

Новое
в жизни,
науке,
технике

Подписная
научно-
популярная
серия

Издается
ежемесячно
с 1964 г.

В.А.Иванов И СВЕРХ- ПРОВОДИМОСТЬ, И СВЕРХ- ПРОВОДНИКИ...

5'91



Новое
в жизни,
науке,
технике

ХИМИЯ

Подписная
научно-популярная
серия

5/1991

Издается
ежемесячно
с 1964 г.

В. А. Иванов

И СВЕРХПРОВОДИМОСТЬ, И СВЕРХПРОВОДНИКИ...

СОДЕРЖАНИЕ

Экскурсия в сверхпроводимость	4
Плохой кристалл — хороший сверхпроводник	11
Высокотемпературные сверхпроводники	19
О причинах и природе нового явления	24
Литература	30



Москва
Издательство
«Знание»
1991

ББК 22.36
И20

Автор: ИВАНОВ Валерий Александрович — кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник Института общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова АН СССР.

Редактор: Е. Р. ВОРОНЦОВА

И20 **Иванов В. А.**
И сверхпроводимость, и сверхпроводники...
— М.: Знание, 1991.— 32 с.— (Новое в жизни, науке,
технике. Сер. «Химия»; № 5).

ISBN 5-07-001973-2

45 к.

Совсем недавно было обнаружено, что сверхпроводниками могут быть вполне доступные керамические материалы, но при умеренном охлаждении. Повышение их рабочей температуры открывало столь блестящие перспективы, особенно в экономике электроэнергии, что новые сообщения в печати появлялись буквально каждый месяц. Поэтому очень интересно проследить, как развиваются эти исследования теперь уже спустя несколько лет после такого ошеломляющего открытия.

1604110000

ББК 22.36

ISBN 5-07-001973-2

© Иванов В. А., 1991 г.

Еще лет пятнадцать назад академик В. Л. Гинзбург писал: «... Я не очень удивился бы, если прочел о создании высокотемпературного сверхпроводника в очередном номере физического журнала (другое дело, что в этом случае, по всей вероятности, возникла бы сенсация и о новостях мы узнали бы из газет или радиопередач). Но не менее вероятно, что высокотемпературные сверхпроводники создать очень трудно, а в принципе и невозможно». Эти слова отражают ситуацию в области сверхпроводимости вплоть до того времени, когда осуществился, к счастью, оптимистический прогноз. Пять лет назад после трех с лишним лет совместной работы швейцарские физики Карл Алекс Мюллер и Йоханн Джордж Беднорц обнаружили в синтезированном ими купрате падение электросопротивления, приближающееся к нулю, в промежутке температур от 35 до 13 К. Их небольшая статья с осторожным названием «Возможная высокотемпературная сверхпроводимость в соединении Ва — La — Cu — О» появилась в сентябрьском номере европейского журнала «Цайтшриф фюр физик». После подтверждений результатов последовали сенсационные открытия так называемой высокотемпературной сверхпроводимости новых составов. Зачастую новости сообщали средства массовой информации, не ограниченные временем запаздывания научных сообщений. Начался беспрецедентный в истории взрыв научной активности, завершения которой не предвидится и до сих пор. Ученые, признанные авторами открытия, были удостоены Нобелевской премии по физике уже в следующем году — в рекордно короткий срок для присуждения нобелевских премий. Нужно ощутить революционность этого открытия, чтобы понять нынешнюю атмосферу науки о сверхпроводимости и сверхпроводниках, надежды, которыми живут сейчас интенсивно работающие сотни лабораторий и институтов, десятки тысяч специалистов: физиков, химиков, технологов, материаловедов, инженеров из разных стран.

Несомненно, интересующиеся читатели знают, что такое сверхпроводимость, и знакомы с основными физико-химическими представлениями о строении твердых

тел. Тем не менее с общих позиций, вероятно, следует пояснить и напомнить основные понятия, факты и представления, сложившиеся в науке о сверхпроводящем состоянии вещества.

Удивительное состояние, в котором оказывается охлажденный материал после скачкообразного исчезновения сопротивления постоянному току (возникновения бесконечной проводимости), нидерландский физик Гейке Каммерлинг-Оннес назвал сверхпроводящим. Именно такое состояние обнаружено им впервые за три четверти века до открытия швейцарских ученых (у ртути ниже интервала температур от 4,23 до 4,13 К). С тех пор поиск сверхпроводников с высокими температурами перехода привел к открытию органических, металлооксидных и других материалов с подобными свойствами.

Если исключить щелочные, щелочноземельные и ферромагнитные элементы, то сверхпроводимость проявляют более четверти металлов периодической системы химических элементов (рис. 1). Можно было бы ожидать проявления сверхпроводящих свойств у таких хороших проводников, как медь, серебро, золото. Но именно здесь сверхпроводимости не обнаружено. Наоборот, обычно плохие проводники проявляют такое свойство (к этому любопытному факту мы далее вернемся). Сверхпроводящие свойства веществ одного и того же химического состава зависят от их аллотропической модификации, вида кристаллохимической структуры. Так, серое олово — полупроводник, а белое ниже 3,72 К и при нормальном давлении — сверхпроводник.

Физические и химические свойства элементов меняются под высоким внешним давлением. При этом электронные оболочки атомов, составляющих некоторые вещества, способны перестраиваться: электроны могут переходить из внешних оболочек во внутренние. Оказывается, что с этим связано и возникновение сверхпроводящих свойств у ряда элементов. Так, для того чтобы литий, барий, германий, кремний, висмут, итрий, уран, мышьяк, сурьма, селен приобрели сверхпроводящие свойства, необходимы не только низкие температуры, но и высокое гидростатическое давление.

H											He						
<u>Li</u>	<u>Be</u>											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											<u>Al</u>	<u>Si</u>	<u>P</u>	S	Cl	Ar
K	Ca	Sr	<u>Tl</u>	<u>V</u>	<u>Cr</u>	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	<u>Zn</u>	<u>Ga</u>	<u>Ge</u>	<u>As</u>	<u>Se</u>	Br	Kr
Rb	Sr	<u>Y</u>	<u>Zr</u>	<u>Nb</u>	<u>Mo</u>	<u>Tc</u>	<u>Ru</u>	Rh	Pd	Ag	<u>Cd</u>	<u>In</u>	<u>Sn</u>	<u>Sb</u>	<u>Te</u>	I	Xe
<u>Cs</u>	<u>Ba</u>	<u>Lu</u>	<u>Hf</u>	<u>Ta</u>	<u>W</u>	<u>Re</u>	<u>Os</u>	<u>Ir</u>	Pt	Au	<u>Hg</u>	<u>Tl</u>	<u>Pb</u>	<u>Bi</u>	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac	<u>Th</u>	<u>Pa</u>	<u>U</u>	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	(No)	(Lr)	Ku
			<u>La</u>	<u>Ce</u>	<u>Pr</u>	<u>Nd</u>	Pm	Sm	<u>Eu</u>	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	<u>Yb</u>	

Рис. 1. Сверхпроводящие элементы в периодической системе: под давлением (в верхней полурамке), в тонких пленках (в нижней полурамке)

ЭККУРСИЯ В СВЕРХПРОВОДИМОСТЬ

С созданием более совершенной криогенной аппаратуры, позволяющей достичь сверхнизких температур, может быть, удастся обнаружить и новые сверхпроводники. Сейчас известно, что среди химических элементов наивысшей температурой перехода в сверхпроводящее состояние обладает ниобий (9,22 К), а наинизшей — вольфрам (0,0154 К).

Большинство сверхпроводников составляют не чистые вещества, а сплавы и химические соединения. Ко времени недавнего сенсационного открытия насчитывалось уже более тысячи низкотемпературных сверхпроводников, причем наивысший сверхпроводящий переход был зафиксирован в пленке из интерметаллида ниобия и германия восемь лет назад. Интересно, что существуют низко- и высокотемпературные сверхпроводящие соединения, компоненты которых несверхпроводящие (как говорят, имеют нормальные свойства). Так, основу купратов составляет медь, которая вовсе не сверхпроводник. Сплавлением металлов-сверхпроводников из соседних клеток периодической системы удастся получать сплавы с температурами перехода в сверхпроводящее состояние, превышающими соответствующие температуры компонент сплава: например, ниобия с титаном или цирконием, молибдена с технецием или рением.

Эксперименты с незатухающими токами в сверхпроводящих колечках установили, что их удельное сопротивление в 10^{14} — 10^8 раз меньше, чем у таких хороших проводников электрического тока, как медь и серебро при температуре жидкого гелия (4,2 К). Выше точки перехода у низкотемпературных сверхпроводников зависимость сопротивления от температуры имеет вид степенной функции с относительно малым углом наклона к оси температур. Напротив, высокотемпературные сверхпроводники в нормальном состоянии в измеряемых интервалах температур проявляют линейную зависимость с заметными углами наклона. Подчеркнем, что, хотя факт исчезновения сопротивления постоянному электрическому току (сверхпроводимость) дал название явлению и дважды, в начале и в конце века, привел к научным открытиям, само сверхпроводящее состояние вещества характеризуется не только этим, а сочетанием у сверхпроводящего материала этого и других удивительных свойств. Наряду с нулевым сопротивлением ($\rho=0$), сверхпроводник характеризуется и потерей магнитной проницаемости ($\mu=0$), так называемым сверхдиамагнетизмом, и особыми свойствами теплоемкости, теплопроводности, термоэлектрических и механических свойств, взаимодействия с внешними электрическими и магнитными полями.

Сочетание необычных и удивительных свойств сверхпроводящего состояния ве-

щества характеризует его как новую фазу. В обычной жизни на каждом шагу мы встречаемся с твердым, жидким, газовым состоянием тел (фазами). Фазовые превращения вещества сопровождаются резкими изменениями упаковки составляющих его атомов (дальний порядок, ближний порядок, разупорядоченность), и их относят к фазовым переходам первого рода. Плавление кристалла с превращением его в жидкость, кипение жидкости с превращением ее в пар — часто встречающиеся примеры фазовых переходов такого рода. Но бывают и более экзотические фазовые превращения, например процессы перекристаллизации веществ при изменении внешних условий. К ним относятся превращения белого олова в серое с понижением температуры, выделение из расплава кристаллитов желтой или красной модификаций серы в зависимости от внешнего давления. В таких фазовых переходах происходит перестройка кристаллической структуры твердого тела. При их совершении кристалл поглощает или выделяет так называемую теплоту фазового перехода как при плавлении или кипении.

Сложнее обстоит дело с фазовыми переходами второго рода, при которых меняются свойства материала, но характер упаковки составляющих его атомов сохраняется. Теплота в этом случае уже не поглощается и не выделяется. У природы заготовлено множество примеров фазовых переходов такого рода. К таким явлениям можно отнести упорядочение бинарных сплавов, поляризацию сегнетоэлектриков, переходы их парамагнитной в упорядоченную ферромагнитную или антиферромагнитную фазу, возникновение сверхтекучести гелия.

Для нас чрезвычайно существенно, что переход из нормальной (n) в сверхпроводящую (s) фазу не связан с перестройкой кристаллической структуры сверхпроводника, в чем можно убедиться с помощью метода рентгеноструктурного анализа. В то же время многие свойства и характеристики (о которых речь впереди) кардинально отличаются. Превращение охлаждаемого материала в сверхпроводящую фазу является фазовым переходом, не имеющим ничего общего ни с магнитными переходами,

ни с известными другими. Сверхпроводимость — новый тип конденсированного состояния вещества, связанный со в ней его кристаллохимической структурой.

Интервал температур, в котором происходит фазовый переход в сверхпроводящее состояние, называется шириной сверхпроводящего перехода. Для чистых низкотемпературных сверхпроводников интервал составляет 10^{-3} — 10^{-4} К, а для высокотемпературных в настоящее время достигнуты величины 0,1 К. Поэтому в случае узких интервалов можно ввести вполне определенную для каждого материала критическую температуру (T_c) перехода в сверхпроводящее состояние. Сверхпроводящий переход в этой точке в отсутствие магнитного поля является фазовым переходом второго рода.

В случае широких интервалов на графике температурной зависимости размытого скачка сопротивления (резистивный переход) выделяет начальную (T_{co}), среднюю (T_{cm}) и конечную (T_{ce}) критические температуры. В этих точках величина сопротивления составляет некоторые доли нормального.

Из-за трудностей измерения иногда искомые точки определяют по магнитному переходу: температурному поведению магнитной восприимчивости или намагниченности образца. Достоверность сверхпроводящего перехода устанавливается по воспроизводимым результатам измерения обоими методами. Поэтому здесь мы не будем касаться вопроса о «невоспроизводимых сверхпроводниках» (хлорида меди, сульфида кадмия, силицида ниобия), в которых лет двадцать назад замечали диамагнитные аномалии при 60—70 К.

Квантование магнитного потока. Квантовомеханическое поведение вещества обычно не проявляется непосредственно в макроскопических масштабах. Конечно, само существование макромира опосредованно обязано квантовой природе микромира, законами которого устанавливается стабильность атомов и молекул, составляющих макроскопические тела. Но замечательно, что в неорганической природе окружающего нас мира существуют три принципиально квантовых явления: сверхпроводимость, сверхтекучесть и магнетизм, в которых не-

посредственно на макроуровне проявляются собственные законы квантовой механики.

Для носителей незатухающего тока в сверхпроводящем кольце гигантским образом проявляются условия квантования. Из них следует, что магнитный поток (Φ) в сверхпроводнике изменяется только дискретным образом на величину, кратную кванту магнитного потока $hc/q = 2,07 \cdot 10^{-7}$ Гс·см², где q — величина заряда носителей тока. Для сравнения: магнитное поле Земли на магнитном экваторе — 0,35 Гс, а на магнитном полюсе — 0,65 Гс. Квант, или нулевой магнитный поток (Φ_0), измерялся в опытах с трубочками из олова или свинца, охлажденных ниже критической температуры и помещенных во внешнее магнитное поле. После его выключения по движению трубочек в другом слабом магнитном поле судили о захваченном ими магнитном потоке. Оказалось, $\Phi = n\Phi_0$, где n — целое число. Квантование экспериментально доказывается и с помощью эффекта Джозефсона (см. далее). По величине захваченного сверхпроводником магнитного потока экспериментально установлено, что носители тока имеют заряд, совпадающий с удвоенным зарядом электрона, что подтверждает представление о наличии связанных электронных пар в сверхпроводниках. Заметим, что Фриц Лондон предполагал заряд, равный электрону. Замечательно, что величина магнитного потока выражается через мировые константы: элементарный заряд, постоянную Планка, скорость света в вакууме. Квантование магнитного потока означает и дискретность значений полного тока, который может протекать по сверхпроводящему кольцу.

Для явления сверхпроводимости более фундаментально и, возможно, практическое значение имеет изменение именно магнитных, а не электрических свойств при фазовом переходе материала в сверхпроводящее состояние.

Глубина проникновения слабого поля. Полвека назад В. Мейсснер и Р. Оксенфельд в серии экспериментов на цилиндре из олова установили, что независимо от последовательностей моментов достижения сверхпроводящего перехода и включения слабого магнитного поля (H)

само поле не проникает в глубь сверхпроводника. Другими словами, в толще сверхпроводника магнитная индукция (B) отсутствует всегда:

$$\begin{aligned} 0 &= \vec{B} = \vec{H} + 4\pi M = \\ &= \vec{H}(1 + 4\pi\chi) = \mu\vec{H}, \end{aligned}$$

где M — намагниченность индуцированных внешним полем токов, χ и μ — магнитные восприимчивость и проницаемость материала образца. В парамагнетике ($\mu > 1$) внешнее магнитное поле усилено, в диамагнетике ($0 < \mu < 1$) ослаблено, а в сверхпроводниках ($\mu = 0$) полностью подавлено собственным магнитным полем стационарных электрических токов Фуко. Незатухающие индукционные токи сосредоточены в поверхностном слое некоторой толщины (δ), называемым глубиной проникновения слабого магнитного поля. В случаях больших ее величин

$$\delta = \frac{mc^2}{4\pi n_s e^2},$$

где n_s — плотность участвующих в сверхпроводимости электронов с массой m каждый. Глубина проникновения поля находится по измеренному коэффициенту самоиндукции или индукции катушки, охватывающей сверхпроводник.

Полагая, например, плотность электронов для свинца $3 \cdot 10^{22}$ см⁻³ (один электрон проводимости на каждый атом), находим из уравнения удовлетворительную оценку толщины слоя $3 \cdot 10^{-6}$ см.

Явление идеального диамагнетизма сверхпроводника называется эффектом Мейсснера — Оксенфельда, а индукционные поверхностные токи — мейсснеровскими. Любой сверхпроводник с полным эффектом — диамагнетик. Однако обычный диамагнетизм и диамагнетизм сверхпроводника различны по своей природе. Диамагнетизм вещества обусловлен откликом атомных электронов на возмущение внешним магнитным полем от боровских внутримангнитных орбит, распределенных во всем объеме образца. Диамагнетизм сверхпроводников — следствие коллективного отклика на внешнее магнитное поле всех электронов, участвующих в сверхпроводимости, который проявляется в возникновении макроскопических мейсснеровских токов,

распределенных по поверхности образца. Обычный диамагнетизм слабо зависит от температуры, тогда как с повышением температуры глубина проникновения поля увеличивается до макроскопических размеров, и при критической температуре диамагнетизм сверхпроводника исчезает. Так контролируют сверхпроводящий переход: оценивают объем сверхпроводящей фазы. В первых высокотемпературных сверхпроводниках объем сверхпроводящей фазы составлял не более 4 %.

Поскольку собственное магнитное поле мейснеровских токов направлено против внешнего поля, порожденного, например, магнитом, между сверхпроводником и магнитом возникает механическое отталкивание. На взаимном отталкивании сверхпроводников и магнитов основаны наглядные демонстрации как бы парения (левитации) предметов в земных условиях, получившего шуточное название «гроб Магомета». Еще в первой четверти века парение магнита над сверхпроводящей чашей впервые наблюдал в Московском университете В. К. Аркадьев. Года три назад в широких аудиториях стала возможной демонстрация парения над магнитом охлажденных в жидком азоте высокотемпературных сверхпроводников. С эффектом, описанным выше, связаны реальные проекты левитирующего (парящего) транспорта без трения с полотном дороги, роторов, сверхпроводящих подвесов в гироскопах и моторах. К концу века в Японии планируется проведение уже коммерческих испытаний поезда на магнитной подушке.

Магнетостатистика сверхпроводников. Перевести сверхпроводник в нормальное состояние можно и увеличивая внешнее поле до некоторой величины. Для длинного сверхпроводящего цилиндра критическим магнитным полем (H_c) называется такое продольное магнитное поле, выше которого образец теряет сверхпроводимость и становится однородно намагниченным.

Понижая внешнее магнитное поле, приложенное к охлажденному сверхпроводнику, до значений, меньших критического, можно перевести материал вновь в сверхпроводящее состояние. Такая и обратная возможность позволяет усиливать малые постоянные токи и напря-

жения. Слабый постоянный сигнал подается на сверхпроводник во внешнем переменном магнитном поле, напряженность которого подбирается так, чтобы сверхпроводник попеременно переводился в сверхпроводящую и обратно в нормальную фазу. В результате получается переменный ток с частотой магнитного поля. Далее переменный ток усиливается обычным образом.

Вплоть до критических полей о наличии диамагнетизма судят по экспериментальной линейной зависимости (рис. 2). Неоднородность магнитного поля у поверхности сверхпроводника, обусловленную мейснеровскими токами, учитывают при помощи размагничивающего фактора (N). Такой фактор формы позволяет рассчитывать собственное магнитное поле образца по его намагниченности. Роль критического магнитного поля выполняет при этом $H_c = (1 - N)$. Полный эффект, характеризуемый линейными зависимостями, выполняется до таких полей.

Таким образом, для произвольных форм сверхпроводника или взаимной

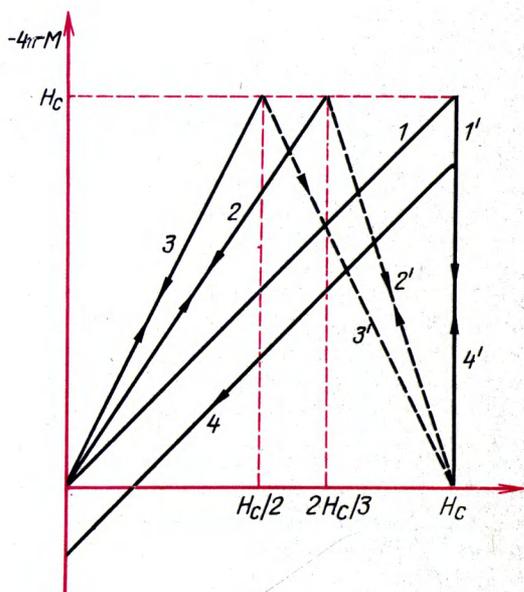


Рис. 2. Зависимость намагниченности: 1, 1' — длинного сверхпроводящего цилиндра в продольном магнитном поле; 2, 2' — сверхпроводящего шара во внешнем магнитном поле ($N=1/3$); 3, 3' — цилиндра в поперечном магнитном поле ($N=1/2$); 1, 1', 4, 4' — длинного цилиндра в продольном магнитном поле

ориентации его и внешнего критического поля фазовый переход в нормальное состояние происходит не одновременно во всех точках сверхпроводника и оказывается растянутым по магнитному полю. Переход в нормальную фазу завершен, когда поле во всех точках поверхности сверхпроводника превысит критическое. До полного завершения фазового перехода возникает промежуточное состояние, в котором чередуются области нормальной и сверхпроводящей фаз. Массивный сверхпроводник в промежуточном состоянии расслаивается на домены двух фаз, размеры которых значительно меньше размеров сверхпроводника. Поэтому часто структуру перемежающихся слоев не учитывают, а оперируют с объемом сверхпроводящей фазы в массивном образце. В реальных неоднородных сверхпроводниках возможно наличие аномальных многосвязных областей с высокими критическими температурами, которые могут захватывать магнитный поток по типу сверхпроводящего кольца. В таком случае возникает так называемое явление «замороженного потока»: что проявляется в существовании диамагнитного момента в отсутствие внешнего поля (см. рис. 2). Экспериментально наблюдение эффекта осложнено трудностями, связанными с достижением равновесного и обратимого состояния.

Термодинамика сверхпроводящего перехода. Уравнения термодинамики позволяют, не обращаясь к механизму, описывать явление сверхпроводимости как форму сосуществования электромагнитного и теплового движения материи. Условие обратимого сверхпроводящего перехода выражается равенством плотностей свободных энергий двух фаз:

$$F_s(H_c, T) = F_n(H_c, T).$$

При конечных температурах энергетическая выгодность состояния тела характеризуется наименьшей свободной энергией $F = E - TS$. Последняя отличается от просто энергии (E) тем, что из пары сравниваемых состояний с разной степенью некоего упорядочения свободная энергия меньше у состояния с большим беспорядком, мерой которого является энтропия (S). Полагая материал немаг-

нитным ($\mu = 1$), можно найти плотность для длинного цилиндра с учетом объема и площади поверхности в продольном магнитном поле. Поскольку мала глубина слоя, куда проникает магнитное поле, магнитолевой добавкой к свободной энергии сверхпроводника можно пренебречь.

Дифференцирование обеих частей последнего равенства дает разность энтропий:

$$F_n(T) - F_s(T) = H_c^2 / 8\pi.$$

Из чего следует, что теплота фазового перехода поглощается при сверхпроводящем переходе в нормальную фазу. Еще одно дифференцирование предыдущего соотношения дает разность теплоемкостей:

$$\Delta c = c_n - c_s = -\frac{T}{4\pi} \times \left[H_c \frac{d^2 H_c}{dT^2} + \left(\frac{dH_c}{dT} \right)^2 \right].$$

Следовательно, переход сверхпроводников в нормальное состояние во внешнем магнитном поле является фазовым переходом первого рода с поглощением теплоты, тогда как без внешнего магнитного поля — фазовым переходом второго рода:

$$\Delta c = c_s(T_c) - c_n(T_c) = \frac{T_c}{4\pi} \left(\frac{dH_c}{dT_c} \right)^2.$$

Приложение поля смещает скачок теплоемкости к более низким температурам. Переход теплоизолированного сверхпроводника в нормальную фазу сопровождается потерей теплоты кристаллической решеткой и понижением температуры сверхпроводника. На этом принципе основано охлаждение сверхпроводников методом адиабатического намагничивания. Охлаждение парамагнитных солей производится, наоборот, методом адиабатического размагничивания. В самом деле, энтропия нормальной фазы в магнитном поле превышает таковую сверхпроводящей. Наоборот, энтропия разупорядоченных магнитных моментов парамагнетика при $H=0$ выше энтропии их, упорядоченных при $H \neq 0$.

Теплоемкость материала складывается

из решеточной, электронной и примесной. По экспериментальной зависимости c/T от T^2 , которая отсекает на ординате величину γ , определяют, что в низкотемпературных проводниках скачок электронной теплоемкости заключен в пределах $1,42$ (слабая связь) $\leq \Delta c_e(\gamma T_c) \leq 2,5$ (сильная связь).

Графически можно изобразить характерную температурную зависимость электронной теплоемкости сверхпроводника (рис. 3). Извлечение электронной составляющей из полной теплоемкости затруднено тем, что теплоемкость решетки мала только для тугоплавких металлов, которые трудно получить в чистом виде. Трудности измерений в сверхпроводящих проводниках связаны с большой теплоемкостью решетки вблизи 100 К, широким размытием скачка c и высокими критическими магнитными полями.

Как и теплоемкость, многие свойства сверхпроводника связаны с его свободной энергией: относительное изменение объема при магнитополевым сверхпроводящем фазовом переходе, скачок коэффициента теплового расширения, изменение объемного модуля упругости, скорости звука. Теплопроводность имеет смещаемый внешним магнитным полем в низкотемпературную область излом, а не скачок. Различие ее температурного хода в металлах и сплавах зависит от конкуренции в них электронного и решеточного вкладов.

Структура промежуточного состояния и поверхностная энергия. Г. Лондон заметил, что полное вытеснение сверхпроводником магнитного потока не отвечает состоянию с наименьшей энергией: энергетически выгоднее структура с перемежающимися слоями фаз. И если толщина нормальных слоев значительно меньше δ , а сверхпроводящих не более δ , то проникновение поля в последние понизит магнитную энергию образца. Термодинамически стабильная структура промежуточного состояния в сверхпроводнике конечных размеров возникает из-за понижения магнитной энергии при дроблении сверхпроводящих слоев и увеличении поверхностной энергии за счет роста границы раздела. Ситуация аналогична возникновению доменной структуры в ферромагнетиках и сегне-

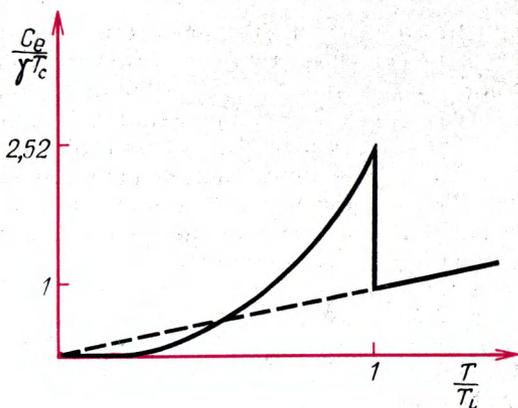


Рис. 3. Температурная зависимость электронной теплоемкости сверхпроводящего материала (теплоемкость сверхпроводника оказывается меньше, чем у нормального металла при той же температуре ниже критической)

тоэлектриках.

Экспериментально структуру промежуточного состояния определяют, используя неоднородность магнитного поля на поверхности низкотемпературного сверхпроводника. В первых опытах пятидесятилетней давности по поверхности размещались висмутовые измерители, улавливающие изменения магнетосопротивления в местах перехода. Применяются также мелкодисперсные порошки из сверхпроводящих или ферромагнитных кристаллитов, которые концентрируются в местах выхода слоев на поверхность. Магнитооптический метод, позволяющий наблюдать динамику промежуточного состояния, основан на эффекте Фарадея: вращении плоскости поляризации линейно-поляризованного света, падающего, например, на стекло, легированное парамагнитными примесями нитрата церия, и покрывающее гладкую поверхность сверхпроводника.

Современный теоретический анализ промежуточного состояния выполнен А. Ф. Андреевым. На границе раздела фаз возникает эффект андреевского отражения, связанный с превращением частицы (электрона) в античастицу (дырку). В промежуточном состоянии андреевское отражение экспериментально обнаруживают по линейному и квадратичному вкладам магнитного поля в низкотемпературную теплоемкость сверхпроводника.

Длина когерентности и поверхностная энергия границы сверхпроводящей фазы. При разнообразных фазовых превращениях в точке перехода всегда появляется нечто, т. е. то, чего не было в другой фазе. Это проявляется в относительной плотности в точке фазового перехода от жидкости к газу, концентрации при фазовом упорядочении бинарных сплавов, намагниченности при переходе парамагнетика в магнитную фазу, электрической поляризации в сегнетоэлектрическом переходе. Перечисленные физические величины, возникающие в точке фазового перехода и отсутствовавшие в другой фазе, являются примерами параметров порядка. Конечно, примеры не есть строгое определение, но у нас нет возможности подробно останавливаться на интересных вопросах фазовых переходов и поведения параметров порядка, которые изучает наука о критических явлениях. Отметим лишь, что при возникновении параметра порядка в фазовом переходе второго рода, как правило, изменяется симметрия тела. Наглядно это видно в фазовом переходе от парамагнетика к ферромагнетику: в ферромагнитной фазе выделяется избранное направление в системе локальных магнитных моментов при сохранении кристаллографической симметрии.

Попытаемся пояснить параметр порядка для сверхпроводящего фазового перехода. Как следует из ранее сказанного, здесь теплоемкость сверхпроводящей фазы превышает нормальную, а это означает, что энтропия электронов как мера их разупорядочения убывает с температурой быстрее, чем это могло бы быть в нормальном состоянии. Следовательно, при критической температуре, помимо обычного теплового упорядочения, обязанного охлаждению, появляется дополнительный тип упорядочения и соответствующий сверхпроводящий параметр порядка. Последний увеличивается с понижением температуры. *Сверхпроводящий параметр порядка* связан с плотностью участвующих в сверхпроводимости электронов (n_s). Расстояние, на котором становится заметным ее изменение, А. В. Пиппард назвал *длиной когерентности* (ξ).

Прозрачный смысл этой величины, на-

зываемой также и когерентной и корреляционной длиной, понятен в микроскопической теории сверхпроводимости, одной из основных концепций которой является концепция куперовской пары электронов. Независимо от механизма ее образования, *куперовская пара* (куперон) имеет нулевой суммарный импульс в системе центра масс пары электронов. Куперовская пара имеет статистический характер, ее составляют нефиксированные электроны. Длиной когерентности называется расстояние, на котором сохраняется статистическая корреляция между составляющими пару электронами.

Для чистых низкотемпературных сверхпроводников указанная величина 10^{-4} см. Если среднее межэлектронное расстояние $3 \cdot 10^{-8}$ см, то в объеме, занимаемом одной куперовской парой, находится число электронов, составляющее по порядку величины число $\sim 3 \cdot 10^{10}$. Среди трех десятков миллиардов частиц один электрон «умеет» выбирать себе партнера с противоположным импульсом и спином! В высокотемпературных сверхпроводниках на соответствующий объем приходится 20—40 куперовских пар.

При наличии примесей параметр уменьшается, и для сплавов с малой длиной свободного пробега электронов $l \ll \xi_0$ (это как бы грязные сверхпроводники, по терминологии Ф. В. Андерсона):

$$\xi \sim \sqrt{l \xi_0},$$

$$\text{тогда как } \delta \sim \delta_0 / \sqrt{l}.$$

Магнитное поле убывает в глубь сверхпроводящей фазы от границы раздела на расстоянии δ , тогда как плотность участвующих в сверхпроводимости электронов нарастает на расстоянии (ξ), поэтому 1 см^2 граничного слоя сверхпроводника можно приписать поверхностную энергию

$$\sigma_{ns} = (\xi - \delta) H_c^2 / 8\pi.$$

Поясним эту формулу. Так как объем сверхпроводящей фазы фактически уменьшен на $S\delta$ (S — площадь границы), что связано с проникновением поля на глубину δ , магнитополевым вкладом во внутреннюю энергию сверхпроводника

уменьшен. Проникновение поля в сверхпроводник в то же время означает и нарушение упорядочения на глубину ξ . Но всякое нарушение сверхпроводящего состояния системы связано с повышением ее энергии, поэтому нарушение сверхпроводящего порядка ведет к положительному вкладу $H_c^2 S \xi / 8\pi$ в поверхностную энергию. Если $\xi > \delta$, то возвращаемся к рассмотренному случаю $\sigma > 0$ и со стабильной структурой промежуточного состояния. Более точные вычисления по теории (теория ГЛАГ, см. далее) показывают, что поверхностная энергия меняет знак при $\xi = \delta\sqrt{2}$.

Вихри Абрикосова. Если $\xi \ll \delta\sqrt{2}$, случай $\sigma_{ns} < 0$, то энергетически выгоднее структура сверхпроводника с нитевидными нормальными областями. На поверхности нитей этой фазы, направленных вдоль силовых линий проникшего в сверхпроводник магнитного поля, циркулируют незатухающие вихревые токи. Это не позволяет полю проникать внутрь сверхпроводящей фазы на глубину $> \delta$, т. е. циркуляция вихревых токов происходит в слое толщиной $\delta - \xi$. Можно изобразить отдельную вихревую нить радиуса $\xi < r < \delta$, захватившую квант магнитного потока $\Phi_0 \sim \pi r^2 H$. Абрикосовским вихрем называется квантовый вихрь сверхпроводящего тока, несущий квант магнитного потока (рис. 4).

Существование отдельных вихрей экспериментально подтверждено немонотонной зависимостью T_c от слабого H в тонком сверхпроводящем микромостике из олова. Как только H достигало величины, при которой размеры вихрей позволяли им вмешаться в микромостик, падение T_c прекращалось.

ПЛОХОЙ КРИСТАЛЛ — ХОРОШИЙ СВЕРХПРОВОДНИК

Сверхпроводники иногда классифицируют в зависимости от безразмерной температурно независимой величины, называемой параметром Гинзбурга — Ландау:

$$\kappa = \delta / \xi.$$

Вещества, у которых в окрестности T_c $\kappa < 1/\sqrt{2}$ и $\sigma_{ns} > 0$, называют *сверхпроводниками первого рода*. Выше рассматривались именно их свойства. В них вихрей Абрикосова нет. К ним относятся металлы, кроме ниобия, ванадия, технеция, соединения и сплавы с малым содержанием одной из компонент (для алюминия, олова, ртути, свинца). Здесь сопротивление не нулевое в нормальном несверхпроводящем или промежуточном сверхпроводящем состояниях.

Вещества, у которых в окрестности T_c $\kappa > 1/\sqrt{2}$ и $\sigma_{ns} < 0$, называют *сверхпроводниками второго рода*. В них обнаружены абрикосовские вихри. К таковым относятся ниобий, ванадий, технеций, сверхпроводники с высокими T_c (имеют малые ξ и большие κ), сплавы

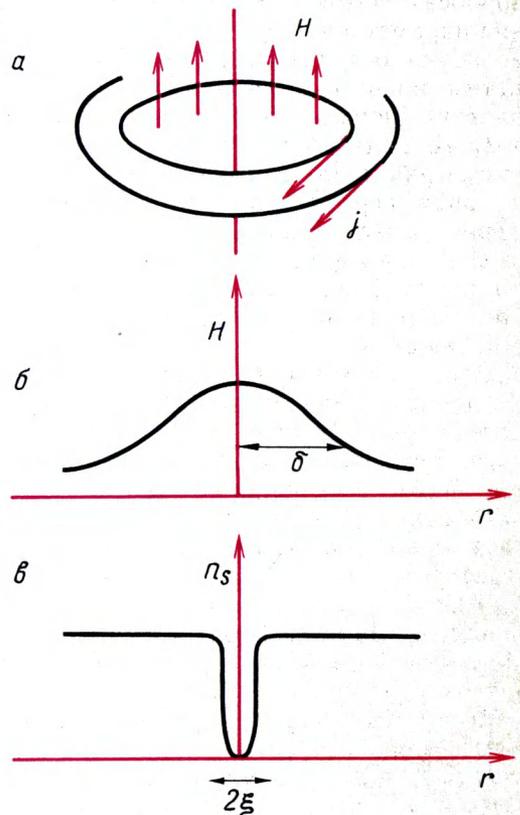


Рис. 4. Структура изолированной вихревой нити в сверхпроводнике второго рода; а — конфигурация полей и токов в нити; б — проникающее в сверхпроводник магнитное поле максимально в центре нити; в — плотность участвующих в сверхпроводимости электронов, наоборот, уменьшается лишь в малой части остова нити

с высоким содержанием легирующих примесей, сверхпроводящие пленки. Сверхпроводники первого рода можно превратить в таковые второго рода, вводя примеси.

Сверхпроводники второго рода. В магнитных полях сверхпроводники разного рода ведут себя по-разному. Графически можно представить характерные зависимости индукции и намагниченности сверхпроводящих цилиндров от продольного магнитного поля (рис. 5, 6). Из-за возможности его проникновения в материал сверхпроводники второго рода могут выдерживать магнитные поля, значительно превосходящие таковые для первого.

Нижнее критическое магнитное поле (H_{c1}) для длинного цилиндра из сверхпроводника второго рода — продольное магнитное поле, до которого в сверхпроводнике наблюдается полный эффект Мейсснера — Оксенфельда. Это магнитное поле, критическое для идеального диамагнетизма. Выше его образец — не идеальный диамагнетик, и поле частично проникает в глубь материала.

Верхнее критическое магнитное поле (H_{c2}) для сверхпроводника второго рода — магнитное поле, выше которого

сверхпроводник теряет сверхпроводимость и становится однородно намагниченным. Это магнитное поле, критическое для идеальной проводимости.

Смешанное состояние для сверхпроводников второго рода — состояние в области внешних магнитных полей ($H_{c1} < H < H_{c2}$), которое иногда именуют фазой Л. В. Шубникова (1937 г.).

Нижнему полю соответствует образование первых вихрей Абрикосова, расстояние между которыми $\sim \delta$. С ростом внешнего поля количество вихрей нарастает, расстояние между ними уменьшается настолько, что становится существенным их взаимодействие с образованием двумерной правильной решетки вихрей. Верхнему полю отвечает расстояние между вихрями $\sim \xi$, и сверхпроводник переходит в нормальное состояние.

Определяемое критическое магнитное поле называется термодинамическим критическим магнитным полем:

$$H_c = 8\pi\sqrt{(F_n - F_s)} \cong H_{c1}H_{c2}.$$

Графически отношение H_{c2} к H_c таково, что площадь OBV' равняется площади OAA' , ограниченной всей кривой намагничивания. Можно найти, что

$$H_{c2} = \sqrt{2}\kappa H_c \sim \kappa H_c.$$

Поскольку $\kappa = \delta/\xi$, получаем оценочные

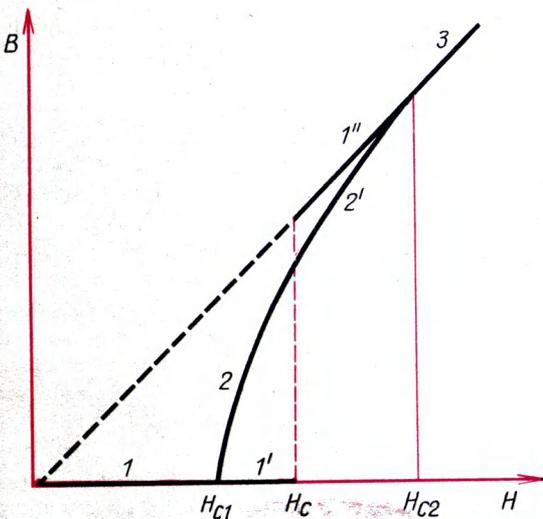


Рис. 5. Зависимость магнитной индукции в сверхпроводниках первого (1, 1', 1'') и второго (2, 2', 3) рода от внешнего магнитного поля: правее кривой (2) сверхпроводник находится в смешанном состоянии (фаза Шубникова)

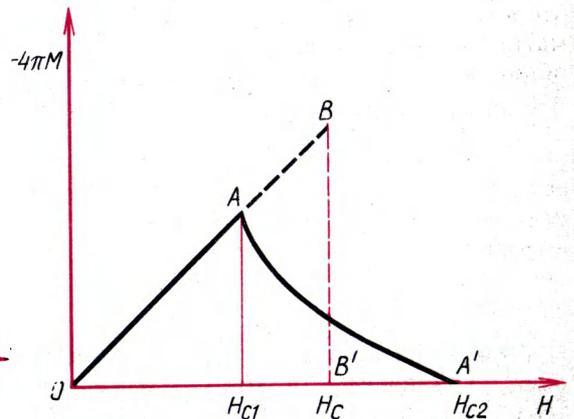


Рис. 6. Намагниченность длинных цилиндров из сверхпроводников первого (OBV'A') и второго (OAA') рода во внешнем магнитном поле (по-яснение в тексте)

соотношения критических полей через квант потока и параметры сверхпроводника:

$$H_{c2} \sim \Phi_0 / \xi^2, \quad H_c \sim \xi H_{c2} / \delta,$$

$$H_{c2} \sim \Phi_0 / \delta \xi, \quad H_{c1} \sim \Phi_0 / \delta^2 \sim H_c / \kappa.$$

Анизотропия кристаллохимической структуры приводит к изменению физических свойств, справедливых для изотропного сверхпроводника второго рода.

Наличие верхнего и нижнего полей у таких сверхпроводников существенно изменяет их термодинамические свойства. Так, нагрев сверхпроводника во внешнем поле (рис. 7) сопровождается изменениями теплоемкости. При T_1 происходит фазовый переход второго рода с температурной аномалией теплоемкости типа λ -точки. При T_2 происходит переход из смешанного состояния в нормальное со скачком Δc , аналогичным наблюдаемому в низкотемпературных сверхпроводниках первого рода в отсутствие внешнего поля. Сверхпроводящий переход из смешанного в нормальное состояние в сверхпроводниках второго рода, помещенных во внешнее магнитное поле, является фазовым переходом второго рода. Напомним, что низкотемпературные сверхпроводники первого рода характеризуются переходом в магнитном поле первого рода.

Решетка вихрей Абрикосова. Двумерная решетка абрикосовских вихрей в смешанном состоянии сверхпроводников второго рода, помещенных во внешнее магнитное поле, еще четверть века назад обнаружена методом дифракции нейтронов. Как и промежуточное низкотемпературное состояние первого рода, ее можно наблюдать и при помощи мелкодисперсных ферромагнитных порошков или магнитооптики. В одном из опытов на поверхность $Pb_{0,96}In_{0,04}$ напыляли частички кобальта и получали при 1,1 К на просвет электронную микрофотографию с отчетливо просматриваемой треугольной решеткой частиц, расположенных в местах выхода на плоскую поверхность сверхпроводника нитей нормальной фазы. В высокотемпературных сверхпроводниках также нашли треугольные решетки вихрей Абрикосова. Квадратная решетка вихрей получается, если внешнее

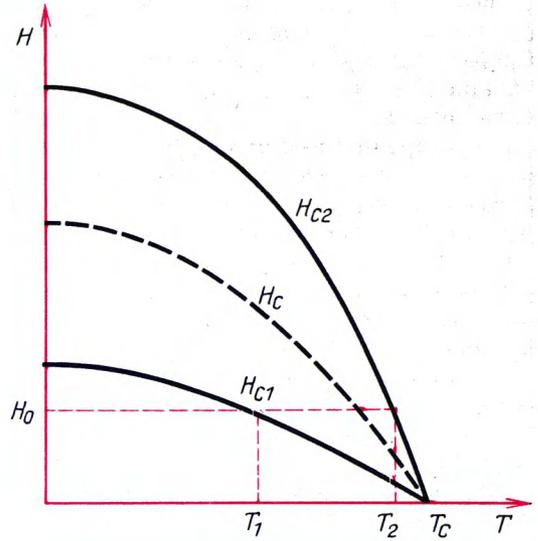


Рис. 7. Температурные зависимости верхнего, термодинамического и нижнего критических магнитных полей для длинного цилиндрического образца сверхпроводников второго рода: вблизи T_c критические поля линейны по температуре магнитное поле направлено вдоль кристаллографической оси четвертого порядка.

В сверхпроводниках второго рода может наблюдаться поверхностная сверхпроводимость, связанная с образованием зародышей нормальной фазы в поверхностном слое. Упомянем о ней в связи с методом определения параметра κ по соответствующему критическому полю H_{c3} .

По теории Ф. В. Андерсона необратимость магнитных характеристик возникает из-за закрепления, «пришлипливания», вихрей в реальных сверхпроводниках к неоднородностям материала. Это явление называется пиннингом абрикосовских вихрей, характеризуемым энергией $\sim \xi^3$. Природа явления окончательно не выяснена, но, видимо, неоднородность возникает на дислокациях, химических примесях, границах кристаллитов (например, в керамике, оксидах) и сдвигов кристаллической решетки, характерные размеры которых превышают ξ .

В низкотемпературных сверхпроводниках с $\kappa = 1/\sqrt{2}$ наблюдали неоднородное распределение вихрей А. А. Абрикосова при помощи осаждения испаряемых атомов железа на поверхность. Оказалось, что здесь существует промежу-

точное состояние, как в сверхпроводниках первого рода, в котором роль нормальной фазы выполняет смешанное состояние второго рода.

Критический ток в сверхпроводниках первого рода. Сверхпроводимость может быть разрушена не только путем нагрева или внешнего намагничивания, но и собственным магнитным полем пропускаемого по сверхпроводнику сильного электрического тока. Соответствующая критическая плотность тока (j_c) должна быть такова, чтобы в отсутствие внешнего собственного магнитного поля на поверхности было бы равно критическому. При этом внешний слой провода находится в нормальном состоянии, а его внутренняя часть — в промежуточном с чередующимися слоями двух фаз, перпендикулярными оси провода.

Провод с критическим полем можно переводить в нормальное состояние при помощи соленоида из сверхпроводящего материала. На этом принципе действуют как проволочные, так и пленочные криотроны, малые постоянные времени которых ($\sim 10^{-9}$ с) делают их весьма перспективными для использования в элементах памяти ЭВМ.

Во внешнем магнитном поле сверхпроводимость разрушается, когда полная плотность транспортного и мейсснеровского токов достигает критической величины. При этом вдоль направления тока возникает омическое падение напряжения, фиксируемое вольтметром.

Трудности экспериментального измерения связаны как с неоднородностью сверхпроводника, так и с использованием несверхпроводящих токоподводов. При измерении стараются избавиться от обусловленного ростом зародышей нормальной фазы эффекта теплового распространения. Для уменьшения распространения тепла от несверхпроводящих токоподводов и контактов применяют токоподводы больших поперечных сечений.

Плотность тока тонких сверхпроводящих пленок весьма чувствительна к их геометрии и однородности. Хотя наивысшая плотность тока и достигается на краях пленки, появление зародышей нормальной фазы возможно и в средней части неоднородной пленки с их последующим тепловым распространением

по всей пленке. Последней трудности избегают, пользуясь короткими импульсами токов или напыляя пленки на подложки с высокой теплопроводностью. Для сверхпроводящих пленок из олова критическая плотность тока равна $2 \cdot 10^7$ А/см². При измерении в сверхпроводящих пленках важно влияние их геометрии на критические магнитные поля.

Критическая поверхность, жесткие сверхпроводники. Пропорциональность $j_c \sim H_c$ соблюдается только в массивных сверхпроводниках первого рода с размерами, превосходящими δ . В реальных сверхпроводниках второго рода соотношения этих величин определяются независимыми причинами. Поле задано характеристиками электронной структуры, а ток — дефектами кристаллической структуры материала: неоднородностями его состава, вакансиями, дислокациями. Крупные неоднородности в сверхпроводниках второго рода порождают пиннинг абрикосовских вихрей, что приводит и к упомянутому ранее гистерезису намагниченности, и к конечным j_c . В этом случае лоренцево воздействие на них собственного магнитного поля проходящего тока вначале недостаточно для их отрыва от неоднородностей. С ростом плотности тока растет и величина силы Лоренца. Наконец, при критическом значении происходит срыв абрикосовских вихрей с неоднородностей и начинается их движение.

Соответствующие дефекты структуры получают неполным спеканием сверхпроводников, холодной обработкой или их быстрой кристаллизацией. Такие материалы с высокими j_c (10^8 А/см²) называются жесткими сверхпроводниками (иногда их выделяют в класс сверхпроводников третьего рода). В жестких сверхпроводниках с $\kappa \gg 1$ и пиннингом магнитного потока ток почти равномерно распределен по сечению. Сравнительно легко достижимые в лабораториях магнитные поля (10 кЭ) сильно влияют на взаимосвязь физических величин. Ее можно описать некоторой критической поверхностью (рис. 8), ограничивающей область сверхпроводящей фазы.

Высокими критическими параметрами и хорошими механическими свойствами обладают вещества со структурой β -воль-

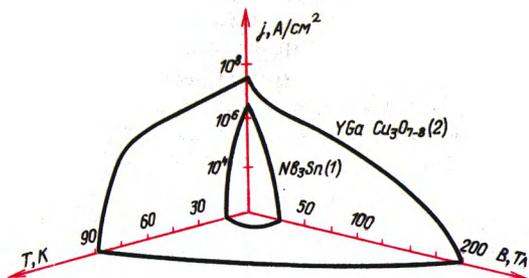


Рис. 8. Характерная взаимосвязь характеристик для низкотемпературного и высокотемпературного сверхпроводника: сверхпроводящее состояние реализуется под критической поверхностью

фрама: так, Nb_3Sn $T_c = 18$ К выдерживает $j_c = 10^5$ А/см² в поле 80 кЭ. Для получения сильных магнитных полей широко используются соленоиды со структурой $PbMo_6S_8$, открытой Р. Шеврелем. Сверхпроводящие магниты дешевы, компактны, строго выдерживают постоянство создаваемого ими магнитного поля. Однако магнитное поле в соленоиде очень медленно, но убывает со временем, что связано со скачкообразным, вследствие тепловых флуктуаций, перемещением решетки абрикосовских вихрей. Последнее сопровождается тепловыделением, которое может привести к разрушению сверхпроводящего магнита. Поэтому сверхпроводники для магнита делают многожильными, а в качестве изоляторов или тепловых стабилизаторов обычно применяют медь.

Возможность достигать в сверхпроводниках больших электрических токов с плотностями, меньшими критических, при отсутствии тепловых потерь используется в приборостроении. Так, гальванометр с рамкой из низкотемпературного сверхпроводника может иметь огромную чувствительность измерения напряжений до величин 10^{-12} В.

Сверхпроводящий параметр порядка. Спонтанное возникновение незатухающих токов на всей поверхности сверхпроводника доказывает существование дальнего порядка у участвующих в сверхпроводимости электронов. Другими словами, существует единая, устойчивая к внешним воздействиям микроскопическая волновая функция всей системы сверхпроводящих носителей с плот-

ностью n_s , которая для кристаллов высокой симметрии имеет вид:

$$\Psi(\vec{r}) = \sqrt{n_s/2} \exp [i\Theta(\vec{r})].$$

От координат вектора зависит вещественная фаза $\Theta(\vec{r})$. Наглядный смысл функция приобрела после создания микроскопической теории сверхпроводимости Дж. Бардином, Л. Купером, Дж. Шриффером (БКШ): здесь имеется в виду волновая функция любой куперовской пары с нулевым суммарным импульсом в основном состоянии и в однородных условиях. Вектор соединяет два спаренных электрона, расположенных в двух точках. Куперовскую пару с нулевым или весьма малым суммарным импульсом при движении ее как целое можно рассматривать как частицу — куперон. Однородность волновой функции для всех куперовских пар означает когерентность куперонов. Это похоже на волновую функцию уравнения Шредингера. Квадрат ее модуля равен плотности вероятности нахождения куперона с вектором \vec{r} или плотности распределения электрического заряда сверхпроводящих носителей: $|\Psi|^2 = n_s/2$. Упомянутый ранее сверхпроводящий параметр порядка, связанный с плотностью когерентных куперовских пар.

Если функция зависит только от модуля вектора, то ее координатная часть симметрична относительно перестановки электронов, а поскольку спиновая антисимметрична относительно перестановки спинов, то куперовская пара — спиновый синглет, т. е. полный спин пары ее электронов равен нулю. Именно в условиях синглетного спаривания критическая температура нечувствительна к рассеянию электронов на примесях.

В. Л. Гинзбург и Л. Д. Ландау еще до создания рассматриваемой теории лет сорок назад предположили, что сверхпроводящим параметром порядка является макроскопическая функция. Вблизи T_c параметр порядка мал, поэтому разность свободных энергий двух фаз разложима по степеням $|\Psi|^2$. Однако в отличие от ранее предложенной Л. Д. Ландау теории в разложении $F_n - F_s$ учтено слабое, обязанное медленному пространственному изменению функции и получены так называемые уравнения Гинзбурга — Ландау. Длина когерентности, ве-

денная ранее, есть минимальный размер пространственной области, в которой может существовать параметр порядка.

Уравнения позволяют, не обращаясь к механизму спаривания, рассчитать ряд важных свойств сверхпроводников и описать их поведение в сильных магнитных полях. Л. П. Горьков в рамках разработанного им метода (1959 г.) получил те же уравнения из микроскопического рассмотрения для $\delta \gg \xi$. В ее теперешней форме, развитой далее А. А. Абрикосовым, эта мощная феноменологическая теория получила название теории ГЛАГ — по первым буквам фамилий ее создателей. В настоящее время теоретически обогащаются уравнения ГЛАГ на случай характерных для высокотемпературных сверхпроводников малых ξ .

Когерентность волновой функции проявляется не только в сверхпроводниках, но и на границе фаз металла. Тонкая пленка металла на поверхности массивного сверхпроводника может приобрести сверхпроводящие свойства. Наоборот, сверхпроводящая пленка толщиной $< \xi$ на поверхности металла теряет сверхпроводимость. Эти так называемые *эффекты близости* обнаружены экспериментально и исследовались на основе микроскопической теории.

Эффекты слабой сверхпроводимости. Рассмотрим сверхпроводник, отделенный слоем изолятора от другого материала. Для тонкого изолирующего слоя частицы в сверхпроводнике могут иметь заметную квантовомеханическую амплитуду перекока в материал на свободные энергетические уровни. В квантовой механике такое явление — заурядный пример туннелирования частиц сквозь барьер, запрещенного классической механикой.

Тридцать лет назад Иваром Живером (Гьевером) экспериментально обнаружено квантовомеханическое туннелирование отдельных электронов из сверхпроводника сквозь тонкий (~ 20 — 30 Å) слой диэлектрика (порядка длины электронной волны де Бройля). Эффект устанавливается по симметричной линейной вольтамперной характеристике барьерного слоя, возникающей начиная с некоторого напряжения (для сверхпроводников характерна переходящая в линейную зависимость туннельной проводимо-

сти от приложенного к контакту напряжения).

Тогда же Б. Д. Джозефсон, решая «домашнюю» задачу Ф. В. Андерсона, теоретически показал возможность подбарьерного туннелирования куперонов, сравнимого с туннелированием отдельных электронов. В настоящее время эффектами Джозефсона называют эффекты, связанные с туннелированием куперонов и установлением в связи с этим нового сверхпроводящего состояния в единой системе сверхпроводников, разделенных тонким барьерным слоем. Это макроскопические явления, определяемые фазой параметра порядка. Для их наблюдения необходимы контакты между сверхпроводниками с сопротивлением ~ 1 Ом·мм² и тонкий ~ 10 Å слой диэлектрика. Такие контакты или переходы (тонкий слой диэлектрика между двумя сверхпроводниками) реализуют при помощи:

- 1) оксидных пленок на поверхности типа олова или свинца;
- 2) точечных контактов с регулируемым внешним давлением;
- 3) микромостика из тонкой пленки, образующейся при травлении сверхпроводящей.

Контакты перечислены здесь в порядке возрастания критической плотности тока 10^2 — 10^3 А/см², что значительно ниже таковой у массивных сверхпроводников. Поэтому упомянутые эффекты и сопутствующие им явления называют часто *слабой сверхпроводимостью*, а тонкий барьерный слой, через который протекают малые токи, — слабым (в смысле электрического контакта) звеном в сверхпроводящей электрической схеме. Для нарушения сверхпроводимости звена достаточно небольшого тока, индуцированного внешними полями. Существенную роль в наблюдении эффектов играют индуктивность, электросопротивление и другие параметры электрической цепи, частью которой является слабое звено.

При стационарном эффекте без приложения электрического и магнитного полей через контакт протекает постоянный ток по причине изменения фазы в барьерном слое, разделяющем два сверхпроводника.

Нестационарный эффект возникает, если перпендикулярно плоскости джо-

зефсоновского контакта приложено постоянное напряжение (U). В таком случае куперон, пересекая переход, приобретает потенциальную энергию ($2eU$). При этом через контакт протекает осциллирующий с некоторой частотой ($2eU/\hbar$) ток. Возможна ситуация, когда приложенные постоянное и переменное напряжения обеспечивают постоянный ток куперовских пар через переход. При помощи нестационарного эффекта была измерена величина отношения мировых констант (\hbar/e). Переменный ток сопровождается излучением электромагнитных волн.

Макроскопическая квантовая интерференция возникает, если перпендикулярно замкнутому контуру из сверхпроводников с джозефсоновскими переходами (рис. 9) приложено магнитное поле, действие которого на туннельный ток сходно с действием прозрачного тела на световую волну: получающаяся синусоидальная зависимость с постоянной амплитудой — следствие квантовой интерференции куперонов на слабых связях.

Сверхпроводящая замкнутая цепь с одним или двумя контактами, называемая сверхпроводящим квантовым интерференционным детектором (СКВИД), — высокочувствительный магнитометр. Его энергетический порог чувствительности определяется уровнем шумов, характеризуемым отношением низкочастотной спек-

тральной плотности флуктуаций магнитного потока в цепи к ее индуктивности. Это очень близко к предельной чувствительности, устанавливаемой принципом неопределенности.

Наблюдение стационарного эффекта осложнено паразитными сверхпроводящими перемычками в контактах. Наоборот, многие исследователи сверхпроводников, наблюдавшие ранее стационарные токи в отсутствие приложенного напряжения, приписывали их сверхпроводящим перемычкам. Ток через сверхпроводящую перемычку видоизменяется в сильных магнитных полях, близких к критическим, а стационарный эффект периодически осциллирует в слабых магнитных полях (рис. 10). Поэтому для уверенного наблюдения стационарного эффекта важно выявить макроскопическую квантовую интерференцию токов куперонов в магнитных полях. Квалифицированные экспериментальные исследования эффекта в контактах с высокотемпературными сверхпроводниками пока невозможны из-за отсутствия высококачественных технологий приготовления точечных контактов. Слабая сверхпроводимость имеет огромное прикладное значение и составляет основу электроники малых мощностей.

В сверхпроводнике энергетические уровни электронов заполнены до $E_F - \Delta$, тогда как в нормальном металле до E_F . Возникающая энергетическая

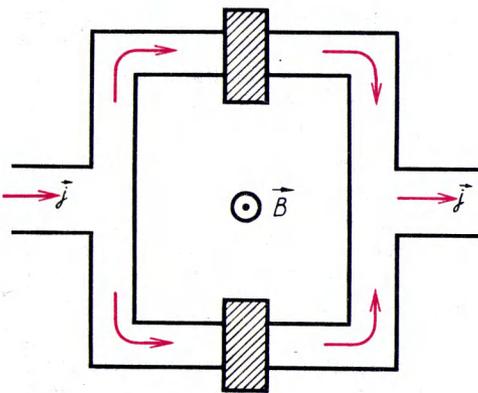


Рис. 9. Принципиальная схема сверхпроводящего квантового интерференционного детектора (СКВИДа) с двумя переходами (контактами), или слабыми связями, в магнитном поле, перпендикулярном плоскости рисунка

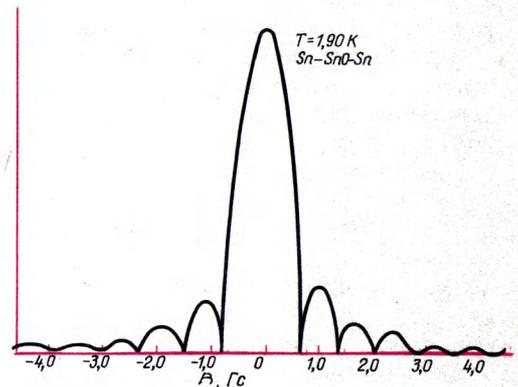


Рис. 10. Зависимость туннельного тока от величины магнитного поля

щель — зона запрещенных энергий, расположена над единственным уровнем, заселенным куперонами. Энергия связи (спаривания) куперовской пары — минимальная энергия разрушения куперона и рождения одночастичных возбуждений: электрона над поверхностью Ферми с энергией $E_F + \Delta$ и дырки под поверхностью Ферми с энергией $E_F - \Delta$. Эти элементарные возбуждения порождаются внешними воздействиями (электромагнитными, ультразвуковыми). В литературе встречается терминологическая путаница: энергетической щелью называют иногда энергию связи. На самом деле Δ — энергия одночастичного элементарного возбуждения, а 2Δ — энергия рождения пары таких возбуждений.

Можно показать, что энергия связи — достаточное условие сверхпроводимости. В сверхпроводнике при включении для простоты электрического поля электроны с противоположными спинами и импульсами (\vec{P}), составляющие единую куперовскую пару, увеличивают свои импульсы (рис. 11). В случае сверхпроводимости изменение энергии пары под действием поля не превышает ее энергию связи:

$$\epsilon_{p+q} - \epsilon_{p-q} < 2\Delta.$$

Разлагая энергии электронов в левой части по степеням приобретенных малых импульсов, находит ограничение на скорость куперовской пары:

$$v < \Delta / \rho_{F} = v_c$$

Последняя величина — критическая скорость объединенных в пару сверхпроводящих электронов, которая задает и критическую плотность тока.

Измерение энергетической щели и бесщелевая сверхпроводимость. Щель в энергетическом спектре сверхпроводников измеряют следующими экспериментальными методами:

1) калориметрическим методом — по поведению низкотемпературной электронной теплоемкости;

2) по эффекту поглощения инфракрасного излучения в тонких сверхпроводящих пленках, край поглощения наблюдается при этом в миллиметровой области электромагнитной шкалы (при больших длинах волн наблюдается сверхпрозрачность сверхпроводящих

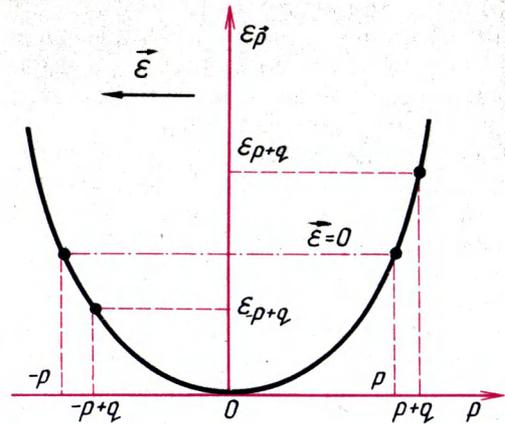


Рис. 11. Характерная зависимость одноэлектронных энергий от квазиимпульса электронов

образцов);

3) по эффекту поглощения ультразвука — частота ультразвукового фона мала, однако такие измерения позволяют определить анизотропию щели — ее импульсную зависимость;

4) методом ЯМР измеряется число электронов, возмущенных электромагнитным полем микроволнового диапазона и участвующих в релаксации ядерных спинов;

5) по вольтамперной характеристике для одноэлектронного туннелирования через контакт с пленкой изолятора (благодаря созданию сканирующего туннельного микроскопа стали возможными измерения с его помощью);

6) по измерению поверхностного импеданса для электромагнитных волн микроволнового диапазона;

7) по стационарному эффекту Джексона (на переходе измеряется сила тока, пропорциональная величине щели) — применение метода осложнено отсутствием технологий приготовления хороших точечных контактов, надежных данных по нормальному сопротивлению и по температурной зависимости приложенного напряжения;

8) по эффекту андреевского отражения от границы сверхпроводника с нормальным металлом;

9) путем измерения сдвига частоты комбинационного рассеяния с понижением температуры сверхпроводящего образца;

10) по температурной зависимости фотоэлектронных спектров вблизи энергии Ферми, что позволяет напрямую выявить перестройку электронного спектра ниже критической температуры.

Измеряемые в высокотемпературных сверхпроводниках несколько значений щелей и их анизотропия не наблюдались в низкотемпературных, для которых отношение равно 3,53.

Энергетическая щель — достаточное, но не необходимое условие сверхпроводящего состояния. Возможна бесщелевая сверхпроводимость, когда поведение параметра порядка и щели различается. Бесщелевой является поверхностная сверхпроводимость, но она может осуществляться и в сверхпроводниках с магнитными примесями. При рассеянии одного из электронов куперовской пары на магнитной примеси его спин разворачивается, и куперовская пара разрушается. С увеличением концентрации магнитных примесей щель уменьшается быстрее критической температуры. В результате при некоторой концентрации магнитных примесей щель исчезает, тогда как состояние остается сверхпроводящим. Бесщелевая сверхпроводимость возникает в пленках во внешнем магнитном поле, в пленках с током, близким к критическому, в сверхпроводниках с так называемыми тяжелыми фермионами. В бесщелевом сверхпроводнике электронная теплоемкость линейна по температуре.

Изотопический эффект. Макроскопические квантовые эффекты в сверхпроводниках все же не прояснили природу сверхпроводящего спаривания электронов. Сорок лет назад была найдена в ртутных сверхпроводниках зависимость $T_c \sim M^{-\alpha}$, где M — масса изотопа, а $\alpha = 0,5$. Позже подобную закономерность установили для олова, свинца и ряда переходных металлов. В переходных металлах и их соединениях изотоп-эффект менее выражен: у молибдена и осмия $\alpha = 0,37$ и $0,31$, у циркония и рутения $\alpha = 0$.

Влияние решеточной подсистемы на электронную ответственно как за нормальное сопротивление постоянному току (электрон-фононный механизм проводимости), так и за его исчезновение в сверхпроводящей фазе (электрон-фононный механизм сверхпроводимости). Но

следует понимать, что нормальное сопротивление обязательно взаимодействию электронов с тепловыми колебаниями ионов (тепловые фононы) и при нулевой температуре отсутствует. Наоборот, сверхпроводимость в большинстве случаев возникает из-за взаимодействия электронов с колебаниями решетки, порожденными движением электрона сквозь нее (виртуальные фононы), и сохраняется при $T=0$. Такие сверхпроводники должны иметь в нормальной фазе плохую проводимость из-за сильного электрон-фононного взаимодействия. Хорошие проводники со слабым взаимодействием не могут быть таковыми, и это действительно так. Увеличение электрон-фононного взаимодействия способствует повышению критической температуры.

Изотоп-эффект и связанные с ним идеи легли в основу первой последовательной микроскопической теории сверхпроводимости БКШ (1957 г.) и ее изящной формулировки Н. Н. Боголюбовым (1958 г.). Важна роль разработанного Л. П. Горьковым (1958 г.) теоретического метода, не ограниченного рамками фононных механизмов сверхпроводимости.

Историческая роль изотоп-эффекта для понимания низкотемпературной сверхпроводимости не случайно повлекла за собой его проверку в случае высокотемпературной. Оказалось, в этом случае изотоп-эффект мал (при замене изотопа кислорода) или отсутствует вовсе (при замене катионов элементного состава на их изотопы).

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ СВЕРХПРОВОДНИКИ...

Несмотря на успехи физикохимии низких температур и развитие теории сверхпроводимости, ни один из синтезированных сверхпроводников не был предсказан. Еще пять лет назад среди всех них наибольшее внимание привлекал однофазный и технологичный $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ с удивительно малыми концентрациями тока. В рамках представлений об определяющей в сверхпроводимости роли электрон-решеточного взаимодействия больших критических температур следовало бы ожидать в веществах электрон-

фононным взаимодействием. По мысли швейцарских ученых, увеличенное электрон-фононное взаимодействие имеют окислы с незаполненными электронными оболочками ионов никеля, железа, меди, а повышенных концентраций носителей можно было бы достичь, уменьшая ширину энергетической зоны носителей тока. Исходя из этих соображений, в конце концов и был синтезирован первый высокотемпературный сверхпроводник с широким переходом 22 К по сопротивлению, сверхпроводящая фаза в котором имела состав $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ и не превышала 4 %. После этого открытия в тот же год результаты повторили японские и американские ученые, которые нашли наивысшую температуру 39 К. Далее разные исследователи получили $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ при 40—36 К. Уже китайские ученые получили керамические стронциевые и бариевые образцы при 39 К, деградирующие за несколько дней. В тот же год снова японские ученые синтезировали кальциевый образец при 18 К. В следующем же году в печати появились американское, китайское и индийское сообщения об открытии подобных образцов при 93 К, в которых иттрий имеет меньшие массу и ионный радиус, чем лантан.

В течение немногих дней несколькими научными группами была выделена сверхпроводящая фаза черного цвета, идентифицированная как $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, так называемая фаза «1—2—3» при 92 К. И если на пионерскую работу первооткрывателей мало кто обратил внимание до обсуждения ее коллегами в Бостоне на собрании Общества материаловедения, то со следующего после открытия года сообщения о новых исследованиях захлестнули научные журналы и средства массовой информации. В один из весенних дней в Нью-Йорке до утра происходило бурное собрание Американского физического общества. Аналогичные совещания прошли в других странах. В Москве также состоялось бурное обсуждение, продолжавшееся на физическом факультете университета до позднего вечера (основные доклады этого совещания опубликованы в специальном приложении к журналу «Письма в ЖЭТФ» за 1987 г.). Состоялась научная сессия отделений АН СССР, посвящен-

ная той же проблеме. Трансляция велась и через микрофоны, установленные в коридорах Института физических проблем, где толпились не поместившиеся в конференц-зале неудачники. Может быть, впервые для проведения академической сессии были привлечены стражи правопорядка. Научные семинары в Москве собирали небывалое количество участников: сотни человек еженедельно заслушивали и обсуждали поступающие новости, ибо публикаций ждать месяц и больше, а это немисливо долго. За минувшее время в научных журналах была выделена особая тематика, основано около десятка новых изданий, полностью посвященных этой проблеме. Ежедневно в среднем публикуется три-четыре статьи, практически ежемесячно следуют одна за другой международные и национальные конференции. Регулярно собираются крупнейшие международные конференции по материалам, механизмам сверхпроводимости и высокотемпературным сверхпроводникам, в которых участвует более тысячи делегатов.

Работы в этой области приобрели государственную важность. Различными странами финансируются перспективные проекты исследований, организуются международные проекты. Возможно, само открытие по влиянию на цивилизацию сравнимо с открытиями электричества и атомной энергии. Волнующая беспрецедентная история этой научной революции и последующих ошеломляющих результатов, возможно, потребует отдельного описания профессиональным историком.

Возможный подход к классификации. К моменту подписания этой книжки известны следующие условные классы высокотемпературных сверхпроводников (указаны сверхпроводящие составы и критические температуры):

- 1) $\text{La}_{2-x}(\text{Ba}, \text{Ca}, \text{Sr})_x\text{CuO}_4$, возможно и Ce (40 К);
- 2) $\text{LnBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (96 К);
- 3) $(\text{Bi}, \text{Tl})_2\text{Ca}_{x-1}(\text{Sr}, \text{Ba})\text{Cu}_x\text{O}_{2x+4+\delta}$ (85,90—108, 118—125 К);
- 4) $\text{TlCa}_{x-1}\text{Ba}_2\text{Cu}_x\text{O}_{2x+3-\delta}$, возможно, к подобным сверхпроводникам следует отнести и безмедные сверхпроводники со структурой кубического перовскита (начало 1988 г.);
- 5) $\text{K}_x\text{Ba}_{1-x}\text{BiO}_3$ (29,8 К) и

$\text{Ba}_{1-x}\text{Pb}_x\text{BiO}_3$ (28,5 К), а также некоторые составы с переходными металлами; $6) (\text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm})_{2-x}\text{Ce}_x\text{O}_{4-\delta}$ (28 К), а также $(\text{Nd}, \text{Pr}, \text{Eu})_{2-x}\text{Th}_x\text{CuO}_{4-\delta}$ с электронной проводимостью.

Невозможно перечислить все замещенные производные подобных составов. Замещение кислорода на галогены также сохраняет их критические температуры (90, 80—70 и 50 К). Упомянем легирование одновалентными элементами $\text{La}_{2-x}\text{Na}_x\text{CuO}_4$, а также четырехвалентными и получение $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Al}_x\text{O}_{7-\delta}$ (102 К).

Синтезирован гибридный состав $\text{Tl}_{1-y}\text{Bi}_y\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Sr}_2\text{Cu}_2\text{O}_7$ (100 К), в котором y стабилизирует ранее полученную структуру.

Отметим синтез составов с таллием, свинцом, кальцием, стронцием, лантаноидами (105 К). Это первые сверхпроводники, в которых замещением элементов удалось поднять критическую температуру на несколько градусов. Сообщалось о получении нового $\text{Pb}_2\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{Cu}_2\text{O}_{6+\delta}$ (30 К), структура которого представляется в виде $\text{Pb}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$ без слоев CuO_2 кальция и иттрия.

Исследование фазовой диаграммы показало стабильность сверхпроводников под давлением кислорода при синтезе. При высоких давлениях синтезированы объемные фазы $\text{YBa}_2\text{Cu}_x\text{O}_7$ (40—65 К) и $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ (81 К).

В конце сентября прошлого года японские исследователи сообщили о синтезе ванадатов, включающих стронций и таллий (130 К). Если их сообщение подтвердится, то это будет означать открытие принципиально нового класса безмедных сверхпроводников. Необходимо отметить усовершенствование старых и появление новых технологий синтеза сверхпроводящих материалов. Для понижения температуры реакции при синтезе оказалась эффективной золь-гель технология, которую отличает однородность и малый размер кристаллитов синтезируемых образцов. Эффективным оказался и синтез путем термообработки черных керамических стекол,готавливаемых из расплава быстрой закалкой и прессованием. Этот метод синтеза позволяет контролировать размер гранул.

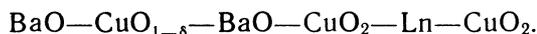
Возросло число сверхпроводников (3-ВТСП) с частичным замещением

висмута на свинец. Дело в том, что добавки последнего стабилизируют сверхпроводящую фазу (110 К). Такую же роль может играть и сурьма.

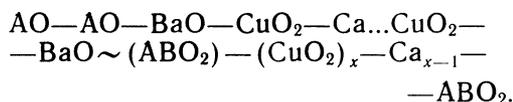
Кристаллическая и электронная структура. Узкие энергетические зоны носителей тока в сверхпроводниках происходят от бывших незастроенных $3d$ -оболочек катионов с участием $2p$ -электронов кислорода. Кислород — сильный окислитель, а катионы компонент сравнительно легко отдают внешние электроны, кристаллизуясь в структуру с ионно-ковалентным типом химической связи. Поэтому в высокотемпературных сверхпроводниках необходимо учитывать, помимо трансляционной, локальную симметрию волновых функций. Угловая симметрия $3d - 2p$ -волновых функций обуславливает квазидвумерный характер движения электронов, цилиндрическую поверхность Ферми, подтвержденную разными методами.

Известны сверхпроводники (1-ВТСП), которые сохраняют мотив структуры слоистого перовскита K_2NiF_4 с увеличенным параметром c/a . Основной их структурный элемент — плоскость с квадратной сеткой соседствующих катионов меди и анионов кислорода. Расстояние между соседними ионами 1,9 Å. Сверхпроводники имеют слои диоксида меди, чередующиеся со слоями других металлов, причем ближайшие отстоят на 3,2 Å. Катионы имеют координацию октаэдров CuO_6 , вытянутых вдоль оси c . Также характерно растяжение вдоль оси полиэдров CuO_5 . Основания полиэдров находятся в слое. В сверхпроводниках (2-ВТСП) с двумя слоями на формульную единицу в отличие от других барий не произвольно замещает лантаноид, а выделен в почти плоские слои BaO с квадратной упаковкой металла и кислорода. По оси c упорядочены ионы лантаноида и бария. Между ближайшими плоскостями BaO лежит плоскость параллельных цепочек $\text{CuO}_{1-\delta}$, расположенных так, что с каждым катионом меди этой плоскости соседствует по оси c анион кислорода из BaO . При $\delta=0$ в металле эти катионы меди имеют квадратную координацию CuO_4 , а при $\delta=1$, когда цепочки бескислородны, — координацию CuO_2 . В последнем случае каждый катион цепочки соседствует с двумя анионами из плоскостей

ВаО, приобретая единичную степень окисления в согласии с кристаллохимическим описанием. При $\delta=1/2$ в плоскости цепочек имеется половина вакансий кислорода. Слой CuO_2 находится между слоями оксида бария и бескислородным слоем лантаноида так, что вершина пирамиды CuO_5 расположена в плоскости ВаО. Последовательность расположения структурных элементов отражает запись химической формулы в виде:

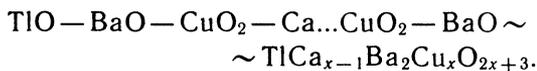


Описан сверхпроводник (3-ВТСП) с $\delta=0$, где на формульную единицу приходится два слоя АО, а между слоями ВаО находится x плоскостей CuO_2 , чередующихся с $x-1$ плоскостями кальция. Последовательность расположения структурных элементов отражена записью формулы:



Характерно, что система чередующихся плоскостей CuO_2 и Са ограничена трехмерными слоями АВО_2 со структурой NaCl.

В формульной единице другого сверхпроводника (4-ВТСП) имеется один плоский слой ТlО, а между слоями ВаО, как и в предыдущем случае, чередуются x и $x-1$ плоскости CuO_2 и Са. Кристаллическая структура менее рыхлая с расположением структурных элементов по формуле:



Из сравнения последних двух структур видно, что бескислородные плоскости кальция аналогичны слоям лактана, описанным ранее. Структура имеет общую химическую формулу:



с возможной заменой $\text{Tl} \rightarrow \text{Вi}$ и $\text{Са} \rightarrow \text{Sr}$. Могут быть как один, так и два слоя ТСО. К настоящему времени открыты однопятислойные структуры.

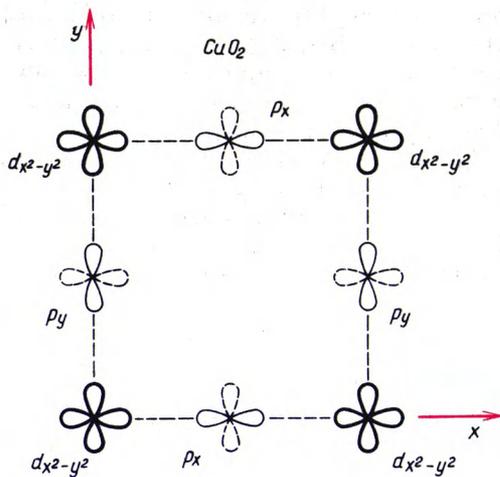


Рис. 12. Плотности атомных электронных состояний в кристаллографической плоскости

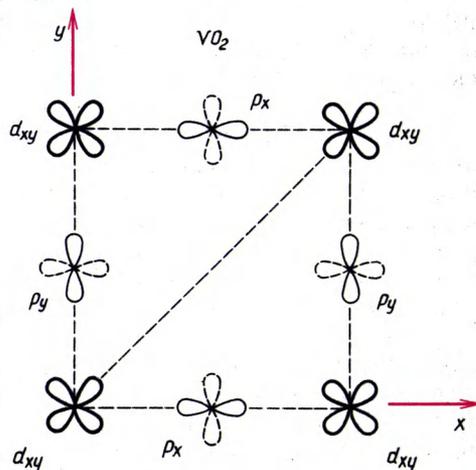


Рис. 13. Плотности атомных электронных состояний в кристаллографической плоскости ванадатов

Сверхпроводники (6-ВТСП) с электронной проводимостью в нормальной фазе сохраняют предшествующий структурный мотив: в их кристаллических структурах есть октаэдрическая координация меди CuO_6 ионами кислорода, полуоктаэдрическая CuO_5 и квадратная CuO_4 , также выделены слои CuO_2 с различной координацией катионов меди в плоскости.

Распределение электронной плотности в кристаллографических плоскостях CuO_2 и VO_2 можно изобразить условно (рис. 12, 13). Здесь Sr_2VO_4 , LaSrVO_4 ...

оказываются электронными аналогами La_2CuO_4 , LaSrCuO_4 ... Поэтому вполне возможно, что легирование может привести к принципиально новому классу сверхпроводящих ванадатов.

Одним из экспериментальных методов изучения электронной структуры является рентгеноэлектронная микроскопия (РЭС). Однако анализировать данные, полученные таким путем, следует пока с известной осторожностью, выделяя артефакты, связанные с нестехиометрией по кислороду, неоднородностью элементного состава, распределением поверхностного заряда, примесями.

Характеристики. Комплексные исследования высокотемпературных сверхпроводников — редкое пока исключение. Отдельные их характеристики измеряются, как правило, на разных образцах, различными научными группами. Это обстоятельство и отсутствие общепринятой картины явления усложняют объективный анализ сверхпроводящих веществ (некоторые их свойства упоминались выше).

Все высокотемпературные сверхпроводящие составы в нормальной фазе — плохие проводники. Отличительной характеристикой таких фаз является линейная температурная зависимость их сопротивления (до 1100 и 700 К) с аномально высоким коэффициентом наклона. Существенно, что зависимость $\rho \sim T$ в отличие от нормальных металлов не нарушается вблизи так называемой температуры Дебая (Θ). Характерная линейная зависимость не связана с рассеянием фононов энергии (~ 400 К). Таким образом, здесь обнаружен нефононный механизм нормальной проводимости.

Заметим, что аномально высокие коэффициенты наклона обнаружались при комнатных температурах у купратных соединений лантана с барием, кальцием, стронцием, о синтезе которых сообщалось пятнадцать лет назад. В синтезированных соединениях находились сверхпроводящие фазы, которые проявляли необычную для керамик металлическую температурную зависимость сопротивления. Однако в то время никто не обратил внимания на эти аномалии. Будь исследователи внимательнее к химическим публикациям, открытие высокотемпературной сверхпроводимости состоялось бы

лет на десять раньше.

Исходные матрицы известных высокотемпературных сверхпроводников — диэлектрики с запрещенной зоной 1 эВ (по изменению сопротивления) или 3—4 эВ (по оптическим измерениям). Соединения $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ и $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+y}$ при индексах (x , y), соответствующих несверхпроводящему состоянию, — антиферромагнетики. При увеличении индексов температура антиферромагнитного состояния падает (от 300 и 450 К). В области легирования $0,016 < x < 0,05$ возникает состояние спинового стекла. При дальнейшем росте индексов появляется сверхпроводимость. Все это можно показать на фазовой диаграмме (рис. 14, а). Сложнее обстоит дело с аналогичной фазовой для сверхпроводников с электронной проводимостью (6-ВТСП).

На фазовой диаграмме (рис. 14, б) критическая температура (2-ВТСП) может зависеть от кислородной нестехиометрии, монотонно спадая от наивысшего значения ($\delta \sim 0,1$) до нуля ($\delta \sim 0$). При частичном замещении меди (на железо, кобальт, никель, серебро, цинк) этот параметр меняется незначительно (до $x > 2-3\%$), пока замещается медь в цепочках, а далее исчезает, что подтверждает определяющую роль плоскостей CuO_2 в слонящих структурах. В зависимости от ионного радиуса легирующего элемента при этом изменяется температура структурного перехода, и замещение иттрия влияет на форму плато.

В первых работах обнаруживалась немонотонная зависимость от концентрации легирующего элемента (1-ВТСП). Позже выяснилось, что после максимальной критической температуры (при $x_0 = 15-20\%$) изменение состава ведет к нестехиометрии по кислороду. Дальнейшее исследование показало, что повышение парциального давления кислорода в газовой среде позволяет избежать появления кислородных вакансий. В этих условиях удалось установить прямую пропорциональность состава (по x) и концентрацией (p) дырочных носителей (1—3-ВТСП) и подтвердить зависимость прежнего вида. При этом можно выявить универсальную экспериментальную зависимость. Заметим, что такая закономерность существует для известных куп-

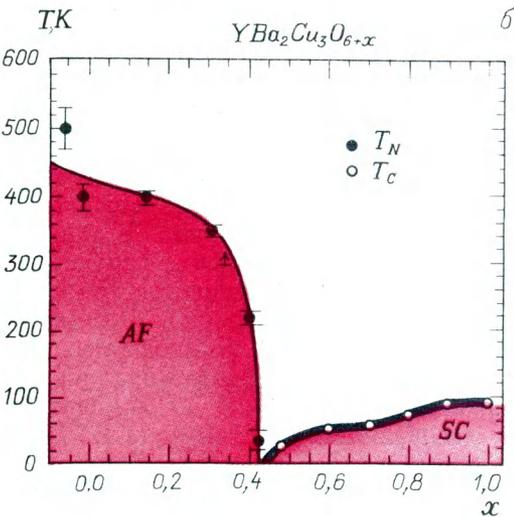
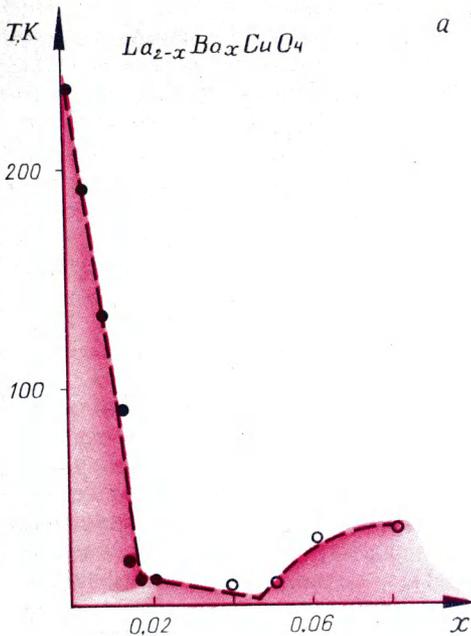


Рис. 14. Характерная фазовая диаграмма лантано-вых (а) и иттриевых (б) высокотемпературных сверхпроводников

ратов.

Анализируя публикуемые данные, следует, в частности, учитывать как возможность влияния кристаллитов и их границ, так и качество их монокристаллов, параметры для оценки электронной структуры применять с осторожностью.

Параметры сверхпроводящих материалов стремительно стареют. Два года

назад японским исследователям в керамических лентах, включающих висмут, свинец, стронций, кальций, медь, кислород, удалось получить превосходные параметры критических токов, достигаемых до этого в ниобо-титановых сверхпроводниках. Путем прокатки висмутовых материалов были достигнуты небывалые плотности тока. Согласно технологии прокатывались тонкие ленты (толщиной 150—100 мк и длиной до 50 см). Столь высокие результаты получены за счет почти полной (99 %) ориентации кристаллитов при уплотнении отожженных образцов. Это позволяет планировать строительство электромагнита, создающего мощные постоянные поля до (30 Тл).

О ПРИЧИНАХ И ПРИРОДЕ НОВОГО ЯВЛЕНИЯ

Механизм сверхпроводимости — механизм формирования волновой функции двух электронов. В самом общем случае притяжение электронов возникает из-за взаимодействия каждого с фоновой средой (А) по схеме:

$$e_1 + A \rightarrow e_1' + A^*, \quad e_2 + A^* \rightarrow e_2' + A.$$

После рассеяния электроны обмениваются импульсами, а фон возвращается в исходное состояние. В результате такого взаимодействия при не слишком больших энергиях возбуждения фона $E = E(A^*) - E(A)$ электроны притягиваются, формируя куперовскую пару в кристалле. Тепловое движение не может разрушить когерентность куперовских пар вплоть до критических температур:

$$T_c \sim E \exp(-1/\Lambda).$$

Предэкспонента — интервал области энергий вблизи уровня Ферми (E_F), в которой электроны спариваются. Константа взаимодействия (Λ) характеризует силу связи электронов в паре и зависит от их взаимодействия V с фоном А и от плотности электронных состояний $D(E_F)$:

$$\Lambda = D(E_F) V / 2.$$

Традиционная картина сверхпроводящего состояния основывается на представлении о притяжении непосредственно невзаимодействующих (или слабо отталкивающихся) электронов. Спаривание электронов возникает опосредованно через тот или иной тип взаимодействия каждого электрона с кристаллической решеткой, соответствующий характеру электронрешеточной связи: в классической теории это квант колебания решетки — фонон, в более сложных случаях учтена поляризация решетки — экситон, плазмон и другие «оны», формирующие фон. На квантовом языке эти квазичастицы — передатчики взаимодействия между исходными слабо взаимодействующими электронами.

Переход электрона из пары в несвязанное состояние, занятое другими электронами, запрещен принципом Паули, без которого купероны были бы неустойчивыми. Куперовскую пару не могут разрушить ни внешние воздействия с энергией, меньшей 2Δ , ни воздействие фона, благодаря которому осуществилось спаривание и возникла единая волновая функция.

Независимо от связанного с выбором фоновой системы разнообразия механизмов сверхпроводимости сопоставление энергии и критической температуры позволяет сделать вывод о сильной или слабой связи для каждого конкретного механизма. В фоновых механизмах с $E \sim \theta$ (температура Дебая) 400 К для получения свойственных сверхпроводникам $T_c \sim 10^2$ К необходима сильная связь. В электронных, экситонных механизмах $E \sim 10^3$ К и для получения таких температур необходима слабая связь. Мерой силы связи служит $2\Delta/kT_c$ скачок теплоемкости и другие свойства сверхпроводящей фазы.

Сорок с лишним лет назад уже было обобщено представление об отдельной куперовской паре на случай системы электронов в ионной решетке. По БКШ созданная одним электроном область поляризации решетки положительных ионов не успевает рассасываться за время пролета через нее второго электрона. Приближенно можно считать, что электрон, имея большую скорость, догоняя фонон, как бы натывается на него и тормозится. Но если один электрон своим

действием задерживает второй, то это выглядит как притяжение между ними. Наиболее эффективно взаимодействие электронов с противоположными импульсами и спинами. Размер куперовской пары (ξ) значительно превышает рассеяние между парами. Возникающему притяжению электронов противодействует межэлектронное кулоновское отталкивание (μ^*), которое переопределяет константу взаимодействия:

$$\Lambda \rightarrow \lambda - \mu.$$

Последний параметр существенно уменьшен эффектами запаздывания фононного взаимодействия по сравнению с фотонным (кулоновским). При низких температурах указанный критерий перенормирует такие величины фононных сверхпроводников, как теплоемкость, плотность состояний, эффективную массу электрона, его скорость Ферми, по которым находят λ . Ее получают и по распределению частот фононов из неупругого рассеяния нейтронов или по дифференциальным характеристикам туннельного тока из нормального в сверхпроводящий металл с последующим решением уравнений Элиашберга.

Теория объясняет почти все экспериментальные данные по низкотемпературным сверхпроводникам. Из уравнения для щели и получены $2\Delta/T_c = 3,53$, теплоемкость ее скачок $\Delta c/C_{en} = 1,42$, изотоп-параметр $\alpha = 1/2$ и другие характеристики фазы. В теории для «грязных» сверхпроводников получена температурная зависимость, из которой, в частности, следует:

$$H_{c2}(T) = -0,69T_c \left(\frac{dH_{c2}}{dT} \right)_{T_c}.$$

По этому уравнению оценивают гигантские поля. Однако объяснение явления в рамках фононного механизма затруднительно.

Три года назад В. Вебер и Л. Ф. Маттейсс пришли в конце концов к выводу о невозможности за счет фононов рассчитывать по БКШ высокие критические температуры в высокотемпературных сверхпроводниках. Предпринимаются попытки найти спасение фононного описания в эффектах ангармоничности тепловых колебаний решетки.

Существующие теоретические пред-

ставления. Механизмы сверхпроводимости можно условно подразделить на две группы: фононные и нефононные. Все фононные механизмы для достижения высоких критических температур нацелены на увеличение параметров в формуле

$$T_c \sim \theta \exp[-2/VD(E_F)].$$

Но любой имеющий право на существование механизм должен объяснить и диэлектричность «правеществ». Рассматривался фононный механизм в специфических условиях близости сверхпроводящего и структурного переходов, когда плотность электронных состояний у поверхности Ферми сильно зависит от энергии; диэлектризация спектра здесь возникает из-за волн зарядовой или спиновой плотности в предположении о существовании плоских участков на поверхности Ферми.

Вторая группа теорий сверхпроводимости базируется на нефононных механизмах спаривания электронов без привлечения свойств кристаллической решетки ионов. В самом деле, малость или отсутствие изотоп-эффекта, относительная стойкость сверхпроводников к радиационному повреждению, наличие нескольких щелей (означающее тензорность сверхпроводящего параметра порядка), диэлектрические фазы матриц, отсутствие волн зарядовых и спиновых плотностей, повышенных электрон-фононных взаимодействий и высоких плотностей электронов на уровне Ферми, малое недозаполнение зоны проводимости и немонотонная зависимость критических температур от него, дырочная (электронная) проводимость, легированных одним или двумя (четыревалентными) элементами, и другие экспериментальные факты свидетельствуют об определяющей роли сильнокоррелированной электронной системы в рассматриваемом явлении. В нем участвуют электроны бывших недостроенных оболочек атомов металлов, в частности меди. Такие электроны сами по себе сильно взаимодействуют, поэтому для них нет нужды в промежуточном фоне, связанном с решеткой. Для электронной структуры соединений переходных металлов чрезвычайно важны несводимые к

среднему полю внутриатомные корреляции электронов: их одноорбитальное хаббардовское отталкивание, межорбитальные кулоновское и хундовское взаимодействия. Сравнение таких больших энергий с шириной энергетической зоны носителей (0,1 эВ) убеждает в неправомерности одноэлектронных представлений для описания явления и необходимости учета многоэлектронных корреляционных эффектов. Зонные и кластерные расчеты электронной структуры правеществ, в принципе одноэлектронные, приводят к ошибочным выводам относительно взаимного расположения зон, плотности состояний.

Модель Хаббарда на квадратной решетке спустя четверть века была предложена (как простейшая модель купратных сверхпроводников) с замкнутыми $2p^6(O^{2-})$ -оболочками, через которые с эффективными интегралами переноса осуществляется туннелирование $3d(x^2 - y^2)$ электронов между катионами меди в плоскости слоев CuO_2 . Сильное отталкивание электронов «раскалывает» традиционную зону невзаимодействующих электронов пополам. Выше и ниже возникшей корреляционной щели расположены энергетические зоны Хаббарда. В случае правеществ нижняя зона заполнена точно наполювину ($n_d = 1$), обеспечивая их диэлектрическое состояние. Такие соединения с диэлектрической щелью корреляционной природы называют диэлектриками Мотта — Хаббарда. Замещение лантана одно- и двухвалентными (четыревалентными) элементами или оксигенация ведет к недозаполнению нижней зоны ($n_d > 1$) и заполнению верхней хаббардовской зоны ($n_d < 1$), или к дырочной, электронной нормальной проводимости.

В нефононных механизмах изотоп-эффект присутствует в меру силы электрон-фононной связи. Предполагалось, что основное состояние системы с недозаполненной нижней зоной образовано валентными связями (синглетными парами ближайших электронов), линейная комбинация которых формирует резонирующую валентную связь, введенную Л. Полингом для описания простых металлов. С недозаполнением нижней зоны проявляются элементарные возбуждения двух типов: незаряженные фермионы со

спином $1/2$ -спиноны и заряженные бозоны со спином 0 голоны (дыроны) Спинонам и голонам соответствуют ионные представления. Здесь возможна либо конденсация голонов как бозе-частиц, либо конденсация валентных связей.

Кинематический механизм не рассматривает природу основного состояния. Кинематическое сверхпроводящее спаривание электронов на фоне немагнитного в нормальной фазе состояния возникает с понижением температуры при таком заполнении зоны, когда существенны эффекты сильной корреляции и длина волны де Бройля электрона порядка вектора обратной решетки

$$T_c = 2t\sqrt{2x(1-x)} \exp[-8/27(x_c - x)],$$

где $x = n_d - 1$ показывает недозаполнение нижней зоны или концентрацию легирующего элемента (стронция, бария, кальция); для прямоугольной плотности электронных состояний. Из-за сильного отталкивания пары электронов с противоположными спинами на одном узле ($I \gg t$) исходная затравочная зона энергий сужается; в результате при парном столкновении в верхней части нижней зоны ($x \ll 1$) кинетическая энергия каждого электрона понижается, что и означает кинематическое притяжение электронов. С учетом разрушающего сверхпроводимость кулоновского отталкивания электронов удалось согласовать экспериментальную зависимость $T_c(x)$ с рассчитанной по кинематическому механизму.

В экспериментах по вторичной электронной эмиссии на переходах $1s-2p$ в сверхпроводимых пленках выявлено участие $2p$ -электронов. С другой стороны, измерения сдвига Найта на ядрах меди подтверждают участие d -электронов в сверхпроводящем спаривании. Поэтому более адекватной оказывается независимо предлагавшаяся несколькими учеными модель, которая наряду с подсистемой $3d(x^2 - y^2)$ включает $2p_{x,y}$ -подсистему электронов кислорода и их туннелирование между ближайшими ионами в плоскости. Построенная в этой модели на основе кинематического механизма фазовая диаграмма (рис. 15) имеет некоторую предсказательную силу. Заряд комплекса таков, что наблюдается

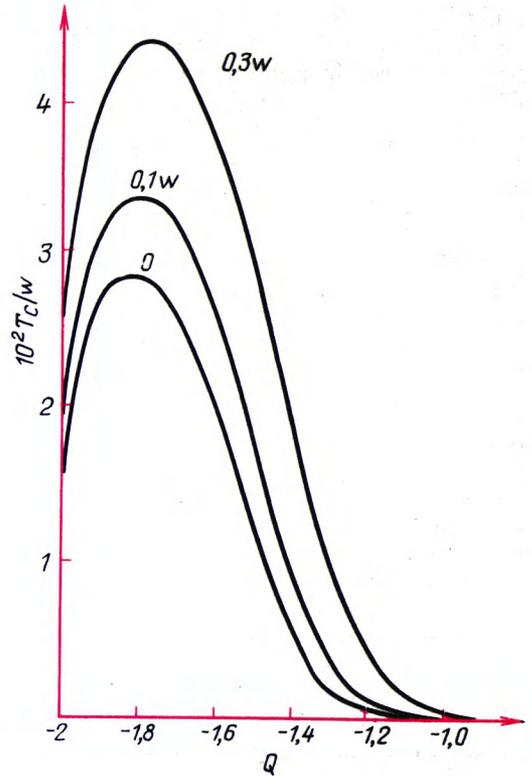


Рис. 15. Фазовая диаграмма, рассчитанная для сверхпроводящих купратов со структурой слоистого перовскита по кинематическому механизму: выделены сверхпроводящие (косая штриховка) и антиферромагнитные (горизонтальная штриховка) области

(рис. 16) зависимость (T_c) от параметра нестехиометрии (δ).

Процессы рассеяния электронов с переворотом импульса задают время их релаксации (τ) и определяют фоновый механизм проводимости, существующий в нормальных металлах с широкими энергетическими электронными зонами. Для сильнокоррелированных электронов в узкозонных материалах весьма важно их время релаксации с переворотом спина (τ_s), которое определяет механизм проводимости нормальной фазы и согласующиеся с экспериментальными зависимости $\rho \sim T$. В рамках представлений об элементарных возбуждениях Ф. Андерсона в модели Хаббарда недавно также удалось получить зависимость $\rho \sim T$. Время ($\tau_s \sim 1/\chi T$) связано со спиновой восприимчивостью и перенормирует константу взаимодействия (Λ).

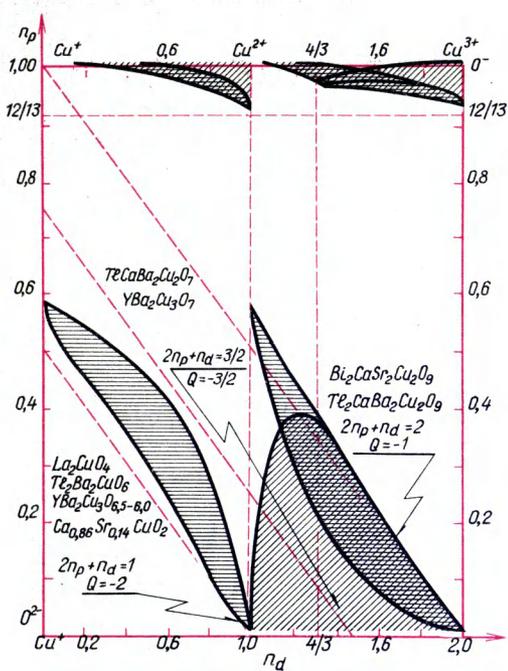


Рис. 16. Зависимость критической температуры от заряда комплекса CuO_2 и «раздвижки» между 2p- и 3d-зонами в модели Эмери — Хирша

Сверхпроводящая щель (Δ) определяется неперенормированной константой (Λ_0) выраженной через число 2p—3d-электронов и взаимное расположение их зон. Но T_c и все характеристики фазы вблизи T_c задаются уравнениями с $\tau_s \neq 0$. Поэтому в кинематическом механизме для всех коррелированных моделей получается, что безразмерная величина превышает ее классическое значение 3,53 в БКШ. Возникающая сверхпроводящая фаза описывается уравнением Гинзбурга — Ландау. Определяя его коэффициенты, время релаксации изменяет и термодинамические свойства фазы вблизи критической температуры.

В предельном случае $\tau_s^{-1} = 0$ из выражений для Δ и наклона верхнего критического магнитного поля следуют формулы БКШ.

Заметим, что время релаксации предлагалось А. И. Ларкиным для описания магнитосопротивления выше критической температуры. При таком подходе $\tau_s^{-1} \sim T$ естественным образом возникает в нормальной фазе в рамках теории флуктуационной сверхпроводимости.

Согласно этим представлениям, электронные пары, разрушаемые тепловым движением выше критической температуры, все же могут некоторое время существовать. Такие куперовские пары называются флуктуационными и могут влиять на ширину сверхпроводящего перехода в слоистых сверхпроводниках.

В рамках модели удается рассчитать и магнитные свойства. В согласии с экспериментом температура антиферромагнитного упорядочения монотонно увеличивается от 0 при концентрации дырок $x_a = t/6I$ до своего максимального значения $T_N = 2tx_a$ при $x = 0$ (в диэлектрической фазе правешества).

Недавно предлагалось для описания электронной структуры включить в модели еще и так называемый коррелированный перескок электронов (q), зависящий от заселенности узла решетки, на который туннелирует электрон. В этой картине Дж. Э. Херша сверхпроводимость возникает, как и в кинематическом механизме, при смене знака амплитуды рассеяния разноспиновых электронов или их интегралов перескока. В сверхпроводящем спаривании участвуют электроны верхней хаббардовской зоны. Интересно, что в некоторой области параметров (t, q, I) рассчитанная при этом T_c совпадает с вычисляемой по кинематическому механизму.

Согласно теории Ландау затухание электронных возбуждений вблизи поверхности Ферми пропорционально квадрату их энергии, отсчитанной от фермиевской. Анализируя многочисленные экспериментальные данные по двум фазам, Ч. М. Варма заметил, что многие свойства сверхпроводников объясняются, если предположить, что затухание ферми-возбуждений в нормальной фазе пропорционально модулю энергии. Постулат этот естественным образом возникает в сильнокоррелированной системе электронов за счет их неупругого взаимодействия со спиновыми и зарядовыми флуктуациями. Межэлектронное отталкивание приводит к особому нормальному состоянию системы коррелированных электронов, которую лишь условно можно назвать ферми-жидкостью.

В ряде нефермионных механизмов определяющую роль в формировании фона выполняют магнитные возбуждения

(магноны, спиновые флуктуации). Однако зондирование поляризованными нейтронами не выявило существенных магнитных возбуждений.

Некоторые нефононные механизмы уделяют особое внимание ионам меди в купратах. Предполагается, что возникновение вакансий кислорода в плоскости оксида меди может привести к смене антиферромагнитного взаимодействия между ближайшими спинами ионов меди на ферромагнитное, так что с увеличением числа вакансий в сверхпроводящей области развивается неустойчивость, характерная для спиновых стекол.

Предлагалась также теория спинового мешка (область подавления волны спиновой плотности возникающей дыркой): при достаточных размерах спинового мешка захваченные им дырки могут спариться, преодолев пониженное кулоновское отталкивание.

В некоторых теоретических построениях сверхпроводящее спаривание электронов меди возникает из-за нейтрального кислорода. Ранее предлагалось спаривать электроны за счет обмена дыркой через промежуточный медный узел.

Первоначальные теоретические объяснения критических температур заметно обгоняли уровень экспериментальных исследований. Более того, ряд развиваемых теорий механизмов предлагался еще до открытия высокотемпературной сверхпроводимости: биполярный, экситонный, плазменный и др. В настоящее время значительное число первоначальных теоретических построений отброшено потоком экспериментальных данных.

Возможные области применения. Интерес к сверхпроводникам вызван тем, что они технологичнее тугоплавких ниобатов, в которых до недавнего времени наблюдались наивысшие критические температуры. Сверхпроводимость представляет огромный интерес для теоретиков, вызванный как долгим ожиданием чуда, так и обилием неиссякающих, зачастую противоречивых экспериментальных данных. Наконец, интерес к сверхпроводникам вызван и фантастическими потенциальными возможностями их применения, число которых экспоненциально нарастает. В мире зарегистрировано уже около тысячи патентов в этой области. По аналогии с областями практи-

ческого применения традиционных сверхпроводников можно выделить следующие области использования высокотемпературной сверхпроводимости в науке и технике:

1) поскольку теплота парообразования жидкого азота (77,35 К) почти в 8 раз выше, чем у жидкого гелия, а стоимость меньше в десятки раз, возникает реальная возможность создания дешевой криогенной аппаратуры;

2) высокие энергетические характеристики являются основанием для их использования в таких областях, как физика высоких энергий (суперколлайдеры и другие ускорители высокой компактности с малыми временами простоя), удержание плазмы в термоядерных установках, медицинская томография, магнитометрия;

3) возможно применение СКВИДов для создания высокочувствительных магнитометров, исследование биомагнетизма, в магнитокардиографии и магнитоэнцефалографии, детекторах гравитационных волн;

4) в приборостроении предполагается внедрение гибридных приборов, например, полупроводников и ионных проводников, радиометров, болометров высокой чувствительности, в том числе в инфракрасной области спектра, приемников ионизирующего облучения, высокочувствительных гальванометров;

5) в электронике ожидается создание микроволновых резонаторов, по добротности, сравнимых с эталонными квантовыми генераторами, микропроцессоров, выпрямителей, усилителей тока; элементов быстродействующих ЭВМ (переключателей запоминающих ячеек);

6) в энергетике особенно перспективны линии электропередач, компактные и дешевые трансформаторы колоссальной мощности, накопители энергии на постоянных токах и магнитных полях;

7) проектируется также левитирующий транспорт, основанные на магнитогидродинамическом эффекте двигатели подводных лодок и морских кораблей, моторы, генераторы в электротехнике, транзисторы, магнитные экраны, например в космических аппаратах.

Теория сверхпроводимости повлияла на развитие физики ядра, вакуума, хи-

мии молекул, астрофизики. Поэтому очевидно будущее плодотворное влияние рожденных при исследовании этого явления идей на развитие других областей науки.

Безусловно, с появлением прогрессивных технологий синтеза, открытием новых эффектов и составов станут возможными такие применения высокотемпературной сверхпроводимости, которые автор не отваживается предсказывать даже при существующем бурном темпе событий.

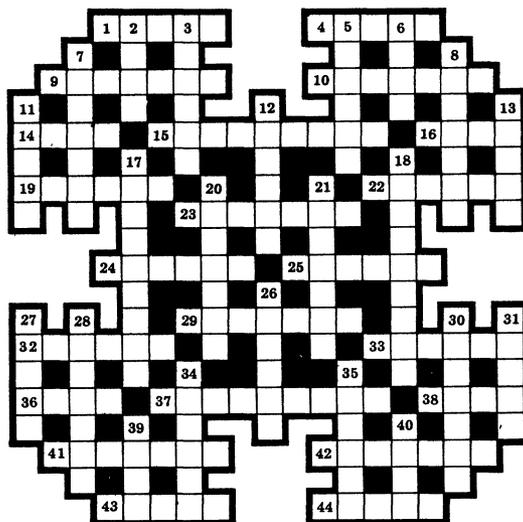
* * *

Исследование сверхпроводимости как фундаментального явления природы и ее громадное прикладное значение, несомненно, приведут к новым открытиям. Поэтому к моменту публикации нашего обзора наверняка потребуется переоценка части изложенных в нем характеристик и свойств. Здесь нет возможности рассказать о таких интересных классах сверхпроводников, как тяжелофермионные и органические.

Не претендуя на всеохватность описания удивительных свойств сверхпроводников, необычайность характеристик, автор надеется на то, что в какой-то степени помог читателю преодолеть мистический трепет перед многими понятиями науки о сверхпроводимости и сверхпроводниках. Возможно, при этом у читателя пробудится желание получить более основательные знания по сверхпроводимости не под влиянием капризов научной моды, а в силу естественной человеческой любознательности. Тогда автор будет считать свою задачу выполненной и может рекомендовать уже специальную, научную литературу для более широкого знакомства с предметом.

ЛИТЕРАТУРА

- Мюллер К. А., Беднорц И. Дж. Оксиды пероксидного типа — новый подход к высокотемпературной керамике // *Успехи физ. наук.*— 1988.— Т. 156.— № 2.— С. 323—346.
- Гинзбург В. Л. О физике и астрофизике.— М.: Наука, 1974.— 120 с.
- Кресин В. З. Сверхпроводимость и сверхтекучесть.— М.: Наука, 1978.— 192 с.
- Асламазов Л. Г., Губанков В. Г. Слабая сверхпроводимость.— М.: Знание, 1982.— 66 с.
- Роуз-Инс А., Родерик Е. Введение в физику сверхпроводимости.— М.: Мир, 1972.— 272 с.
- Линтон Э. А. Сверхпроводимость.— М.: Мир, 1964.— 196 с.
- Мощалков В. В. Высокотемпературные сверхпроводники.— М.: Знание, 1987.— 64 с.
- Горьков Л. П., Копнин Н. Б. Высокотемпературные сверхпроводники с точки зрения эксперимента // *Успехи физ. наук*, 1988.— Т. 156.— № 1.— С. 117—135.
- Каганов М. И., Лифшиц И. М. Квазичастицы.— М.: Наука, 1976.— 90 с.
- Шаплыгин И. С., Лазарев В. Б. Сверхпроводящая керамика.— М.: Знание, 1989.— 48 с.
- Иванов В. А. Сверхпроводимость и сверхпроводники: основные понятия и свойства // *Журн. неорг. химии.*— 1990.— Т. 35.— № 4.— С. 1024—1067.



ХИМИЧЕСКИЙ КРОССВОРД (№ 5)

По горизонтали. 1. Кормовое зерновое растение. 4. Поверхность шара. 9. Общее название диолов. 10. Полиэдрическое комплексное соединение. 14. Метрическая единица в музыке. 15. Минералогический показатель сопротивления вдавлению или царапанию. 16. Серосодержащий аналог спирта. 19. Перепончатый мешок в теле животного, содержащий физиологическую жидкость. 22. Реакция организма на сильные воздействия. 23. Полость в одноклеточном организме. 24. Содержащаяся во всех организмах гетероциклическая аминокислота. 25. Острое респираторное заболевание. 29. Заготовка металла в литейной форме. 32. Животное, разводимое ради меха и пуха. 33. Опалесцирующий лунный камень. 36. Пчелиный дом. 37. Перламутровый шарик в раковине моллюска. 38. Часть землечерпательной машины. 41. Целое, составленное из частей. 42. Ценный поделочный камень, используемый для приготовления зеленой краски. 43. Опорная ткань, состоящая в основном из солей кальция. 44. Амери-

канский химик, автор одной из теорий кислот и оснований.

По вертикали. 2. Бытовой оптический прибор. 3. Часть тела. 5. Устройство для разделения частиц разного размера. 6. Водяные капли, заметные на луговой траве. 7. Виноградный сахар. 8. Дигидроуглерод. 11. Опорная часть конечности. 12. Американская ядовитая ящерица. 13. Слоистая форма залегания минералов. 17. Симметричный продукт конденсации аммиака и формальдегида. 18. Легендарная земля, по преданию опустившаяся на дно морское. 20. Ученая степень, средняя между бакалавром и доктором наук. 21. Медицинское учреждение. 26. Мостовое сооружение, известное еще с древнеримских времен. 27. Раствор карбонной кислоты, применяемый в кулинарии. 28. Редкоземельный элемент, названный в честь одной из европейских столиц. 30. Плавиковый шпат. 31. Водонепроницаемая часть здания. 34. Виноградное вино с добавкой настоя полыни. 35. Ископаемая хвойная смола. 39. Время восхода Солнца. 40. Зимнее средство передвижения.

Ответы на кроссворд (№ 4)

По горизонтали. 5. Продукт. 6. Оксоний. 10. Антенна. 11. Бомбей. 12. Лазурь. 16. Термометр. 18. Число. 19. Табак. 20. Сметана. 21. Деметра. 25. Тонна. 26. Ладан. 27. Фенантрен. 30. Аденин. 33. Амбула. 34. Реклама. 35. Изохора. 36. Арктика.

По вертикали. 1. Костер. 2. Сканд. 3. Икона. 4. Ананас. 7. Хромпик. 8. Бензол. 9. Маринад. 13. Гептадиен. 14. Шторомейер. 15. Блюминг. 17. Лауреат. 22. Повидло. 23. Бинокль. 24. Базальт. 28. Диплом. 29. Умение. 31. Лепра. 32. Умбра.

Научно-популярное издание

Сдано в набор 20.03.91. Подписано к печати 15.04.91.
Формат бумаги 70×100¹/₁₆. Бумага офсетная. Гарнитура
литературная. Печать офсетная. Усл. печ. л. 2,60. Усл.
кр.-отт 5,52. Уч.-изд. л. 2,82. Тираж 8802 экз. Заказ 416.
Цена 45 коп. Издательство «Знание». 101835, ГСП, Москва,
Центр, проезд Серова, д. 4. Индекс заказа 916305.

Валерий Александрович Иванов

**И СВЕРХПРОВОДИМОСТЬ,
И СВЕРХПРОВОДНИКИ...**

Редактор
Е. Р. Воронцова
Худож. редактор
М. А. Бабичева
Художник
А. А. Смирнов
Техн. редактор
О. А. Найденова
Корректор
В. И. Гуляева

ИБ № 11669

Ордена Трудового Красного Знамени Чеховский полиграфиче-
ский комбинат Государственного комитета СССР по печати,
142300, г. Чехов Московской области

Адрес подписчика:**Издательство «Знание» —**

*крупнейшее в стране
издательство
по выпуску
научно-популярной
литературы.*

**Издательство выпускает
40 серий подписных
научно-популярных брошюр**



**Издательство
Знание.**

**Подписная
научно-
популярная
серия**

ХИМИЯ

Дорогой читатель!

Брошюры этой серии в розничную продажу не поступают, поэтому своевременно оформляйте подписку.

Подписка на брошюры издательства «Знание» ежеквартальная, принимается в любом отделении «Союзпечати».

Напоминаем Вам, что сведения о подписке

Вы можете найти в каталоге «Всесоюзные газеты и журналы» в разделе

«Подписные серии издательства «Знание».

Цена подписки на год 5 руб. 40 коп.

Наш адрес:

101835,

Москва, Центр,

проезд Серова, 4