

В. П. Хірний

# Надпровідність та надпровідні матеріали

**НАДПРОВІДНІСТЬ ТА НАДПРОВІДНІ МАТЕРІАЛИ** Надпровідність (Н.) властива деяким чистим металам і сплавам, у яких електр. опір дорівнює нулю при охолодженні їх до критич. т-р  $T_c$ . При цьому з'являється абсолют. діамagnetизм (ефект Мейснера), відкритий 1933 у магніт. полях В, що знаходяться в області значень від нуля до  $B_c$ , термодинаміч. магніт. поля, у надпровідниках (НП) I-го роду, та до  $B_{c1}$  у НП II-го роду.  $B_{c1}$  – поле, при якому в НП проникає перший магніт. вихор (вихор Абрикосова). У полях від  $B_{c1}$  до  $B_{c2}$  НП II-го роду перебувають у змішаному стані. Поля  $B_c$  і  $B_{c1}$  порядку  $10^{-1} \div 1$  кЕ, а  $B_{c2}$  змінюються від 1 до 500 кЕ. Н. зникає, якщо через зразок проходить електр. струм з густиною, що перевищує критичну  $J_c$ , оскільки при цьому створюється магнітне поле, що перевищує критичне. Н. виявлено у 11-ти неперехід. (Be, Mg, Cd, Zn, Ga, Al, Tl, In, Hg, Pb і Sn) та 19-ти перехід. (W, Ir, Hf, Ti, Ru, Re, Os, Pa, Th, Zr, Mo, Ta, V, La, Tc, Nb, Lu, Rh і U) металах із різними кристаліч. структурами, із яких Hg, La, Ti, Hf, Sn, Th, U і Ga є поліморфними. Н. проявляється лише в металів з валентністю не нижче 2 і не вище 8. Крива залежності  $T_c$  від числа валент. електронів  $N_e$  у перехід. металах I-го, II-го і III-го періодів Періодич. системи елементів Д. Менделєєва (ПСЕ) має 3 максимуми при  $N_e = 3,0; 5,0$  і  $7,0$  електронів на атом (ел/ат), а у неперехідних монотонно зростає з концентрацією від 0 до  $\sim 6$  ел/ат. У Nb  $T_c = 9,3$  К.

У НП II-го роду в змішаному стані немає повного ефекту Мейснера, тому в них Н. існує в полях до значно більших значень, ніж  $B_{c2}$ . Оскільки  $B_{c2} \gg B_c$  та  $B_{c1}$ , то на практиці для виготовлення електр. кабелів використовують надпровідні сплави NbTi, NbSn і NbN з густиною струму  $10^4 \div 10^7$  А/см<sup>2</sup> за відсутністю тепл. збитків. Ці значення густини на декілька порядків вищі, ніж ті, що досягають у алюм. або мідних дротах. Це, а також дуже великі магнітні поля, що створюють за допомогою надпровідник. соленоїдів, роблять привабливим застосування надпровідник. кабелів для постачання електр. струму від виробника до споживача, або створення апаратів з магніт. підвішуванням. Хоча встановлено лише 30 надпровід. чистих металів, існує понад 1 тис. надпровідник. сплавів і сполук. Виявлено, що в простих неперехід. металів додання 3d перехід. елементів зменшує  $T_c$ . У перехід. елементах залежність  $T_c$  від концентрації домішок ускладнюється. Типові

залежності  $T_c$  можна поділити на 3 групи. При додаванні елемента з більш низьким значенням  $T_c$  критична температура сплаву лінійно зменшується. Це спостерігається, коли в металах V-групи (V, Nb, Ta) розчиняються речовини з більшими значеннями  $N_e$ , що знаходяться в VI-й, VII-й і VIII-й групах ПСЕ, тобто у сплавах Nb–W, V–Mo та ін. Існує мінімум у залежності  $T_c$  від концентрації домішки в області їх серед. значень, що має місце в сплавах Nb–Mo. Значення  $T_c$  у деяких сплавах перевищує  $T_c$  вихід. компонентів. Це відбувається під час легування металів з малими  $T_c$ , що знаходяться в IV-й (Zr, Hf) і VI-й (Mo, W) групах ПСЕ, металами з більшими значеннями  $N_e$ , тобто металами V-ї і VII-ї груп, відповідно, а також при легуванні металів V-ї (V, Nb, Ta) і VII-ї груп (Tc, Re) металами з меншими  $N_e$ , тобто в сполуках Zr–Nb, Nb–Hf та ін. Під час сплавлення перехід. металів, що знаходяться в одній групі ПСЕ (Ts–Zr, Mo–W), справджуються усі 3 типи визначених залежностей.

Серед метал. надпровід. сплавів зі структурою A-15 є НП з найвищими  $T_c$ , напр., Nb<sub>3</sub>(Al<sub>0,763</sub>Ge<sub>0,237</sub>) з  $T_c = 21,05$  К. Вони знаходяться побл. 2-х інтервалів значень  $N_e$ :  $4,50 \div 4,75$  ел/ат і  $6,25 \div 6,50$  ел/ат. Незначні додавання металів і неметалів дуже впливають на  $T_c$  і  $N_c$  та ін. властивості, що утворюють низку метал. фаз з ін. кристаліч. структурами, ніж у сполук A-15. Серед ін. кристаліч. структур фази Лавеса є найбільш числен. групою метал. сполук. Також існує великий клас потрій. НП, напр., фази Шевреля. Окрім металів, Н. виявлена і в ін. речовинах: НП GeTe, SnTe та ін. з  $T_c \approx 5$  К; НП з важкими ферміонами з  $T_c = 0,5$  (CeCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>); НП з низькою концентрацією електронів з  $T_c = 1 \div 10$  К (La<sub>3</sub>Se<sub>4</sub>) залежно від концентрації носіїв заряду; неорганічні НП та надпровідні полімери типу (SN)<sub>x</sub>.

Н. виявлено в металооксид. сполуках, або великотемператур. НП, тому що в них  $T_c > 77$  К. Перший оксид. НП SrTiO<sub>2</sub> мав дуже малу  $T_c = 0,3$  К. Потім в La<sub>1-x</sub>Ti<sub>2-x</sub>O<sub>4</sub>  $T_c$  збільшено до 13 К, але цей НП був нестійким. Сстійким є металооксид. НП BaPb<sub>1-x</sub>Bi<sub>x</sub>O<sub>3</sub> з  $T_c = 13,7$  К. Цей НП має структуру шаруватого перовськіту та може бути ізолятором, напівпровідником або металом. Структура перовськіту є типу або ABX<sub>3</sub>, або AB<sub>2</sub>X<sub>3</sub>, де А та В – катіони (метали), а Х – аніони (переважно кисень, але є і фтор, і хлор та ін.). 1986 синтезовано дефіцитний за киснем окисел La<sub>4</sub>BaCu<sub>5</sub>O<sub>13-δ</sub>, що складався зі суміші 3-х кристалогр. фаз. Одна із них перовськітна La<sub>2-x</sub>Ba<sub>x</sub>CuO<sub>4-δ</sub> була НП з початком переходу в надпровід. стан при 30 К. Потім виявлені різні класи мідних великотемператур. НП з шарами AO та BO<sub>2</sub>, де А – великий перовськіт. іон (La, Sr, Ba), В – іон Cu. Для кількох катіонів у позиції А можливо їх упорядкування (ABO<sub>3</sub>)<sub>m</sub>. Великотемпературні надпровідні сполуки утвор. взаєм. проникненням фрагментів структур NaCl[(AO)<sub>n</sub>] та перовськіту [(ABO<sub>3-δ</sub>)<sub>m</sub>], де n – число шарів у площині CuO<sub>2</sub> елементар. комірки. Площини CuO<sub>2</sub> стають провідними та надпровідними при легуванні їх носіями заряду в певній області концентрацій. Існує 2 типи великотемператур. НП: леговані дірками; леговані електронами. Великотемпературні НП з р-провідністю: Ba<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub>BiO<sub>3</sub>, (n = 0, m = 1), M = K, Rb, x = 0,3 ÷ 0,5,  $T_c = 30$  К; Y-сполука Ln<sub>1</sub>Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6+δ</sub>, (Ln = Y, La, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) (123) та YBa<sub>2</sub>Cu<sub>4</sub>O<sub>8</sub> (124) з  $T_c = 80 \div 90$  К; La-сполука (La<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub>)<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub>, x = 0,08, n = 1, m = 1,  $T_c = 30 \div 40$  К; Bi-сполука Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>Ca<sub>n-1</sub>Cu<sub>n</sub>O<sub>2n+4</sub>, n

$\leq 3$ ,  $m = 2$ ,  $T_c = 7 \div 110$  K; Tl-сполука  $Tl_2Ba_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4}$ ,  $n \leq 3$ ,  $m = 2$ ,  $T_c = 20 \div 125$  K; Tl-сполука  $Tl_{1-m}Ba_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+3}$ , ( $2 \leq n \leq 5$ ),  $m = 1$ ,  $T_c = 70 \div 115$  K; Hg-сполука  $YgBa_2Ca_{n-1}Cu_xO_x$ ,  $T_c = 98 \div 138$  K. Високотемпературні НП n-провідністю:  $(M_{1-x}Ce_x)_2CuO_4$ ,  $M = Nd, Pr$ ,  $x = 0,07$ ,  $T_c = 25$  K;  $(Ba_{1-x}M_x)_2BiO_3$ ,  $M = K, Rb$ ,  $x = 0,4$ ,  $T_c = 30$  K;  $MgB_2$ ,  $T_c = 39$  K;  $C_60M_x$  ( $M_x = K, Na, Pb, Cs$ ),  $x = 3$ ,  $T_c = 50$  K.

## Рекомендована література

1. Савитский Е. М., Барон В. В. и др. Металловедение сверхпроводящих материалов. Москва, 1969;
2. Финкель В. А. Структура сверхпроводящих соединений. Москва, 1983;
3. Пан В. М., Прохоров В. Г., Шпигель А. С. Металлофизика сверхпроводников. К., 1984;
4. Сидоренко С. І., Волошко С. М. Матеріалознавство високотемпературних надпровідників. К., 1995;
5. Хирный В. Ф., Козловский А. А. Сверхпроводящие материалы // Неорганическое материаловедение. Материалы и технологии. К., 2008. Т. 2, кн. 2.

### **Бібліографічний опис:**

Надпровідність та надпровідні матеріали / В. П. Хірний // Енциклопедія Сучасної України [Електронний ресурс] / Редкол.: І. М. Дзюба, А. І. Жуковський, М. Г. Железняк [та ін.] ; НАН України, НТШ. – К. : Інститут енциклопедичних досліджень НАН України, 2020. – Режим доступу: <https://esu.com.ua/article-71322>

2001-2025 © Ця енциклопедична стаття захищена авторським правом згідно з чинним законодавством України ([докладніше](#)).