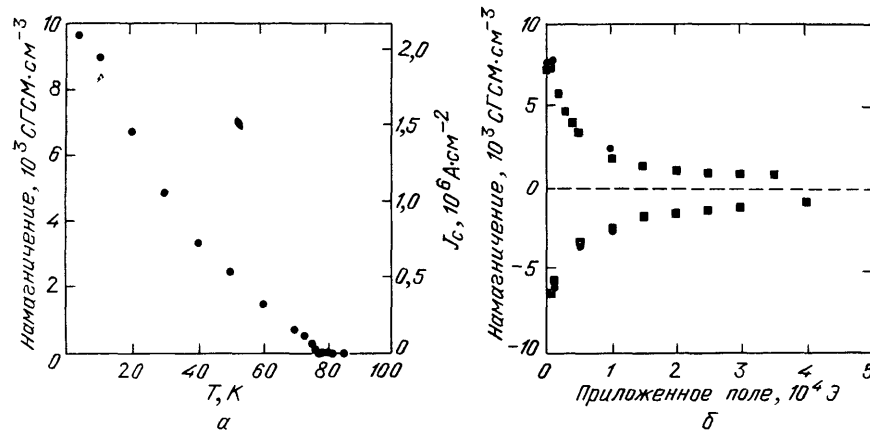


Рис. 24. *а* — Объемное намагничивание как функция увеличения температуры для эпитаксиального образца; масштаб по оси  $y$  справа получен с помощью формулы Бина  $J_c = 30 M/d$  для среднего радиуса образца  $d = 0,14$  см (из <sup>68</sup>). *б* — Ограничение в зависимости от приложенного поля при 4,2 К для двух образцов (из <sup>68</sup>)

и без поля <sup>24,67</sup> в  $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ -керамиках. Помимо того, что плоскости двойникования приводят к внутризерновым переходам, в таких материалах существуют также переходы, связанные с границами зерен. Величины  $J_j$  для последних существенно меньше, и распаривание происходит при меньших магнитных полях и токах  $j_c$ . Соответственно наблюдавшиеся критические токи в керамике по порядку величины равны  $10^3$ – $10^4$  А/см<sup>2</sup> <sup>68</sup>, в то время как в эпитаксиальных пленках <sup>69</sup> и монокристаллах  $10^6$ – $10^7$  А/см<sup>2</sup> <sup>70</sup>. Последняя работа, выполненная двумя группами в ИБМ, является наибольшим достижением в этой области.

Глубина затухания волновых функций в СНС- и СДС-переходах в обоих случаях имеет величину порядка  $\xi(0)$ . Это влечет за собой аномальную температурную зависимость  $J_c \sim (T - T_c)^2$ . Такое поведение можно видеть в области промежуточных температур для  $J_c(T)$  в  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  эпитаксиальном слое, нанесенном на  $\text{SrTiO}_3$ , на рис. 24 <sup>68</sup>. Такие критические токи приемлемы для применения тонких пленок при 77 К в слабых магнитных полях, в то время как керамики с их существенно меньшими  $J_c$  требуют существенной изобретательности или, возможно, нового типа высокотемпературных сверхпроводников, отличных от существующих.

Геометрическое критическое магнитное поле  $H_{c1}^*$  имеет порядок (см. <sup>22)</sup>

$$H_{c1}^* = \frac{\phi_0}{2S}, \quad (2.8)$$

где  $S$  — проекция площади сверхпроводящей петли с однородной фазой. В монокристалле площадь областей порядка  $S = 100 \text{ мкм}^2$ , в то время как площадь зерна керамики  $S = 1-10 \text{ мкм}^2$ . В согласии с равенством (2.8),  $H_{c1}^*$  — порядка 0,5 Гс для проникновения поля  $H$  в разрушении в двойниковой кристалл и от 5 до 100 Гс для разрушения межгранулярной сетки в керамике.

Со времени публикации работы о существовании нового класса материалов интерес и число работ существенно превзошли наши ожидания. Первоначальной целью было показать, что оксиды как сверхпроводники могут «работать лучше», чем металлы и сплавы. Благодаря этому неистовству прогресс в области эксперимента был очень большим и, по-видимому, продолжается. Это также поможет в поисках новых соединений, с  $T_c$ , достигающими по меньшей мере 130 К (см. рис. 13). Количественные теоретические модели также ожидаются в обозримом будущем. Первыми, возможно, будут феноменологические теории. На этом быстро растущем дереве исследований отдельные ветви становятся сильными — такие, например, как связанные со свойствами стекол; развивается технология монокристаллов, эпитаксиальных пленок и приготовления керамики, причем две последние чрезвычайно важны для приложений. Первые из них будут доминировать в слаботочных микроэлектронных областях, в то время как последние должны будут служить в сильноточных областях. С этим связаны наши надежды в передаче электроэнергии и, далее, в использовании сильных магнитных полей — например, для покорения потоков частиц в ускорителях и плазмы в термоядерных установках.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

##### *К разделу 1*

1. Müller K. A. // Structural Phase Transitions and Soft Modes/Ed. E. J. Samuelsen, E. Andersen, J. Feder. — Oslo, Universitetsforlaget, 1971. — P. 85.
2. Schneider T., Stoll E. // Physica. 1971. V. 55. P. 702.
3. Schooley J. F., Frederikse H. P. R., Hosler W. R., Pfeiffer E. R. // Phys. Rev. 1957. V. 159. P. 301.
4. Baratoff A., Binnig G. // Physics. Ser. B. 1981. V. 108. P. 1335.  
Baratoff A., Binnig G., Bednorz J. G., Gervais F., Servoin J. L. // Superconductivity in d- and f-Band Metals; Proceedings of the IV Conference on Superconductivity in d- and f-Band Metals/Ed. W. Buckel, W. Weber. — Karlsruhe: Kernforschungszentrum, 1982. — P. 419.
5. Binnig G., Baratoff A., Hoenig H. E., Bednorz J. G. // Phys. Rev. Lett. 1980. V. 45. P. 1352.
6. Müller K. A., Pommerantz M., Knoedler C. M., Abraham D. // Ibidem. P. 832.
7. Beasley M. R., Geballe T. H. // Phys. Today. 1984. V. 30, No. 10. P. 60.  
Mueller J. // Rep. Prog. Phys. 1980. V. 43. P. 663.
8. Johnston D. C., Prakash H., Zachariasen W. H., Vismanathan R. // Mat. Res. Bull. 1973. V. 8. P. 777.
9. Sleight A. W., Gillson J. L., Bierstedt F. E. // Sol. State Commun. 1975. V. 17. P. 27.
10. Bardeen J., Cooper L. N., Schrieffer J. R. // Phys. Rev. 1957. V. 108. P. 1175.
11. Chakraverty B. K. // J. Phys. Lett. 1979. V. 40. P. L99; J. Phys. 1981. V. 42. P. 1351.
12. Hock K. H., Nickisch H., Thomas H. // Helv. Phys. Acta. 1983. V. 56. P. 236.
13. Goodenough J. B., Longo M. // Magnetic and Other Properties of Oxide and Related Compounds//Landolt-Börnstein. New Series. V. III/4a: Crystal and Solid State Physics/Ed. K. H. Hellwege, A. M. Hellwege. — Berlin: Heidelberg; New York: Springer-Verlag, 1970. — P. 262. Fig. 73.

14. Bednorz J. G., Müller K. A., Arend H., Gränicher H.//Mat. Res. Bull. 1983. V. 18. P. 181.
15. Vasanthacharya N. Y., Ganguly P., Goodenough J. B., Rao C. N. R.//J. Phys. Ser. C. 1984. V. 17. P. 2745.
16. Michel C., Er-Rakho L., Raveau B.//Mat. Res. Bull. 1985. V. 20. P. 667.
17. Michel C., Raveau B.//Chim. et Min. 1984. T. 21. P. 407.  
Интересно, что еще в 1973 г. J. B. Goodenough, G. Demazeaux, M. Pouchard, P. Hagenmüller (J. Sol. State Chem. 1973. V. 8. P. 325) в Бордо и позднее И. С. Шаплыгин, Б. Г. Кахан и В. Б. Лазарев (ЖНХ. 1979. Т. 24. С. 1478) проводили исследования слоистых купратов с точки зрения каталитических применений.
18. Suzuki M., Murakami T., Inamura T.//Симку (япон.). 1981. Т. 24. С. 67.  
Enomoto Y., Suzuki M., Murakami T., Innukai T., Inamura T.//Japan. J. Appl. Phys. 1981. V. 20. P. L661.
19. Bednorz J. G., Müller K. A.//Zs. Phys. Kl. B. 1986. Bd 64. S. 189.
20. Bednorz J. G., Takashige M., Müller K. A.//Mat. Res. Bull. 1987. V. 22. P. 819.
21. Bowman D. R., Stroud D.//Phys. Rev. Lett. 1985. V. 52. P. 299.
22. Ebner C., Stroud D.//Phys. Rev. Ser. B. 1985. V. 31. P. 165 (и ссылки там).
23. Bednorz J. G., Takashige M., Müller K. A.//Europhys. Lett. 1987. V. 3. P. 379.
24. Müller K. A., Takashige M., Bednorz J. G.//Phys. Rev. Lett. 1987. V. 58. P. 1143.
25. Bednorz J. G., Müller K. A., Takashige M.//Science. 1987. V. 236. P. 73.
26. Takagi H., Uchida S., Kitazawa K., Tanaka S.//Japan. J. Appl. Phys. Lett. 1987. V. 26. P. L123.  
Uchida S., Takagi H., Kitazawa K., Tanaka S.//Ibidem. P. L151.
27. 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.
28. 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.//Ibidem. P. 908.  
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.//Ibidem. P. 911.
29. Müller K. A., Bednorz J. G.//Science. 1987. V. 237. P. 1133.

## К разделу 2

30. Cooper L. N.//Phys. Rev. 1956. V. 104. P. 1189.
31. Estève D., Martins J. M., Urbina C., Devoret M. H., Collin G., Monod P., Ribault M., Revcolevschi A.//Europhys. Lett. 1987. V. 3. P. 1237.
32. Shapiro S.//Phys. Rev. Lett. 1963. V. 11. P. 80.
33. Josephson B. D.//Phys. Lett. 1962. V. 1. P. 251.
34. London F.//Superfluids. — New York: J. Wiley and Sons, 1950. — V. 1. P. 152.
35. Gough C. E., Colclough M. S., Forgan E. M., Jordan R. G., Keene M., Muirhead C. M., Rae A. I. M., Thomas N., Abell J. S., Sutton S.//Nature. 1987. V. 326. P. 855.
36. Steglich F., Bredl C. D., de Boer F. R., Lang M., Rauchschwalbe U., Rietschel H., Schefzyk R., Sparn G., Stewart G. R.//Phys. Scripta. 1987. V. 19. P. 253.
37. Fujimori A., Takayama-Muromachi E., Uchida Y., Okai B.//Phys. Rev. Ser. B. 1987. V. 35. P. 8814.
38. Bianconi A., Castellano A. C., De Santis M., Delogu P., Gargano A., Giorgi R.//Sol. State Commun. 1987. V. 63. P. 1135.  
Bianconi A., Castellano A. C., De Santis M., Politis C., Marcelli A., Mobilio S., Savoia A.//Zs. Phys. Kl. B. 1987. Bd 67. S. 307.
39. Thiry P., Rossi G., Petroff Y., Revcolevschi A., Jegoudez J.//Europhys. Lett. 1988. V. 5. P. 55.
40. Nücker M., Fink J., Fuggle J. C., Durham P. J., Temmerman W. M.//Phys. Rev. Ser. B. 1988.
41. Steiner P., Hüfner S., Kinsinger V., Sander I., Siegwart B., Schmitt H., Schulz R., Junk S., Schwitzgebel G., Gold A., Politis C., Müller H. P., Hoppe R., Kemmler-Sack S., Kunz C.//Zs. Phys. Kl. B. 1988. Bd 69. S. 449.
42. Shafer M. W., Penney T., Olson B. L.//Phys. Rev. Ser. B. 1987. V. 36. P. 4047.
43. Tarascon J. M., McKinnon W. R., Greene L. H., Hull G. W., Vogel E. M.//Ibidem. P. 226.  
См. также: Bagley B. G., Greene L. H., Tarascon J. M., Hull G. W.//Appl. Phys. Lett. 1987. V. 51. P. 622.

44. Greene R. L., Maletta H., Plaskett T. S., Bednorz J. G., Müller K. A.//Sol. State Commun. 1987. V. 63. P. 379.
45. Vaknin D., Sinha S. K., Moncton D. E., Johnston D. C., Newsam J. M., Safinya C. R., King H. E. Jr.//Phys. Rev. Lett. 1987. V. 58. P. 2802.
46. Shirane G., Endoh Y., Birgeneau R. J., Kastner M. A., Hida-ka Y., Oda M., Suzuki M., Murakami T.//Ibidem. V. 59. P. 1613.
47. Emery V. J.//Ibidem. V. 58. P. 2794; Nature. 1987. V. 328. P. 756.
48. Hirsch J. E.//Phys. Rev. Lett. 1987. V. 59. P. 228.  
Cyrot M.//Sol. State Commun. 1987. V. 62. P. 821.
49. Anderson P. W.//Science. 1987. V. 235. P. 1196.  
Anderson P. W., Baskaran G., Zou Z., Hsu T.//Phys. Rev. Lett. 1987. V. 58. P. 2790.
50. Batlogg B., Cava R. J., Jayaraman A., Van Dover R. B., Kourouklis G. A., Sunshine S., Murphy D. W., Rupp L. W., Chen H. S., White A., Short K. T., Muijsce A. M., Rietman E. A.//Ibidem. P. 2333.  
Bourne L. C., Crommie M. F., Zettl A., zur Loye H. C., Keller S. W., Leary K. L., Stacy A. M., Chang K. J., Cohen M. L., Morris D. E.//Ibidem. P. 2337.
51. Faltens T. A., Ham W. K., Keller S. W., Leary K. J., Michaels J. N., Stacy A. M., zur Loye H. C., Morris D. E., Barbee III. T. T. W., Bourne L. C., Cohen M. L., Hoen S., Zettl A.//Ibidem. V. 59. P. 915.  
Batlogg B., Kourouklis G., Weber W., Cava R. J., Jayaraman A., White A. E., Short K. T., Rupp L. W., Rietman E. A.//Ibidem. P. 912.
52. Leary K. J., zur Loye H. C., Keller S. W., Faltens T. A., Ham W. K., Michaels J. N., Stacy A. M.//Ibidem. P. 1236.
53. Deutscher G., Müller K. A.//Ibidem. P. 1745.
54. Schlesinger Z., Collins R. T., Kaiser D. L., Holtzberg F.//Ibidem. P. 1958.
55. Mali M., Brinkmann D., Pauli L., Roos J., Zimmermann H., Hulliger J.//Phys. Lett. Ser. A. 1987. V. 124. P. 112.  
Следует заметить, что возможен и анализ данных по релаксации, дающей  $1/T_1 \sim T^3$ , что соответствует ожидаемому в случае анизотропных щелей.
56. Hebel L. C., Slichter C. P.//Phys. Rev. 1959. V. 113. P. 1504.
57. Seidel H., Hentsch F., Mehning M., Bednorz J. G., Müller K. A.//Europhys. Lett. 1987. 1988. V. 5. P. 647.
58. Schlesinger Z., Collins R. T., Shafer M. W.//Phys. Rev. Ser. B. 1987. V. 35. P. 7232.
59. Decroux M., Junod A., Bezingue A., Cattani D., Cors J., Jordan J. L., Stettler A., François M., Yvon K., Fischer Ø., Müller J.//Europhys. Lett. 1987. V. 3. P. 1035.
60. Worthington T. K., Gallagher W. J., Dinger T. R.//Phys. Rev. Lett. 1987. V. 59. P. 1160.
61. Kapitulnic A., Beasley M. R., Castellani C., Di Castro C.//Phys. Rev. Ser. B. 1988. V. 37. P. 537.
62. Weisskopf V. F.//The Formation of Cooper Pairs and the Nature of CERN, Superconducting Currents: Memorandum No. CERN 79-12. — Geneva: CERN. Theoretical Studies Division, Dec. 21, 1979.
63. Schafroth R.//Phys. Rev. 1954. V. 96. P. 1149, 1442; 1955. V. 100. P. 463.
64. De Gennes P. G.//Superconductivity of Metals and Alloys. — New York: Benjamin, 1968. — P. 229. — (Перевод://Сверхпроводимость металлов и сплавов. — М.: Мир, 1968).
65. Янсон И. К., Рыбальченко Л. Ф., Фисун В. В., Бобров Н. Л., Оболянский М. А., Брандт Н. Б., Мощалков В. В., Третьяков Ю. Д., Кауль А. Р., Трабой Н. Е.//ФНТ, 1987. Т. 13. С. 557.
66. Müller K. A., Blazey K. W., Bednorz J. G., Takashige M.//Physica. Ser. B. 1987. V. 148. P. 149.
67. Razavi F. S., Koffyberg F. P., Mitrovic B.//Phys. Rev. Ser. B. 1987. V. 35. P. 5323.
68. Kwak J. F., Venturini E. L., Ginley D. S., Fu W.//Novel Superconductivity: Proceedings of the International Workshop on Novel Mechanisms in Superconductivity/Ed. S. A. Wolf, V. Z. Kresin. — New York: Plenum Press, 1987. — P. 983.
69. Chaudhari P., Koch R. H., Laibowitz R. B., McGuire T. R., Gambino R. J.//Phys. Rev. Lett. 1987. V. 58. P. 2684.
70. Dinger T. R., Worthington T. K., Gallagher W. J., Sandstrom R. L.//Ibidem. P. 2687.