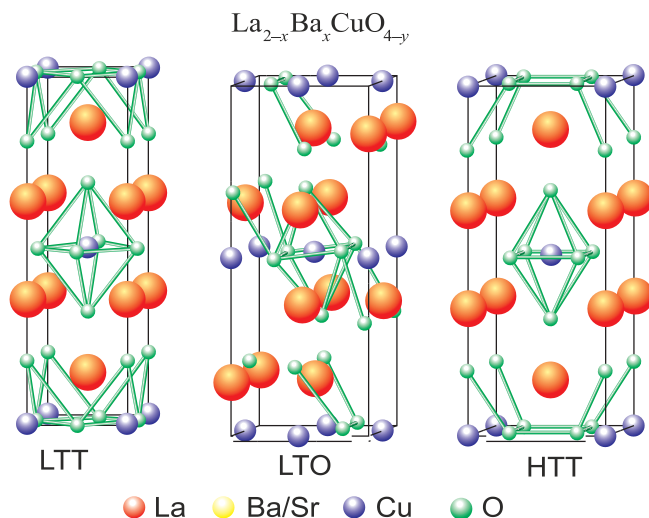


До сорокаріччя відкриття високотемпературної надпровідності: історія та сучасність



Незважаючи на те, що з моменту відкриття надпровідності Камерлінгом-Оннесом з критичною температурою надпровідного переходу $T_c \approx 4$ К минуло вже 115 років, це макроскопічне квантове явище, як і раніше, невичерпне і тому привертає увагу численних дослідників. У цій передмові ми окреслимо лише найвизначніші з історичної точки зору досягнення.

Попри інтенсивні дослідження надпровідності у різних країнах, у тому числі в Україні, за 75 років з моменту відкриття надпровідності критичну температуру надпровідного переходу (НП) вдалося підняти лише до ≈ 23 К у Nb_3Ge . У той же час повсюдно й на різних об'єктах проводились наполегливі пошуки високотемпературних надпровідників (ВТНП). У Радянському Союзі ці роботи стимулював академік В. Л. Гінзбург. В очолюваній ним групі теоретиків було сформульовано значну частину основних теоретичних передумов, що стосуються проблеми високотемпературної надпровідності, які були розроблені задовго до її відкриття. Зокрема, було доведено відсутність будь-яких принципових обмежень на можливе значення температури надпровідного переходу T_c безвідносно до мікроскопічного механізму куперівського спарювання (в принципі, надпровідність може мати й інший характер, наприклад, завдячувати надплинності електрон-діркових пар у шаруватих структурах). Зокрема, було показано, що високих значень T_c можна досягти лише в системах із сильними ефектами локального поля, тобто із сильною електрон-фононною взаємодією. Відповідно до теорії Бардіна-Купера-Шриффера (БКШ) температура T_c є експоненціально малою за малих значень кон-

станти зв'язку λ . Тобто для досягнення високих T_c необхідні сполуки з великими значеннями λ . Ґрунтовний аналіз показав, що необхідною, хоча й недостатньою, умовою існування високих T_c є наявність від'ємних значень статичної діелектричної проникності $\epsilon(\mathbf{q}, 0) < 0$ за $q \neq 0$. Така нерівність може виконуватися лише за наявності сильного електрон-фононного зв'язку, що було продемонстровано в рамках теорії Еліашберга-Макміллана, яка є необхідним узагальненням напівфеноменологічної теорії БКШ. Теоретичні роботи у цьому напрямі були продовжені і не вичерпані досі. Зокрема, було зроблено докладний аналіз різних чинників, які визначають значення T_c при фононному механізмі надпровідності. На жаль, недоліком робіт такого типу є неможливість у межах одного наближення одночасно описати електрон-фононну взаємодію та кулонівське відштовхування, які в більшості випадків замінюються однією константою, яка докладно обговорюється, але явно не обчислюється.

Хоч би як там було, в багатьох роботах було обґрунтовано перспективність досліджень оксидів, нітридів та карбідів металів, у яких завдяки малій масі кисню, азоту та вуглецю можуть існувати високі значення фононних частот. Та сама логіка домінувала при передбаченні щодо можливої високотемпературної надпровідності в гіпотетичному металевому водні та водневмісних сполуках. Докази такої надпровідності були виявлені у гідридах паладію у 1972 році Т. Скошкевичем з Фізичного інституту Польської академії наук у Варшаві. Наразі кілька груп стверджують, що їм вдалося виявити високотемпературну надпровідність за високого тиску у водневмісних

сполуках. Однак труднощі, що виникли з інтерпретацією результатів, не дозволяють зробити остаточні висновки про реальність цих досягнень.

На жаль, у 70-ті роки та в першій половині 80-х багато вчених відмовилися від мрії про високотемпературну надпровідність з кількох причин. Перша — психологічна втома, викликана довгими і безрезультатними пошуками її електричних і магнітних проявів. По-друге, низка теоретиків «вигадала» фундаментальні перешкоди для досягнення високих температур надпровідного переходу. Хоча насправді такі перешкоди не були ні фундаментальними, ні універсальними, ентузіастів висміювали навіть у серйозних наукових статтях. Третя причина полягала у переконанні, що для отримання високих T_c необхідна висока густина носіїв заряду. Тому навіть наявні дослідження надпровідності у вузькозонних напівпровідниках та напівметалах (таких як SrTiO_{3-x}) не набули широкого визнання. В результаті пошуки високотемпературних надпровідників було відсунуто на другий план. У США, де домінували фінансові та прагматичні сторони науки, практично всі проекти, присвячені цій проблемі, були припинені. Такий спосіб мислення, безумовно, негативно вплинув на світові дослідження в галузі матеріалознавства надпровідників.

Проте не всі вчені припинили пошуки ВТНП. Одним із них був Карл Алекс Мюллер, який очолював групу, що добре описано у статті A. Bussmann-Holder and H. Keller «1986 a landmark in the research of superconductivity: From elemental and simple crystalline systems to complex oxide ceramics». У результаті високотемпературна надпровідність з $T_c = 35$ К була насправді відкрита в 1986 році Георгом Беднорцем і Алексом Мюллером при вивченні багатокомпонентного оксидного купрату $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$, що добре описано в статті Andrey Varlamov «Long-awaited discovery on the shores of Lake Zurich». Цікаво, що Мюллера надихали ідеї щодо сегнетоелектрики, властивої нормальному стану перовскітних оксидів, біполярної надплинності, гранулярної надпровідності неоднорідних систем та перколяції в них. Все це згодом було виявлено або принаймні здавалося виявленим у морі надпровідних оксидів, породжених видатним досягненням. Але головне, як завжди, полягає у приголомшливій інтуїції справжнього вченого, яка свого часу дала людству низку великих відкриттів, здійснених найкращими експериментаторами минулого, такими як Майкл Фарадей і лорд Резерфорд.

Після відкриття ВТНП у галузі надпровідності розпочався справжній бум, і, природно, всі відділи Харківського фізико-технічного інституту низьких температур ім. Б. І. Веркіна (ФТІНТ), діяльність яких була хоча б певною мірою пов'язана з надпровідністю, почали активно досліджувати нові надпровідники. Провідні вчені інституту щоранку збиралися у директора на нараду, звідки до співробітників надходила свіжа інформація про нові досягнення та відкриття. Дослідження у різних на-

укових установах України — ДонФТІ ім. О. О. Галкіна (В. М. Свистунов, В. Ю. Таренков, В. М. Криворучко), київському Інституті металофізики ім. Г. В. Курдюмова (В. М. Пан, О. А. Кордюк та ін.), київському Інституті теоретичної фізики ім. М. М. Боголюбова, де під керівництвом академіка В. М. Локтева працювала ціла група теоретиків, а також в київському Інституті фізики (групи Е. А. Пашицького, О. М. Габовича та Д. П. Моїсєєва за підтримки академіка А. Ф. Прихотько) і, природно, у сотнях різних наукових центрів у всьому світі — проводилися настільки інтенсивно, що нові результати з'являлися буквально щодня.

Ясно пригадується, яким захоплюючим було відкриття нині канонічної сполуки $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (YBCO) з температурою надпровідного переходу $T_c = 92$ К. Але справжній ажіотаж викликало відкриття надпровідності в $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ (Bi2223) з $T_c \approx 110$ К. Спочатку було отримано Bi2201 з однією провідною площиною CuO_2 і $T_c \approx 32$ К. Потім — Bi2212 з двома провідними площинами та $T_c \approx 90$ К. І нарешті був відкритий Bi2223 з трьома провідними площинами CuO_2 і $T_c \approx 110$ К. Із нетерпінням очікувалося, що ось-ось буде синтезовано BiSrCaCuO з чотирма, а потім і з п'ятьма провідними площинами, і завдяки цьому буде отримано надпровідність при кімнатній температурі. Але цього не сталося: природу перехитрити не вдалося.

Перша міжнародна конференція з ВТНП, а точніше спеціальна сесія Американського фізичного товариства, відома як Woodstock of Physics, відбулася в Нью-Йорку у березні 1987 року. У ній брав участь представник ФТІНТ. Головною темою багатогодинного засідання, яке тривало до ранку, стали нові відкриття у галузі ВТНП. У заході взяли участь близько 2000 учасників, а на виступ відводилося 3–5 хвилин! Перша конференція в СРСР (Всесоюзна нарада з ВТНП) відбулася у грудні 1987 року, і харків'янам уже було що розповісти. Хоча зразки ВТНП, які виготовлялися переважно у харківському Інституті монокристалів, були отримані у вигляді сильно гранульованої кераміки, проте було отримано низку нових цікавих результатів. Зокрема, одержано експериментальний доказ куперівського спарювання електронів та існування далекого порядку у ВТНП кераміці (Б. І. Веркін, С. І. Бондаренко, А. А. Шабло, А. В. Лукашенко).

Для досліджень широко застосовували методи мікроконтактної спектроскопії (МКС), які дозволяли вивчати першу (dI/dI) та другу (d^2I/dI^2) похідні вольт-амперних характеристик (ВАХ) контактів між нормальним металом (срібло, ніобій) та ВТНП у широкому інтервалі температур. На першій похідній ВАХ контакту Ag–монокристал YBCO в інтервалі 4,2–30 К була виявлена структура вузьких піків, швидше за все пов'язана з електрон-фононною взаємодією (І. К. Янсон, Л. Ф. Рибальченко, В. В. Фісун та ін.). Передбачалося, що ці піки можуть бути зумовлені нерівноважними фононами з нульовою

груповою швидкістю, які накопичуються поблизу N–S границі і спричиняють стрибкоподібне зменшення енергетичної щільності надпровідника в нерівноважному стані. Проте, відверто кажучи, чіткої інтерпретації цих піків не було. Переконливу картину еволюції МКС-спектрів із температурою було отримано для контакту Nb–полікристал YBCO (А. Л. Соловйов, В. М. Дмитрієв). За низьких температур, в інтервалі 4,2–45 К, також спостерігалася виражена структура періодичних «фононних» піків диференціального опору $R_d(V) = dV/dI(V)$ за напруг $V > \Delta/e$, де Δ — надпровідна щільність. Однак і в цьому випадку чітко спостерігалися щільні особливості у вигляді двох симетричних мінімумів на $dV/dI(V)$ за $V = \Delta/e$. За результатами цих вимірювань при $T = 4,2$ К було вперше оцінено відношення $2\Delta(0)/kT_c$, яке для YBCO становило 5–5,5. Це значення помітно перевищує класичне співвідношення теорії БКШ $2\Delta(0)/kT_c \approx 3,52$, що свідчить про сильний зв'язок у ВТНП.

Цей результат було представлено на першій Всесоюзній нараді, де теж давали 5 хвилин на виступ, але він залишився фактично непоміченим. Почасти це сталося тому, що він сильно випадав за межі звичних уявлень про надпровідність. Тільки у 2004 році з'явилася теоретична робота, К. W. Wang, W. Y. Ching «*A structural-based microscopic theory on high-temperature cuprate superconductors*», *Physica C* **416**, 47 (2004), де було переконливо доведено, що в YBCO $2\Delta(0)/kT_c = 5 \pm 0,2$.

Подібний епізод стався на другій Всесоюзній нараді з ВТНП, яка проходила у Харкові в 1988 році. Запам'ятався виступ нашого відомого теоретика Ігоря Орестовича Кулика, головного автора теорії МКС. Ігор Орестович розповів про результати своїх розрахунків, які показували, що у ВТНП поведінка НП щільності Δ якісно відрізняється від передбачень теорії БКШ. А саме, Δ не падає до нуля при T_c , а переходить в іншу щільність, яка навпаки збільшується зі зростанням температури. І намалював на дошці відповідну картинку. Однак надпровідне співтовариство, яке зібралося з усієї тодішньої країни, м'яко кажучи, не прийняло цю ідею. Понад те, пролунали твердження, що все це є абсолютним нонсенсом і не більше. Це зараз ми знаємо, що в купратних ВТНП при легуванні, меншому за оптимальне, залежність $\rho(T)$ за високих T лінійна, але відхиляється вниз від лінійності при характерній температурі $T^* \gg T_c$. Причому в низці робіт було переконливо показано, що за $T \leq T^*$ зменшується не тільки $\rho(T)$, але й щільність станів на рівні Фермі, що за більш давнім визначенням Невілла Мотта називається псевдощільністю (ПЩ). На жаль, того часу ми не мали жодного уявлення про псевдощільність (ПЩ) в цьому сенсі. Отже, І. О. Кулик на десятиліття випередив тогочасний рівень науки. Лише у 2003 році з'явилася дуже добротна робота японських дослідників Y. Yamada *et al.*, *Phys. Rev. B* **68**, 054533 (2003), в якій вивчався внутрішній тунельний ефект у Bi2223 з $T_c \approx 110$ К при пропусканні струму перпен-

дикулярно до електропровідних площин CuO_2 . Отриманий результат відповідав передбаченням І. О. Кулика: надпровідна щільність $\Delta(T)$ не досягала нуля при $T = T_c$, а плавно переходила до $\Delta^*(T)$ (ПЩ). Ефект спостерігався до 150 К, що у межах теорії локальних пар відповідає температурі T_{pair} для Bi2223. Згідно з цією концепцією, при T_{pair} відбувається перехід локальних пар, тобто сильно зв'язаних бозонів, які характеризуються конденсацією Бозе–Ейнштейна (БЕК), у взаємопроникний конгломерат куперівських пар, що описується хвильовою функцією теорії БКШ. Тобто T_{pair} — це температура кросовера БЕК–БКШ у ВТНП. Теоретичний аналіз різних аспектів фазового переходу Березинського–Костерліца–Таулесса та БЕК–БКШ кросовера наведено також у статті цього випуску V. M. Loktev, V. Turkowski «*On the theory of 2D superconductivity: The peculiarities of Berezinskii–Kosterlitz–Thouless transition and crossover from local to Cooper pairs (Review Article)*». Як бачимо, теоретичні підходи до проблеми високотемпературних надпровідників базуються або на описі надпровідної хвильової функції, що включає взаємопроникні хвильові функції куперівських пар, або на описі малорозмірних бозонів, що відповідають зв'язаним парам електронів. У будь-якому разі складові електрони розглядаються як хвильові функції, хоча на багатьох схемах у літературі їх трактують як «частинки» в класичному розумінні. В цьому полягає квантово-механічна проблема надмірно використовуваної застарілої концепції корпускулярно-хвильового дуалізму, яка аналізується в огляді Alexander Gabovich «*What about wave-particle duality? No equity (Analytical Review)*» та торкається окремих електронів і куперівських пар.

У перші десятиліття після відкриття Мюллера–Беднорца інтерес до дослідження ВТНП був винятково великим. Це підтверджує й неймовірно величезна кількість (підраховано, що понад 300 000) статей, присвячених ВТНП. Зазначимо, що найбільша $T_c \approx 134$ К, яка під тиском ≈ 30 ГПа зростає до 165 К, була отримана через 7 років після відкриття ВТНП на ртутному купраті $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_8$ і наразі більшої T_c отримати на купратах не вдалося. Для пошуку інших, більш високотемпературних, надпровідників корисно було б з'ясувати механізм НП спарювання в купратах. Можливо, дослідження ПЩ, фізика якої досі не з'ясована, дасть змогу краще зрозуміти властивості ВТНП і, зокрема, механізм НП спарювання. У зв'язку з цим, на основі вивчення ВТНП вже у вигляді добре структурованих плівок YBCO, у ФТІНТ було розроблено метод аналізу ПЩ, що ґрунтується на вимірюваннях надлишкової провідності (А. Л. Соловйов, В. М. Дмитрієв, 2006 р.). В межах цих досліджень вперше було експериментально виявлено кросовер БЕК–БКШ у ВТНП і надалі вивчено вплив різних зовнішніх факторів на величину та температурну залежність ПЩ у різних ВТНП. Ці дослідження продовжує розміщена в цьому випуску робота А. L. Solovjov *et al.* «*Hydrostatic pressure effect on the pseudogap in*

$\text{Y}_{0.66}\text{Pr}_{0.34}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ *single crystals*», в якій вивчено вплив тиску на ПЩ у монокристалі YBCO , що містить 34% магнітних домішок Pr. Можна очікувати, що вивчення впливу різних зовнішніх факторів, таких як гідростатичний тиск, магнітне поле та магнітні домішки, опромінення високоенергетичними електронами чи довгострокове зберігання, має допомогти в отриманні відповіді на питання про механізм НП спарювання у ВТНП.

У цьому випуску, крім цитованих вище робіт, ми зібрали значну кількість дослідницьких та оглядових статей, що охоплюють широкий спектр питань фізики надпровідності та пов'язаних із нею явищ. Зокрема, ВТНП досліджується у статті S. Dzhumanov *et al.* «*Distinctive doping- and temperature-dependent metallic conductivity in moderately doped Y-based cuprate superconductors*». Еволюцію псевдощільності та металевої провідності зі ступенем легування x та температурою T в купратних надпровідниках на основі ітрію було виміряно та інтерпретовано на основі поляронних ферміонів та куперівських пар як біполяронних бозонів. У статті V. N. Kivoruchko and V. Yu. Tarenkov «*Collective excitations of two-phase Bi2223 and Bi2212 superconducting condensates in Bi-based high-temperature superconductors*» МКС та тунельні вимірювання проведено на надпровідниках Bi2223 та Bi2212. Спостережувані властивості провідності пов'язують із колективними збудженнями Леггетта.

Проблема підготовки зразків завжди була і залишається актуальною в матеріалознавстві, особливо в ВТНП. У статті B. Dabrowski and K. Rogacki «*Search for the improved synthesis conditions and the enhanced properties of the Mo-substituted $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ type superconductors*» досліджується перспективний напрямок наукової роботи в цій галузі. Показано, що створення октаедрів MoO_6 значно підвищує критичні струми, що є важливим для практичних застосувань.

У статті Akira Sugimoto *et al.* «*Dependence on the interlayer spacing of nanoscale electronic states in layered nitride chloride superconductors $\alpha\text{-M}_x\text{TiNCl}$ by scanning tunneling microscopy/spectroscopy*» досліджено диференціальну електропровідність у надпровіднику $\alpha\text{-M}_x\text{TiNCl}$. У цьому матеріалі спостерігалася псевдощільність, подібна до тієї, яка спостерігається в купратах.

У цьому випуску також представлені інші надпровідники. Загадковий Sr_2RuO_4 можна було б вважати близьким родичем ВТНП. Однак це не так. Деталі можна знайти у статті James F. Annett and Karol I. Wysokiński «*Puzzling superconductivity in strontium ruthenate: Then and now*». У статті D. Sergeyev *et al.* «*Universal transport signatures of Ising superconductivity in two-dimensional*

van der Waals heterostructures» досліджується ізінгівська надпровідність, зокрема у застосованні до NbSe_2 та споріднених сполук. Класичний багатозонний надпровідник MgB_2 з високою $T_c = 39$ К представлений групою Броцлава, яка вивчала його транспортні властивості: Michał Babij *et al.* «*The influence of microstructure on the transport critical current density in MgB_2 wires obtained by PIT methods*».

Густину квазічастинкових станів (ГС) у низькотемпературному надпровіднику V_2Ga_5 досліджували шляхом вимірювань магнітно-квантових осциляцій теплосмності: Ye. V. Petrenko *et al.* «*AC calorimetric study of magneto-quantum oscillations in anisotropic multiband V_2Ga_5 superconductor*». Осциляції ГС було виявлено за допомогою методу перетворення Фур'є. Одна зі статей цього випуску, Mikhail Belogolovskii *et al.* «*Superconducting nitrides: Versatile thin-film platforms for cryogenic technologies*», присвячена застосуванню надпровідників в електроніці. Автори досліджують низку нітридів та порівнюють їхні властивості. У наступній роботі розглянуто квантову технологію іншого типу, яка призначена для створення кубітів на основі напівпровідників: A. Chronos and A. Daskalopulu «*Perspectives of low temperature physics: From defect engineering strategies to quantum technologies*». Автори порівнюють цю технологію з технологією на основі високотемпературних надпровідників.

Остання робота, M. J. Winiarski, M. Powalowski, and T. Klimczuk «*A note on the reliability of superconducting material databases and the report of the absence of superconductivity in the Mn_5Si_3 -type Zr_5Ga_3 compound*», розглядає важливе питання достовірності повідомлень про відкриття нових ВТНП та достовірності наборів даних, що охоплюють усі відомі надпровідники. Хоча ця робота безпосередньо не стосується високотемпературної надпровідності, вона порушує важливі питання, які, безумовно, пов'язані з цією темою через дедалі ширше використання моделей машинного навчання на основі інформації, що міститься в цих наборах даних, для прогнозування нових надпровідників з ще більшими T_c .

У підсумку, у цьому випуску описано багату історію ВТНП та сучасний стан цієї галузі фізики конденсованого стану. Випуск може бути цікавим як для експериментаторів, так і для теоретиків, які досліджують актуальні проблеми фізики високотемпературної надпровідності, що започатковані відкриттям Беднорца та Мюллера.

Олександр М. Габович
Кишиштоф Рогацки
Андрій Л. Соловійов