

ОЧІКУВАНІ НЕСПОДІВАНКИ

**Міжнародний семінар
«Нові тенденції у надпровідності»
(Ялта, 16—20 вересня 2001 р.)**

Минулий рік виявився напрочуд врожайним на сенсації саме в галузі фізики надпровідності. Я вже писав про Європейську конференцію 2000 року, присвячену фізиці конденсованих систем (*Вісник НАН України*. — 2000.— № 7). Тоді домінувала саме ця тематика. Зараз же здійснився прорив у галузі експериментальної фізики надпровідності, зокрема матеріалознавства. Тож теоретикам доведеться пристосовуватися до нового «довкілля». Ця ситуація може зацікавити і істориків науки, адже майбутня історія пишеться нині. І пристрасті, які вирували на міжнародному семінарі «Нові тенденції у надпровідності» («New Trends in Superconductivity»), проведеному під егідою НАТО, — сторінки цієї історії. Та спробуймо розповісти про все по порядку.

Відштовхуватися у цій розповіді, мабуть, варто від наукових досягнень, про які йшлося у двох доповідях — американця Річарда Клемма (Richard Klemm), котрий працює у Дрездені (Німеччина), та француза Мішеля Лагюса (Michel Lagues) з Парижа.

У 60-і роки вчені помітили, що для плівки олова, вміщеної у сильне електричне поле, критична температура надпровідного переходу (T_c) стає трохи вищою. Ефект пояснив у 1965 р. російський (на той час) фізик Володимир Сандомирський. Справа в тому, що спрямоване певним чином електричне поле може збагатити приповерхневий шар напівпровідникового чи металевого зразка носіями струму такого знака, який викликає протилежне поле. Це впливає із звичайної електростатики і узгоджується із загальним принципом Ле-Шательє. Водночас теорія твердить, що коли зафіксувати всі параметри, крім концентрації носіїв струму, а цю концентрацію змінювати, то T_c збільшуватиметься із зростанням останньої. Цей ефект і спостерігався. Але у випадку олова він був зовсім мізерним. Тобто результат мав досить академічний характер.

Не дивно, що для типового металу ефект поля дуже малий. Адже рівноважна концентрація електронів олова порядку 10^{23} см⁻³. Тут для істотної зміни концентрації носіїв треба докласти електричні поля атомного масштабу, що, по-перше, неможливо з технічної точки зору, а, по-друге, такі поля зруйнували б зразок задовго до досягнення очікуваних результатів. Інша річ — напівпровідники! У них за низьких температур може бути і буває така маленька концентрація електронів (чи дірок), що енергетичні рівні зони провідності (валентної зони) дуже нещільно заповнені зарядженими частинками. У цьому випадку професіонали кажуть, що система не вироджена. А надпровідність (принаймні такого типу, який досі спостерігався у досліді) може існувати лише тоді, коли електрони (або дірки) вироджені, тобто всі доступні рівні, починаючи з найнижчого, заповнені аж до того верхнього рівня, коли частинки вже вичерпано, а до відповідної зонної стелі, де починається заборонена зона, ще далеко. Це, власне, і є метал. В імпульсному просторі для нього існує доволі різка (трохи розмита тепловими ефектами) межа між зайнятими та вільними рівнями: так звана поверхня Фермі. Американці Дж. Бардін (J. Bardeen), Л. Купер (L. Cooper) та Дж. Шріффер (J. Schrieffer) у 1957 р. довели, що в такому об'єкті за температур, нижчих за T_c , може з'явитися надпровідність. Отже, для того, щоб напівпровідник став надпровідником, треба перетворити його на метал. Звичайно це

роблять, легуючи його домішками. А в нашому випадку домогтися виродження можна і з допомогою електричного поля. Цього ефекту досягли у 1975 р. японські вчені, котрі у напівпровіднику діркового типу InAs, який за відсутності зовнішнього електричного поля взагалі не був надпровідним, отримали в полі досить-таки високу T_c (приблизно 2,7 К).

Група дослідників з різних країн, які працюють у Сполучених Штатах у відомій лабораторії фірми Белл, на чолі з Бертрамом Батлоггом (Bertram Batlogg) досліджувала плівки з фулериту (fullerite). Фулерит — це речовина, що складається з багатоатомних майже сферичних молекул фулерену C_{60} . Назва походить від прізвища архітектора, який створював конструкції, схожі на ці молекули. Самі молекули дуже подібні до сучасного футбольного м'яча, тобто атоми вуглецю утворюють на поверхні 12 п'ятикутників та 20 шестикутників. Є й інші вуглецеві молекули-кластери, наприклад C_{70} , але вони менш симетричні та рідше трапляються у сажі, з якої, врешті, всі ці «нестандартні» вуглецеві сполуки і отримують. Молекули C_{60} кристалізуються, утворюючи тверде тіло, яке називають фулеритом. За відкриття фулеренів кілька дослідників отримали Нобелівську премію з хімії. Згодом було з'ясовано, що за допомогою легування лужними металами можна створити тверді сполуки A_nC_{60} , які мають металічну провідність і називаються фулерідами (fullerides).

Фулеріди виявилися не лише провідниками, а й надпровідниками. Максимальну критичну температуру 40 К має сполука Cs_3C_{60} . Тож варто було спробувати підвищити T_c за допомогою електростатичного поля у пристрої, що нагадує польовий транзистор. Експериментатори докладали до плівок з різних органічних речовин напругу позитивної або негативної полярності й вимірювали електричний опір залежно від температури. Серед досліджуваних об'єктів були не тільки фулерити, а й пентацен, тетрацен, антрацен. За досить великої напруги, коли кількість електронів або дірок досягала приблизно одного носія струму в розрахунку на молекулу, надпровідність виникала. Звичайно, для кожного знака напруги та для кожної речовини T_c була своєю. Найбільшою вона виявилася якраз для C_{60} з дірковим типом провідності, а саме — 52 К.

Та невдовзі, комбінуючи інтеркаляцію, тобто занурення у фулерит органічних молекул, та ефект поля, вчені значно поліпшили результати і досягли $T_c = 117$ К у випадку, коли легуючою домішкою були молекули C_6H_6 . При цьому носіїв струму на одну молекулу C_{60} припадало 3—3,5. Цікаво, що стала кристалічних ґраток зросла до 14,45 ангстрем, тим часом як, наприклад, для кристала, легованого лужними металами, ця величина становила 14,15 ангстрем. Деяким читачам ця різниця здасться незначною, та зважте на експоненціальний характер спадання хвильових функцій, що робить важливим фактором два відсотки зміни відстані для актуальних взаємодій. Розпухання кристала призводить до підвищення T_c , оскільки збільшує густину електронних станів. Адже ясно, що коли атоми у кристалі віддаляються один від одного, перекриття їхніх електронів зменшиться і ширина електронної зони наблизатиметься до своєї граничної межі — ширини рівнів вільних атомів, тобто істотно звужиться. Це і означає тенденцію до ущільнення електронних станів. А базова теорія надпровідності стверджує, що T_c збільшується не тільки за посилення електрон-фононої взаємодії, а й за зростання щільності станів носіїв струму. В обговорюваному експерименті для стимулювання надпровідності дві обставини спрацьовували узгоджено: накопичення носіїв струму в плівці за рахунок дії зовнішнього електричного поля і збільшення щільності відповідних станів завдяки зростанню відстані між атомами вуглецю.

Чому цей результат є таким важливим? Та хоча б тому, що у високотемпературних оксидах T_c сягає 135 К за нормального тиску та 160 К за підвищеного. Але справа не тільки в рекордах. По-перше, знайдено ще один шлях, на якому можна здійснити мрію

фізиків — «кімнатну» надпровідність. По-друге, стало ясно, що спекуляції теоретиків щодо екзотичних причин надпровідності у купратах значною мірою втратили сенс. Справді, їхнім улюбленим аргументом було твердження (необґрунтоване, але часто повторюване!), що звичайний фононний механізм, коли електрони об'єднуються у «надпровідні» пари завдяки обміну віртуальними квантами коливань кристалічних ґраток, не може забезпечити велику T_c . А от, мовляв, магнітне підґрунтя у сполуках, що містять мідь, може стати у пригоді і змусити температуру переходу підстрибнути під стелю.

У фулеритах немає магнітних іонів. Розмірність речовини якась мішана, бо молекули нуль-вимірні (приблизно!), а коливання ґраток — фонони — тривимірні. Так що двовимірністю, наявність якої часто і не завжди доречно підкреслюють у випадку купратів, з її такими привабливими химерами, нічого сінько не поясниш. Звичайний механізм Бардіна—Фрьюліха (Н. Frohlich), який полягає у взаємодії електронів та іонів, чудово спрацьовує і цього разу. Нещодавно фотоемісійні експерименти показали, що і в купратах фонони є головними «гравцями». Якщо логіка дослідників, що спирається на ідеологію куперівського спарювання та електрон-фононної взаємодії, забезпечує успіх, то, принаймні, не треба її відкидати, догоджаючи стороннім інтересам, які часто не мають нічого спільного з наукою.

Розповідаючи про видатні досягнення інтернаціонального колективу фірми Белл, я припустився лише однієї свідомої неточності. Той, хто мав про них розповісти, в Ялту не прилетів. А от Мішель Лагюс (про нього йшлося вище), виступив з доповіддю про експерименти, які він ставив разом із своїми заокеанськими колегами з цієї ж фірми. Але там вивчалися керамічні оксиди. Спільним же було те, що тут надпровідність, як і для фулеритів, була викликана ефектом поля. У двох окремих групах експериментів польовому легуванню піддали так звані «спінові драбини» $[\text{CaCu}_2\text{O}_3]_4$ і купрати з нескінченною кількістю шарів CaCuO_2 . Тут не варто спинятися на особливостях їхньої кристалічної структури. Зазначимо лише, що першій системі притаманні квазі-одновимірні мотиви, тоді як друга складається з площин CuO_2 , розділених у просторі площинами Са.

Вплив докладеного поля простягався лише на кілька нанометрів, так що надпровідність була поверхневою, але фазові переходи — різкими, тобто не понівеченими флуктуаціями, як мало б бути у суто двовимірних системах. Отже, експеримент виявляв властивості самої структури в чистому вигляді. Тут треба підкреслити, що з допомогою легування або прикладання зовнішнього тиску і раніше вдавалося зробити ці вихідні діелектричні сполуки надпровідними. Але під час інтерпретації результатів виникали серйозні питання. Наприклад, чи пов'язана надпровідність з наявністю дефектних шарів або домішкової фази? Крім того, отримання самих зразків було обмежене розчинністю легуючих домішок, можливою нестабільністю модифікованих структур, наявністю структурних переходів, спровокованих появою сторонніх атомів. Усього цього вдалося уникнути у методиці, про яку йдеться.

Для спінових драбин максимальна T_c досягла 14 К, а для CaCuO_2 вона становила 34 К за електронного типу провідності та 89 К за діркового типу. Але не тільки рекорди важливі у даному випадку. Цього разу можна, зокрема, однозначно стверджувати, що надпровідить основна, а не домішкова фаза. Головне — винайдено прогресивний метод отримання надпровідності там, де її не може бути за стандартних умов. Гадаю, що на новому шляху вчені натраплять ще на багато сюрпризів.

Цікаво зазначити, що й іншим колективним явищем у твердотільному середовищі — ферромагнетизмом — можна керувати з допомогою магнітного поля. У 2000 році японські

дослідники з міста Сендаї продемонстрували це на прикладі магнітної напівпровідникової гетероструктури, де атоми Mn, які заміщують атоми In у напівпровіднику InAs, спричинюють утворення феромагнітного стану. Цим станом і маніпулювали вчені за допомогою електричного поля.

Тепер хотілося б спинитися ще на одній несподіванці першого року нового тисячоліття. Японські вчені під керівництвом Дж. Акіміцу (J. Akimitsu) відкрили надпровідність бінарної сполуки MgB_2 . Критична температура становить 39 К. Здається, зараз такою цифрою вже нікого не здивуєш. Але ж високі T_c були отримані або в складних сполуках, що містять принаймні три різні типи атомів, або при докладанні зовнішнього поля, тобто не в рівноважному стані. А тут — бінарна сполука, вся «родина» якої нібито перевірена на надпровідність. Виявилось, що не вся! Вчені обійшли увагою цю речовину — дешеву, легко отримувану. Причому, порівняно з «докерамічним» рекордом — 23,2 К, для Nb_3Ge критична температура зросла майже вдвічі.

На семінарі в Ялті були представлені лише дві експериментальні доповіді стосовно MgB_2 . Одну зробив Б. Лоренц (B. Lorenz) з Хьюстона (США), іншу — Ю. Найдюк з Харкова. Варто відзначити тут передусім дві риси надпровідності у MgB_2 , проілюстровані цими дослідниками та підкреслені в двох теоретичних доповідях — В. Іванова (Антверпен, Бельгія) і Т. Орда (T. Oerd) з Тарту (Естонія). По-перше, майже доведено, що надпровідність визначається фононним механізмом. По-друге, вона є мультищілинною (найвірогідніше, двощілинною). Наявність щілини означає, що в енергетичному спектрі квазічастинок при переході у надпровідну фазу є проміжок, в якому густина станів дорівнює нулю. Тут таких щілин дві. На можливість такої ситуації вказали в 1959 р. радянський вчений В. Москаленко та американці H. Suhl, B. Matthias, L. Walker. Двощілинність спостерігається багатьма методами. До того ж, коли температура зростає до T_c , обидві щілини зникають одночасно.

Обов'язково треба розповісти про доповідь Р. Клемма. На відміну від тих, про які йшлося вище, вона була присвячена не надпровідному матеріалознавству, а науковій проблемі симетрії параметра порядку у високотемпературних оксидах. Параметр порядку — це величина, яка саме й характеризує надпровідність. У найпростішому варіанті ізотропного спарювання електронів цей параметр збігається з енергетичною щілиною. Але насправді — то деяка функція імпульсу та енергії. Крім того, він у принципі може бути багатокомпонентним та анізотропним. Такі можливості були передбачені ще у 60-і роки минулого століття цілим рядом дослідників. Їхні передбачення справдилися для рідкого гелію-3, який є надплинним за дуже низьких температур. Виникнення надплинності замість надпровідності (яка по суті і є надплинністю заряджених частинок) пов'язана з тим, що атоми He^3 — нейтральні, на відміну від електронів. Звичайно, вчені вже давно хотіли знайти також і надпровідники з нестандартною симетрією параметра порядку. Є свідчення, що таку симетрію має надпровідний параметр порядку в так званих надпровідниках з важкими ферміонами, хоча й там не все ясно. Але вже досить давно експериментатори зробили припущення, що анізотропне, з незвичайною симетрією, спарювання носіїв струму в купратах теж має місце. Деякі експерименти підтверджують таке припущення, а деякі — ні.

Не спиняючись на деталях дотепно задуманих та ретельно виконаних фазово-чутливих експериментів з перевірки характеру симетрії параметра порядку в реальних речовинах, зазначимо, що більшість з них нібито свідчить на користь нестандартного спарювання. Але щоразу виникають інші можливі інтерпретації в рамках ізотропної моделі, які ґрунтуються на тому, що поверхня кристалічних зерен неідеальна, що існує захоплений паразитний магнітний потік тощо. А експериментатори при цьому відповідають, що в них

усе гаразд. В Ялті професор Клемм продемонстрував учасникам семінару багато фотографій реальних зразків, які досліджувалися і «підтверджували» теорію. Вони різко контрастували з тим, що ми завжди бачили на конференціях, коли виступали автори відкриттів. Межі між зернами виявилися шорсткими, з великими виступами та западинами, в яких міг заховатися магнітний потік, імітуючи той, що мав стати наслідком нестандартної симетрії надпровідних властивостей.

Та справа цим не обмежилася. Доповідач разом з іншими вченими США і Німеччини, серед яких був і присутній на семінарі професор Курт Шарнберг (Kurt Scharnberg) з Гамбурга, провів комплекс експериментів, аби перевірити симетрію інакше. Дослідники виходили з того, що коли кристали високої якості притиснути один до одного так, що потече тунельний джозефсонівський струм, а потім повертати один відносно одного і поміряти залежність струму від кута повороту, то результат буде різним для різних типів симетрії параметра порядку. Спільний експеримент японських та американських вчених показав, що такої залежності немає, а, отже, звичайна симетрія принаймні домінує. Водночас мікрофотографії відповідних кристалів, які ми бачили, свідчили про їхню високу якість. Досі невідомо, як узгодити ці експерименти та інші, про які не йшлося за браком місця. Звичайно у таких випадках треба просто продовжити дослідження, не сподіваючись на негайне розв'язання проблеми.

На жаль, наукова спільнота поспішила нагородити деяких американських вчених за *доказ* справедливості нестандартної симетрії для купратів. Якщо нагорода виявиться незаслуженою, то це буде великим скандалом. Спроби деяких обережних людей спокійно розібратися у цій суто науковій справі викликали сильний опір з боку наукового керівництва Американського фізичного товариства (до якого, до речі, має честь належати і автор цих рядків). Як це було заведено колись у Радянському Союзі, професора Клемма, авторитетного вченого, автора сотень праць у галузі надпровідності та споріднених відгалужень теорії твердого тіла, *звільнили з роботи*, примусивши піти з Аргонської національної лабораторії! А щоб не сказали, що це зроблено через його наукові погляди, причиною звільнення назвали скорочення штатів, додавши до переліку скорочених для переконливості ще кількох співробітників, яким просто не пощастило. (Як це нагадає кампанію проти космополітів у СРСР після Другої світової війни!) Більше того, «група забезпечення» подбала про те, щоб вчений не знайшов роботи ніде у Сполучених Штатах Америки. Довелося професору Клемму їхати за кордон, за іронією долі — в Німеччину, з якої колись науковці тікали до США.

Невідомо, який остаточний висновок зробить Його Величність експеримент. Мені особисто хотілося б, щоб вирок пролунав на користь нестандартного спарювання, бо, зрештою, коли відкриття підтверджуються — це завжди збагачує науку. Але поки всі результати експериментів не будуть узгоджені між собою, питання залишається відкритим.

Про решту доповідей на семінарі в Ялті в цьому короткому звіті не розповісти, хоча всі вони були вельми цікавими. Однак, мабуть, доречно нагадати про найвизначніші події у фізичній науці за останній рік: відкрито надпровідність заліза під тиском, коли воно перестає бути феромагнітним; виявлена надпровідність феромагнетиків UGe_2 та $ZrZn_2$ (що дуже дивно, бо феромагнетизм і надпровідність — антагоністи); графітово-сірчані композити продемонстрували діамагнітний ефект Майсснера (Meissner), який притаманний надпровідному стану, починаючи з 35 K.

Отже, великий урожай минулого року зібрано не лише на хлібних ланах Європи, а й на науковій ниві. І його слід було очікувати, бо науковий прогрес неупинний, а Природа — невичерпна!

Висловлюю подяку моїм колегам Дж. Аннету (J. Annett) з Брістоля (Великобританія), М. Ауслоосу (M. Ausloos) з Льєжа (Бельгія), О. Войтенку з Києва, Ш. Дрехслеру (S. Drechsler) з Дрездена (Німеччина), Р. Клемму (R. Klett) з Дрездена (Німеччина), М. Лагюсу (M. Laguer) з Парижа (Франція), Май-Суан-Лі (Mai-Suan Li) з Варшави (Польща), М. Пекала (M. Pekala) з Варшави (Польща) та К. Шарнбергу (K. Scharnberg) з Гамбурга (Німеччина) за обговорення багатьох питань фізики надпровідності, а також Дж. Шону (J. Schon) з Мюрі Хіл (США) за інформацію про його експерименти.

**О. Габович,
доктор фізико-математичних наук,
провідний науковий співробітник
відділу фізики кристалів
Інституту фізики НАН України**