

537.312.6

**СВЕРХПРОВОДИМОСТЬ В НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ***Л. В. Келдыш*

В последние годы снова резко повысился интерес к явлению сверхпроводимости. В значительной мере это объясняется тем, что после построения в 1957 г. микроскопической теории сверхпроводимости Бардином, Купером и Шриффером (БКШ)<sup>1</sup>, Боголюбовым<sup>2</sup>, Горьковым<sup>3</sup> и др. появилась возможность, по крайней мере принципиальная, направленного поиска сверхпроводников с теми или иными заданными свойствами.

До самого последнего времени сверхпроводимость наблюдалась только в металлах и при очень низких температурах — не выше 20° К. Кроме того, сверхпроводящее состояние разрушается обычно уже относительно слабым магнитным полем (порядка 10<sup>2</sup>—10<sup>3</sup> гс), и поэтому токи, пропускаемые через такой сверхпроводник, также не могут быть велики. Все эти обстоятельства существенно ограничивают возможности использования сверхпроводимости, и естественно поэтому, что одним из центральных вопросов теории сверхпроводимости в настоящее время является вопрос о том, можно ли надеяться получить такое вещество, в котором сверхпроводящее состояние существовало бы при значительно более высоких температурах и магнитных полях.

Основной результат БКШ-теории состоит в том, что в системе ферми-частиц, находящейся при достаточно низкой температуре, любое сколь угодно малое притяжение между частицами приводит к кардинальной перестройке состояния. Частицы (в дальнейшем мы имеем в виду электроны) слипаются в пары, причем таким образом, что все пары находятся в одном и том же состоянии, т. е. имеют одинаковый суммарный импульс. В равновесном состоянии, т. е. в отсутствие тока, импульсы всех пар равны нулю. Следовательно, слипаются электроны с одинаковыми по величине, но противоположно направленными импульсами. Иными словами, электронные пары, обладающие свойствами бозе-частиц, образуют бозе-конденсат, который ведет себя, как заряженная сверхтекучая жидкость. Существенно при этом, что спаривание является коллективным эффектом: связанное состояние двух электронов возникает только в том случае, когда большое число других пар находится в этом же состоянии и энергия связи каждой пары растет с числом пар в этом состоянии. Поэтому всякое изменение импульса пары, связанное с ее удалением из конденсата, должно сопровождаться ее разрывом и требует, следовательно, значительной затраты энергии. Это последнее обстоятельство и приводит к устойчивости сверхпроводящего тока. Энергия связи  $\Delta$  в каждой паре при нулевой температуре, когда спарены все электроны вблизи поверхности Ферми, определяется шириной той области энергий электронов  $\epsilon_0$ , в которой эффективно притягивающее взаимодействие, плотностью электронных состояний на интервал энергий вблизи поверхности Ферми  $N$

и средним значением энергии притяжения двух электронов  $V$ :

$$\Delta_0 = 2\varepsilon_0 e^{-\frac{1}{N\bar{V}}}. \quad (1)$$

С ростом температуры  $T$  тепловое движение разрывает часть пар, так что число их в конденсате уменьшается, а вместе с тем, как отмечено выше, уменьшается и  $\Delta(T)$  — энергия связи в каждой паре. При некоторой критической температуре  $T_c$ , по порядку величины близкой к  $\frac{\Delta_0}{k}$  ( $k$  — постоянная Больцмана),  $\Delta(T_c)$  обращается в нуль, т. е. сверхпроводящее состояние исчезает.

Энергия связи  $\Delta$  определяет и то критическое значение магнитного поля  $H_c$ , в котором разрушается сверхпроводящее состояние. Дело в том, что в присутствии магнитного поля в сверхпроводнике возникает сверхпроводящий ток, магнитное поле которого полностью компенсирует в объеме сверхпроводника внешнее магнитное поле. Этот эффект выталкивания магнитного поля из сверхпроводника (так называемый эффект Мейснера) является одной из наиболее характерных черт явления сверхпроводимости. Энергия компенсирующего магнитного поля на единицу объема сверхпроводника равна  $\frac{H^2}{8\pi}$ , где  $H$  — напряженность внешнего поля. Очевидно, что в достаточно сильном поле, когда эта энергия станет больше, чем связанное со спариванием уменьшение энергии при переходе от нормального состояния к сверхпроводящему, существование сверхпроводящей фазы будет термодинамически невыгодным и произойдет его разрушение. Энергия, выделяющаяся при образовании одной пары, равна  $2\Delta$ , а участвуют в образовании пар главным образом электроны в узкой области энергий вблизи поверхности Ферми шириной порядка  $\Delta$ . Число таких электронов порядка  $N\Delta$ , а полное уменьшение энергии при переходе к сверхпроводящему состоянию порядка  $N\Delta^2$ . Приравнивая эту энергию энергии критического магнитного поля  $\frac{H_c^2}{8\pi}$ , получим

$$H_c \sim \sqrt{N\Delta}. \quad (2)$$

Плотность состояний вблизи поверхности Ферми  $N$  вряд ли может быть в каких-либо веществах много большей, чем в типичных сверхпроводящих металлах. Поэтому повышение критического поля  $H_c$  может быть достигнуто в веществах с большой энергией связи  $\Delta$ , т. е. с высокой критической температурой, если такие вещества могут быть найдены.

Однако проблема увеличения критического магнитного поля, до которого может существовать сверхпроводимость, получила несколько неожиданное решение в 1961 г., когда было обнаружено, что некоторые сплавы ( $\text{Nb}_3\text{Sn}$ ,  $\text{NbZr}$ ) остаются сверхпроводящими в полях вплоть до  $10^5$  гс<sup>4</sup>. Явление это было предсказано Абрикосовым<sup>5</sup> на основе полуфеноменологической теории сверхпроводимости, предложенной Гинзбургом и Ландау<sup>6</sup>. Он показал, что в некоторых сплавах при полях больше  $H_c$  может возникать так называемое смешанное состояние, характеризующееся тем, что магнитное поле проникает в сверхпроводник в виде тонких нитей, пронизывающих образец. Между этими нитями вещество остается сверхпроводящим, и, естественно, достаточно, чтобы хоть небольшая доля объема образца была сверхпроводящей, для того чтобы сопротивление всего образца равнялось нулю. С другой стороны, термодинамическая невыгодность сверхпроводящего состояния резко уменьшается в этой ситуации, так как магнитное поле выталкивается из сверхпроводника лишь частично. В настоящее время получены сплавы, сохраняющие сверхпроводящие свойства в полях, близких к 200 кгс. Это открытие имело

крайне важное значение для использования явления сверхпроводимости в физических исследованиях и технике, в частности в технике получения сильных магнитных полей. Магниты, основанные на сверхпроводящих соленоидах, уже сейчас получили широкое распространение.

Перспективы дальнейшего использования сверхпроводников в технике, кажется, были бы почти безграничны, если бы не то печальное обстоятельство, что во всех известных на сегодняшний день случаях сверхпроводящее состояние осуществляется только при очень низких, а потому трудно доступных температурах. Поэтому вопрос о будущем сверхпроводимости связан в первую очередь с проблемой повышения критических температур, если это вообще возможно.

Величина критической температуры  $T_c$ , связанная с энергией образования пары  $\Delta$ , определяется в основном, как видно из формулы (1), тем притягивающим взаимодействием  $V$ , которое приводит к спариванию электронов. В металлах это притяжение, согласно идее Фрëлиха, возникает вследствие взаимодействия электронов с колебаниями кристаллической решетки — фононами. Обмен фононами между двумя электронами приводит к притяжению их друг к другу. Это взаимодействие эффективно для электронов с энергиями в узкой области вблизи поверхности Ферми шириной  $\epsilon_0 \sim kT_D$ , где  $T_D$  — так называемая дебаевская температура, равная по порядку величины максимальной энергии фононов. Само электрон-фононное взаимодействие в металлах является обычно довольно слабым, т. е.  $NV \ll 1$ , и имеются теоретические указания на то, что сильным оно не может быть принципиально<sup>7</sup>: при сильном взаимодействии кристаллическая решетка становится неустойчивой, т. е. перестраивается в какую-то другую модификацию. Учитывая, что дебаевские температуры для типичных металлов невелики — порядка  $100$ — $200^\circ \text{K}$ , мы видим из (1), что критические температуры в таких условиях должны быть очень малы — много меньше  $100^\circ \text{K}$ , что и наблюдается в действительности. Поэтому возникает вопрос, не может ли сверхпроводимость возникать за счет какого-то другого, более сильного взаимодействия и не следует ли искать такую возможность в других веществах, не относящихся к классу обычных и хорошо исследованных металлов, или в металлах, но при необычных условиях.

За последние годы в этом направлении появился ряд теоретических работ, среди которых наибольший интерес возбудила работа Литтла<sup>8</sup> о возможности сверхпроводящего состояния в длинных органических молекулах. Притяжение между электронами, предложенное в этой работе, имеет кулоновскую природу и поэтому связано с энергиями порядка  $1 \text{ эв}$ , что соответствует температурам порядка тысяч градусов, на два порядка превышающим энергии, характерные для взаимодействия, связанного с фононами. Схематически модель, рассматриваемая Литтлом, изображена на рис. 7—8 предыдущей статьи<sup>9</sup>. Она состоит из длинной одномерной цепочки атомов, вдоль которой свободно перемещаются электроны, т. е. имеется металлическая проводимость, и боковых отростков. Относительно последних предполагается, что они являются сильно поляризующимися. С квантовомеханической точки зрения это означает, что у молекул, образующих боковые отростки, имеется по крайней мере один низкий возбужденный уровень (с энергией возбуждения  $1$ — $2 \text{ эв}$ ), обладающий большим дипольным моментом. В такой модели свободный электрон центральной цепочки, двигаясь вблизи одного из боковых отростков, поляризует его так, что на ближнем конце отростка наводится значительный положительный заряд. Этот заряд притягивает к себе другие электроны центральной цепочки, в результате чего возникает эффективное притяжение этих электронов к тому, который вызвал

первоначальную поляризацию отростка. По оценкам Литтла, это притяжение может оказаться больше прямого кулоновского отталкивания, действующего между электронами в центральной цепочке, и результирующее суммарное взаимодействие между ними будет иметь характер притяжения со средней энергией взаимодействия соседних электронов  $\approx 1,5-2$  эв. Рассматривая далее полученную таким образом систему с помощью методов теории БКШ, автор приходит к выводу, что в ней должно возникнуть сверхпроводящее состояние, причем роль  $\epsilon_0$  в формуле эффективной области энергий (1), в которой действует спаривающее взаимодействие, играет энергия возбуждения того уровня молекулы — бокового отростка, который обладает большим дипольным моментом. Энергия эта, как указано выше, считается порядка 2 эв, что приводит к критической температуре сверхпроводящего перехода, близкой к  $2000^\circ\text{K}$ . Этот результат, если он справедлив, представляет феноменальный интерес, и поэтому неудивительно, что работа Литтла привлекла всеобщее внимание. Не говоря уже о возможных технических применениях, наличие в органических молекулах сверхпроводящего состояния с его своеобразной высокой степенью упорядоченности могло бы, как указывает автор, иметь кардинальное значение для ряда биологических процессов.

Работа Литтла вызвала, однако, ряд возражений, как принципиального характера, так и относящихся к убедительности сделанных выводов. Исходная модель сама по себе представляется разумной, так как металлическая проводимость в некоторых органических молекулах, по-видимому, действительно существует<sup>10</sup>, а примеры молекул, которые, обладая большой поляризуемостью, могли бы играть роль боковых отростков, непосредственно указаны в статье<sup>8</sup>. Более того, интересным дополнительным результатом этой статьи является утверждение о том, что переход в сверхпроводящее состояние может произойти даже в том случае, когда молекула в исходном состоянии не обладает металлической проводимостью, при условии, что энергия образования пары  $\Delta$  превышает первоначальную энергию связи электронов в центральной цепочке.

Основное возражение связано, однако, с тем, что результат Литтла противоречит известной теореме о том, что в одномерной системе невозможен фазовый переход в упорядоченное состояние<sup>11</sup>. С физической точки зрения это связано с тем обстоятельством, что в одномерной цепочке атомов каждый атом связан с другими только через своих ближайших соседей. Поэтому случайное достаточно большое флуктуационное смещение в одной точке сразу приводит к нарушению корреляции между атомами, находящимися справа и слева от этой точки. В двух- и трехмерном случае это, очевидно, не так, поскольку корреляционная связь между двумя данными атомами, отстоящими далеко друг от друга, осуществляется не только через атомы, лежащие на прямой, соединяющей два данных атома, но и через очень большое количество других атомов, лежащих в стороне от этого кратчайшего пути. Поэтому для полного нарушения корреляции между двумя отдаленными атомами потребовалась бы существенная флуктуация на целой плоскости между двумя этими атомами, что крайне маловероятно. Формально это обстоятельство выражается в том, что флуктуации в одномерной системе оказываются настолько большими, что разрушают упорядоченное состояние.

Строго говоря, это рассуждение не относится непосредственно к модели Литтла, так как оно основано на предположении о короткодействующем характере сил, связывающих только ближайших соседей. Однако широко распространено мнение, что этот результат имеет более общий характер и фазовые переходы в упорядоченную фазу в одномерной цепочке вообще невозможны. Феррел<sup>12</sup> рассмотрел этот вопрос спе-

циально в применении к модели Литтла. Он показал, что колебания электронной плотности, которые имеются и в трехмерном сверхпроводнике, но играют там малую роль, в одномерном случае приводят к разрушению сверхпроводящего состояния уже при сколь угодно низких температурах. Иными словами, уже нулевые колебания электронной плотности полностью нарушают упорядоченность электронов, характеризующую сверхпроводящее состояние. Этот результат, правда, также не является абсолютно убедительным, так как характер спектра и даже само существование колебаний электронной плотности в модели Литтла не установлены достаточно надежно. Кроме того, как указали авторы работы<sup>13</sup>, вывод Феррела относится лишь к бесконечной линейной цепочке, а в макромолекуле, состоящей из большого, но конечного числа звеньев, колебания электронной плотности могут привести лишь к существенному понижению критической температуры. Предполагая, что центральная цепочка в модели Литтла состоит из  $10^5$  атомов, они получили, что колебания электронной плотности приблизительно на порядок уменьшают энергию связи пар  $\Delta$ .

В связи с вопросом о возможности сверхпроводящего перехода в одномерной системе представляет интерес также результат Латтинджера<sup>14</sup>, рассмотревшего некоторый очень схематический пример одномерной системы электронов, сильно отличающейся от модели, использованной Литтлом. Он показал, что рассмотрение такой системы методами теории БКШ приводит к выводу о существовании в ней сверхпроводимости. В то же время эта модель допускает точное решение, показывающее, что основное состояние системы не является сверхпроводящим.

Возражения другого рода связаны с недостаточно корректным рассмотрением в работе Литтла самого поляризационного взаимодействия между электронами, играющего в этой теории основную роль. Проведенные Литтлом оценки основаны на теории возмущений, в то же время энергия взаимодействия электрона с поляризованным боковым отростком оказывается значительно больше энергии возбуждения того уровня, который связан с возникновением дипольного момента. Совершенно ясно, что это обстоятельство должно привести к значительному смещению этих уровней и кардинальной перестройке бокового отростка, а может быть, и всей молекулы в целом. Поэтому вычисления Литтла показывают, что предполагаемая им модель молекулы, по-видимому, неустойчива и должна спонтанно перестраиваться в какое-то другое состояние. При этом совершенно не очевидно, что это новое состояние будет сверхпроводящим, а не диэлектрическим. С несколько иной точки зрения можно сказать, что притяжение, используемое Литтлом, является результатом того факта, что его модель приводит к возникновению отрицательной диэлектрической проницаемости. Устойчивость такой системы, в которой одноименные заряды (не только электроны в центральной цепи) притягиваются друг к другу, требует тщательного рассмотрения.

Таким образом, результаты работы Литтла нельзя, по-видимому, считать доказанными сколько-нибудь надежно. Однако идеи, положенные в ее основу, и вопросы, возникающие при ее анализе, представляют исключительный интерес, и в этом и состоит, наверно, основная ценность этой работы. В частности, не исключена возможность образования сверхпроводимости за счет сильного кулоновского притяжения в системах не одномерных, но обладающих отрицательной диэлектрической проницаемостью. Системы, в которых диэлектрическая проницаемость отрицательна хотя бы в какой-то области частот, заведомо и широко распространены, а также могут быть приготовлены искусственно. Интересная

возможность возникновения дополнительного притяжения между электронами была указана Вонсовским и Свирским<sup>15</sup>.

Основное возражение против возможности существования сверхпроводимости в модели Литтла, как указано выше, связано с одномерностью этой модели. Поэтому особый интерес приобретает предложенная несколько ранее Гинзбургом и Киржницей<sup>16</sup> поверхностная сверхпроводимость, т. е. сверхпроводимость по поверхности твердого тела. Дело в том, что на поверхности кристалла, как было показано впервые Таммом<sup>17</sup>, могут возникать дополнительные электронные состояния, быстро затухающие в глубь кристалла. Электроны, находящиеся на таких уровнях, могут, однако, перемещаться вдоль поверхности. Авторами работы<sup>16</sup> было показано, что при наличии притяжения между электронами в такой системе может возникнуть и сверхпроводящее состояние. Формально в такой двумерной модели флуктуации также оказываются бесконечными. Однако расходимость их очень слабая — логарифмическая, и поэтому для любого тела конечных размеров она совершенно несущественна. Интересно, что сверхпроводимость на поверхностных уровнях могла бы существовать в принципе и в том случае, когда по своим объемным свойствам вещество является диэлектриком.

Взаимодействие электронов в этом случае также может быть весьма специфичным. Оно, например, может возникать из-за взаимодействия электронов с рэлеевскими поверхностными волнами.

Гинзбургом было указано также, что для усиления притяжения между электронами можно использовать механизм Литтла, вводя в кристалл сильно поляризующиеся примесные атомы, что и в этой модели может привести к резкому увеличению критической температуры.

Многочисленные возможности представляет также исследование сверхпроводимости в полупроводниках, где в очень широких пределах могут варьироваться концентрации электронов, а также характер их взаимодействия с фононами и друг с другом. В отличие от предыдущих случаев, рассмотренных выше и предсказанных пока чисто теоретически, сверхпроводимость в ряде полупроводников уже обнаружена экспериментально. Теоретически она впервые была рассмотрена Гуревичем, Ларкиным и Фирсовым<sup>18</sup> и затем Коэном<sup>19</sup>. Первые экспериментальные результаты были получены на соединении GeTe<sup>20</sup> и на титанате стронция SrTiO<sub>3</sub><sup>21</sup>. Последний случай представляет особый интерес, и мы остановимся на нем несколько подробнее. Дело в том, что титанат стронция во многом подобен титанату бария — типичному сегнетоэлектрику<sup>22</sup>. Хотя в самом титанате стронция сегнетоэлектрический переход и не происходит, он очень «близок» к такому переходу. Диэлектрическая проницаемость его при низких температурах достигает огромных значений ( $\sim 10^3$ — $10^4$ ). Поэтому кулоновское отталкивание электронов друг от друга — основной фактор, препятствующий появлению сверхпроводимости, — в этом веществе практически отсутствует. С микроскопической точки зрения сегнетоэлектрический переход, по современным представлениям, возникает в силу того, что частота одного из так называемых оптических колебаний решетки стремится к нулю. Это означает, что к нулю стремится квазиупругая сила, препятствующая соответствующему типу деформации, и решетка кристалла становится неустойчивой, т. е. перестраивается. Но с другой стороны, из теории дисперсии электромагнитных волн в кристаллах известно, что частоты оптических колебаний соответствуют линиям поглощения в кристаллах, а некоторая область частот, больших этой характерной частоты, является областью аномальной дисперсии, т. е. диэлектрическая проницаемость в ней отрицательна. Поэтому, если эта область частот вносит существенный вклад во взаимо-

действие между электронами, то взаимодействие это будет притягивающим. По существу такой механизм притяжения аналогичен тому, который рассматривает Литтл, но в его модели отрицательная диэлектрическая постоянная обусловлена электронной поляризуемостью, а здесь — поляризуемостью ионной решетки. Существенно поэтому, что в титанате стронция при низкой температуре одна из частот оптических колебаний оказывается очень низкой, т. е. низко лежит область аномальной дисперсии. Может быть, именно этим объясняется то обстоятельство, что по сообщению авторов работы <sup>21</sup> сверхпроводимость в SrTiO<sub>3</sub> появляется уже при очень малых концентрациях электронов  $\sim 10^{17}$ .

В заключение подчеркнем еще раз, что достигнутое в настоящее время понимание природы явления сверхпроводимости позволило значительно расширить круг тех веществ, в которых это явление может существовать, и породило надежду на то, что могут быть получены сверхпроводники, существенно отличающиеся по своим свойствам от обычных металлов. Число таких возможностей, как мы видели, очень велико, и трудно представить, что все они окажутся бесплодными. Однако основной вопрос о том, может ли быть получен сверхпроводник с достаточно высокой критической температурой (хотя бы порядка 100° K), пока еще остается открытым.

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. J. Vardeen, L. N. Cooper, J. R. Schrieffer, Phys. Rev. **108**, 1175 (1957).
2. Н. Н. Боголюбов, ЖЭТФ **34**, 58, 73 (1958).
3. Л. П. Горьков, ЖЭТФ **34**, 735 (1958).
4. J. E. Kunzler, E. Buchler, F. S. Hsu, J. H. Wernick, Phys. Rev. Letts. **6**, 89 (1961); J. E. Kunzler, Rev. Mod. Phys. **33**, 501 (1961).
5. А. А. Абрикосов, ЖЭТФ **32**, 1442 (1957).
6. В. Л. Гинзбург, Л. Д. Ландау, ЖЭТФ **20**, 1064 (1950).
7. А. Б. Мигдал, ЖЭТФ **34**, 1438 (1958).
8. W. A. Little, Phys. Rev. **A134**, 1416 (1964).
9. У. Литтл, предыдущая статья в этом выпуске УФН.
10. К. Г. Керлер, J. Chem. Phys. **39**, 3528 (1963).
11. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, Статистическая физика, М., Изд-во «Наука», 1964.
12. R. A. Ferrel, Phys. Rev. Letts. **13**, 330 (1964).
13. R. E. Dewames, G. W. Lehman, T. Wolfgram, Phys. Rev. Letts. **13**, 749 (1964).
14. J. M. Luttinger, Journ. Math. Phys. **4** (1963).
15. С. В. Вонсовский, М. С. Сви́рский, ЖЭТФ **47**, 1354 (1964).
16. В. Л. Гинзбург, Д. А. Киржниц, ЖЭТФ **46**, 397 (1964).
17. П. Е. Тамм, Phys. Zs. Sowjetunion **1**, 733 (1932).
18. В. Л. Гуревич, А. И. Ларкин, Ю. А. Фирсов, ФТТ **4**, 185 (1962).
19. M. L. Cohen, Rev. Mod. Phys. **36**, 240 (1964).
20. R. A. Hein, J. W. Gibson, R. Maselsky, R. C. Miller, J. K. Hulm, Phys. Rev. Letts. **12**, 320 (1964).
21. J. F. Schooley, W. R. Hosler, M. L. Cohen, Phys. Rev. Letts. **12**, 474 (1964).
22. Б. М. Вул, ДАН СССР **4**, 139 (1945).