

537.312.62

**О ПРОБЛЕМАХ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ СВЕРХПРОВОДИМОСТИ
В ТРЕХМЕРНЫХ СИСТЕМАХ***Б. Т. Гейликман*

СОДЕРЖАНИЕ

1. Введение	65
2. Системы с коллективизированными электронами одной группы и локализованными электронами другой группы (соединения металлов с неметаллами — диэлектриками, органическими веществами, легированными полупроводниками, и молекулярные кристаллы)	70
3. Экспериментальные исследования сверхпроводящих соединений металлов с органическими веществами, диэлектриками, полупроводниками и полуметаллами	76
4. Системы с двумя (или более) группами коллективизированных электронов	85
Цитированная литература	89

1. ВВЕДЕНИЕ

В последнее время проблема высокотемпературной сверхпроводимости вызывает всеобщий интерес, хотя пока еще возможность создания сверхпроводников с критической температурой, приближающейся или даже превышающей комнатную температуру, имеет лишь теоретический характер. Этот интерес вполне понятен, так как, помимо широкой перспективы очень важных технических применений, высокотемпературная сверхпроводимость сама по себе представляет чрезвычайно интересное физическое явление.

Вопросам высокотемпературной сверхпроводимости были посвящены два содержательных обзора ^{1, 2}. Однако уже после опубликования обзора ² появилось большое количество интересных работ, главным образом экспериментальных. Эти работы (опубликованные к моменту написания настоящего обзора — февралю 1972 г.) будут обсуждаться ниже, так как их анализ может оказаться очень полезным с точки зрения выбора направлений для будущих исследований. В обзорах ^{1, 2} главное внимание уделялось двумерным системам и близким к ним (сэндвичи с диэлектрическими покрытиями). Ниже будут рассматриваться возможности создания высокотемпературной сверхпроводимости в трехмерных системах.

Новый механизм сверхпроводимости, который в принципе может привести к значительно более высоким критическим температурам, чем обычный фононный механизм (и менее изученный магнетонный), был предложен Литтлом в работе ³, посвященной сверхпроводимости полимерных молекул. В работах ^{3, 4} рассматривалась специальная модель полимера, состоящего из центральной полимерной цепи, к которой с обеих сторон присоединены боковые цепочки. Предполагается, что в центральной

и боковых цепочках имеются коллективизированные π -электроны. Легко показать, что кулоновское отталкивание между электронами центральной и боковых цепей во втором приближении теории возмущений приводит к возникновению притяжения между электронами центральной цепи (и между электронами боковых цепей). Это притяжение связано с тем, что поправка второго приближения E_0'' к энергии основного состояния всегда отрицательна:

$$E_0'' = \sum_m |V_{0m}|^2 (E_0^{(0)} - E_m^{(0)})^{-1};$$

V_{0m} — матричный элемент взаимодействия электронов центральной и боковой цепей.

Физическая природа взаимодействия, возникающего таким образом между электронами центральной цепи, заключается в том, что они обмениваются квантами колебаний электронной плотности боковых цепей — электронными экситонами (а взаимодействие между электронами боковых цепей связано соответственно с обменом ими виртуальными квантами колебаний плотности электронов центральной цепи). Таким образом, природа сил притяжения в модели Литтла такова же, как при фоновом механизме: в этом случае притяжение возникает благодаря тому, что электроны обмениваются виртуальными фононами, т. е. квантами колебаний плотности ионов. Если силы притяжения между электронами центральной цепи перевешивают кулоновские силы отталкивания между ними, эти электроны могут стать сверхпроводящими. Характеристикой сил притяжения, помимо константы взаимодействия, является виртуальная энергия, передаваемая при взаимодействии, ΔE . Если при фоновом механизме ΔE равна энергии фонона, т. е. будет порядка дебаевской частоты $\hbar\omega_D$, то в рассматриваемом механизме, который мы будем называть *электронным* или *экситонным*, ΔE будет порядка средней энергии перехода для электронов вспомогательной системы, т. е. боковой цепи. Но так как ΔE теперь порядка электронной энергии, отношение $\Delta E/\hbar\omega_D$ будет порядка $(M/m)^{1/2} \sim 10^2$ (m — масса электрона, M — масса иона). Из микроскопической теории сверхпроводимости⁵ следует, что критическая температура T_c определяется выражением

$$T_c \approx \Delta E e^{-1/g^4} \quad (1)$$

где g — безразмерная константа взаимодействия. Простая оценка показывает, что порядок величины g одинаков при фоновом и электронном механизме (масштабная оценка дает для константы g величину $e^2/\hbar v$, однако g может еще иметь множитель, содержащий отношение концентраций электронов и ионов в некоторой степени и зависящий от конкретных характеристик металла; v — скорость электронов на поверхности Ферми). Тогда из (1) видно, что при электронном механизме можно ожидать критические температуры, в $(M/m)^{1/2}$, т. е. в $\sim 10^2$, раз большие, чем при фоновом механизме. В дальнейшем, в работе⁶, расчет в рамках модели Литтла был проведен не по теории возмущений, а точно — на основе диаграммной техники; этот расчет подтвердил основные выводы работы³.

В работе⁷ была выдвинута модель сверхпроводящих сэндвичей с диэлектрическими покрытиями. Благодаря виртуальным переходам электронов в атомах диэлектрика между электронами металлической пленки должно возникнуть притяжение с величиной того же порядка, что в работе³, т. е. диэлектрические покрытия играют такую же роль, как боковые полимерные цепи в работе³. Так как ψ -функции электронов

диэлектрика и металла перекрываются лишь на расстоянии порядка атомных масштабов, дополнительное притяжение возникает при этом между электронами металла в поверхностном слое с толщиной такого же масштаба (см. ^{1, 2}). Согласно ⁸ (см. также ⁹), в неоднородной среде критическая температура определяется константой взаимодействия, равной среднему значению констант разных частей $g = (g_1 d_1 + g_2 d_2) (d_1 + d_2)^{-1}$; g_1 и d_1 — константа и толщина поверхностного слоя, g_2 и d_2 — константа и толщина остальной пленки. Поэтому, очевидно, для того чтобы эффект диэлектрических покрытий был существенным, необходимо, как было отмечено в работах ^{1, 2}, чтобы толщина всей металлической пленки была того же порядка, что и толщина поверхностного слоя ΔR , т. е. $10-20 \text{ \AA}$ (см. также ^{10a} *). Таким образом, сэндвич должен приближаться к двумерной системе. Еще до появления работы ³, в которой была выдвинута проблема высокотемпературной сверхпроводимости, в статье ¹¹ была исследована возможность сверхпроводимости с обычными критическими температурами в чисто двумерных системах (поверхностные электроны).

В работах ¹² была исследована возможность электронного механизма сверхпроводимости с высокими критическими температурами в чисто трехмерных системах. Были рассмотрены две трехмерные модели: 1) чистый металл или упорядоченный сплав (со сравнимыми концентрациями компонентов) с перекрывающимися незаполненными зонами (s и d или s и f), 2) упорядоченное соединение металла и неметалла, обладающего локализованными электронами (со сравнимыми концентрациями компонентов). Так же как в работе ³, кулоновское отталкивание между электронами первой и второй зон — в первой модели и между коллективизированными электронами проводимости и локализованными электронами неметаллических атомов — во второй приводит во втором (и следующих) приближении теории возмущений к возникновению притяжения между электронами каждой из зон (в первой модели) и между электронами проводимости (во второй модели).

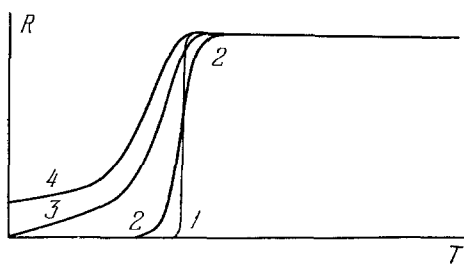
Таким образом, в первой модели электроны обеих групп, взаимодействие между которыми приводит к возникновению притяжения между электронами в каждой группе, коллективизированы, а во второй модели электроны одной группы коллективизированы, а второй группы, играющей вспомогательную роль, локализованы.

Вскоре после появления работы ³ были опубликованы работы ¹³, где было показано, что электронные флуктуации должны разрушать сверхпроводящее упорядочение (и упорядочение другой природы) в одномерных и двумерных системах. В работе ¹⁴ было строго доказано, что в бесконечных чисто одномерных и чисто двумерных системах сверхпроводящее упорядочение невозможно, т. е. критическая температура обращается в нуль. Однако для двумерного бозе-газа (и эквивалентной ему решетки плоских ротаторов), по-видимому, возможен «приближенный» дальний порядок, соответствующий степенному, а не экспоненциальному убыванию корреляционной функции на бесконечности ¹⁵ (при наличии строгого дальнего порядка корреляционная функция стремится на бесконечности к константе). Согласно ¹⁴, в одномерных системах расходимость флуктуаций имеет степенной характер, а в двумерных — логарифмический, так что в последнем случае для систем с конечными

*) Оценка, сделанная в работе ^{10b} на основании экспериментов по повышению T_c в мелкодисперсном олове с использованием теоретической формулы, полученной в работе ^{10b}, дает для ΔR значение $\sim 1,5 \text{ \AA}$.

размерами критическая температура будет лишь уменьшена (по сравнению с трехмерными системами) благодаря флуктуациям, но не обращается в нуль.

Чтобы избежать влияния флуктуаций, в работе ¹⁶ была предложена вместо модели с одной центральной полимерной цепью система со стопкой таких цепочек. Для сохранения квазиодномерного характера модели предполагается, что проводимость в перпендикулярном к цепочкам направлении значительно меньше, чем в продольном, но для существенно го подавления флуктуаций необходимо, чтобы отношение этих проводимостей было все же не очень малым. Таким образом, в этом случае одномерная система фактически превращается в трехмерную. Очевидно, флуктуации будут препятствовать установлению сверхпроводящего упорядочения и в системах, приближающихся к одномерным или двумерным. В работе ¹⁷ на основе решения уравнений Гинзбурга — Ландау было показано, что



для кольцевого сверхпроводящего провода макроскопических размеров фазовый переход становится все более размазанным по мере уменьшения диаметра сечения проводника и при достаточно малом диаметре d область перехода может простираться до нуля (см. рисунок, где R — сопротивление, T — температура). Как

видно из рисунка, это размазывание приводит к понижению критической температуры от T_{c0} к T_{ci} . Теория Гинзбурга — Ландау, как известно, не имеет области применимости в случае одномерных систем. Поэтому расчеты в работе ¹⁷ не могли быть проведены для очень малых значений d ; однако можно полагать, что при достаточно малом d должна наблюдаться кривая 3, для которой T_c оказывается равной нулю. В работе ¹⁸ также на основе выражения Гинзбурга — Ландау для свободной энергии были получены подобные, хотя в некоторых отношениях и несколько отличные результаты для сопротивления цилиндрического провода. Согласно ¹⁸,

$$R_i R_n = \exp [\gamma - (\tau/\tau_{c1})^{3/2}]; \quad (2)$$

здесь $\gamma = \ln [(k_F d)^4 (\epsilon_F/T_c)] \approx 44$, $\tau = 1 - (T/T_c)$, $\tau_{c1} = (\epsilon_F/T_c)^{2/3} \times (k_F \xi(0) d^2)^{-2/3}$, R_n — сопротивление в нормальном состоянии, d — диаметр проводника, $\xi(T)$ — корреляционная длина сверхпроводящего состояния (см. ниже), ϵ_F и $\hbar k_F = p_F$ — энергия и импульс электронов на поверхности Ферми (T измеряется в энергетических единицах).

Как и в работе ¹⁷, переход по сопротивлению оказывается тем более размазанным, чем меньше d , но, в отличие от ¹⁷, сопротивление R хотя и падает по показательному закону ниже T_c , отлично от нуля при любых температурах даже для проводников с макроскопическими значениями d . При больших d сопротивление ничтожно мало ниже T_c , но все же отлично от нуля, т. е. понятие критической температуры, при которой R обращается точно в нуль, строго говоря, теряет смысл. Формула (2) соответствует, таким образом, не точной, а так называемой *приближенной сверхпроводимости* даже для тел с макроскопическими размерами (т. е. отсутствию строгого дальнего порядка).

Известно, однако, что теория Гинзбурга — Ландау, на основе которой проделаны расчеты в работах ¹⁷, ¹⁸, применима лишь в небольшой окрестно-

сти точки фазового перехода, т. е. при условии $|\tau| \leq 1$. Поэтому за пределами этой области ($|\tau| \gg 1$) на основании теории Гинзбурга — Ландау можно делать лишь качественные оценки, но нельзя делать выводы о деталях поведения сверхпроводников, которые соответствуют формуле (2) при $\tau > 1$, и, в частности, заключение о приближенной сверхпроводимости макроскопических сверхпроводников.

Таким образом, в пределах точности теории Гинзбурга — Ландау работы ^{17, 18} предсказывают понижение T_c с уменьшением диаметра проводника благодаря нарастанию критических флуктуаций. Качественно такая же картина должна, по-видимому, наблюдаться и для пленки при уменьшении ее толщины (см. подробнее гл. 2).

Как известно, в экспериментах с пленками при уменьшении толщины часто сначала наблюдается рост критической температуры, который связан, по-видимому, с размерным квантованием ¹⁹ либо в некоторых случаях с изменением формы фононного спектра. Однако при некоторой толщине, различной для разных сверхпроводников (от 30 до 100 Å), критическая температура достигает максимума и при дальнейшем уменьшении толщины пленки начинает падать. В некоторых случаях T_c начинает уменьшаться при достаточно малой толщине без предварительного повышения ²⁰⁻²². Вероятнее всего, что это понижение T_c связано, как это и предполагается в работе ²², с нарастанием флуктуаций по мере приближения к двумерной системе. В этом случае для сэндвичей с диэлектрическими покрытиями было бы очень важно, чтобы оптимальная толщина порядка одного-двух десятков ангстрем (см. выше) оказалась больше, чем толщины, при которых флуктуации уже существенным образом уменьшают критическую температуру. Заметим, что теоретические оценки для критической толщины, при которой флуктуации разрушают сверхпроводимость, как будет показано ниже, оказываются более благоприятными для пленки, чем для нити или шарика.

Если для макроскопических тел сверхпроводимость является истинной, а не приближенной, было бы интересно для квазиодномерных и квазидвумерных систем осуществить обсуждаемую в работах ^{2, 18, 23, 24} приближенную сверхпроводимость, соответствующую кривой 4 для сопротивления на рисунке, т. е. систему с сопротивлением, отличным от нуля, но достаточно малым при температуре, значительно более низкой, чем T_c . Представляет интерес также возможность осуществления метастабильной сверхпроводимости для квазиодномерных и квазидвумерных систем, т. е. сверхпроводящего состояния, которое соответствует не абсолютному минимуму свободной энергии и поэтому является термодинамически неустойчивым (см. ²). Однако пока трудно сказать, может ли время жизни для такого метастабильного состояния оказаться достаточно большим. Эти соображения относятся и к такому виду трехмерной системы, как металлический водород, сверхпроводящее состояние которого является устойчивым, по теоретическим оценкам, лишь при давлениях больше $\sim 10^6$ бар, а при обычных давлениях — метастабильным.

Перейдем к анализу возможностей высокотемпературной сверхпроводимости в трехмерных системах. Рассмотрим сначала вторую модель, которую в настоящее время можно проанализировать более подробно: соединения металлов с неметаллическими веществами, т. е. трехмерные системы (однородные и неоднородные), в которых имеются электроны проводимости и электроны, локализованные в атомах. Взаимодействие электронов этих двух групп приводит к притяжению между электронами проводимости.

2. СИСТЕМЫ С КОЛЛЕКТИВИЗИРОВАННЫМИ ЭЛЕКТРОНАМИ
ОДНОЙ ГРУППЫ И ЛОКАЛИЗОВАННЫМИ ЭЛЕКТРОНАМИ
ДРУГОЙ ГРУППЫ (СОЕДИНЕНИЯ МЕТАЛЛОВ
С НЕМЕТАЛЛАМИ — ДИЭЛЕКТРИКАМИ, ОРГАНИЧЕСКИМИ ВЕЩЕСТВАМИ,
НЕЛЕГИРОВАННЫМИ ПОЛУПРОВОДНИКАМИ,
И МОЛЕКУЛЯРНЫЕ КРИСТАЛЛЫ)

В работах ¹² были исследованы упорядоченные (или неупорядоченные) соединения металла с неметаллом со сравнимыми концентрациями компонентов. Предполагается, что электроны атомов неметалла остаются в таком соединении локализованными, хотя их ψ -функции и претерпевают изменение. Разумеется, это условие (малая ширина примесной зоны) для соединений такого типа может выполняться лишь в определенных случаях.

Из-за взаимодействия электронов проводимости и электронов в атомах неметалла помимо экранированного кулоновского отталкивания между электронами проводимости возникает взаимодействие, которое мы для наглядности запишем лишь во втором приближении теории возмущений ^{12б, в} (более точный расчет будет приведен в другом месте):

$$\begin{aligned} \Gamma_{p_1 p_2; p_3 p_4} &\approx \Gamma'_{p_1 p_2; p_3 p_4} + \Gamma''_{p_1 p_2; p_3 p_4}, & (3) \\ \Gamma'_{p_1 p_2; p_3 p_4} &\approx V_{\mathbf{q}} / [1 - \Pi(\mathbf{q}, \omega)], \\ \Gamma''_{p_1 p_2; p_3 p_4} &\approx \sum_{\mathbf{n}, \lambda, \lambda'} V_{p_1, \mathbf{n}\lambda; p_3, \mathbf{n}\lambda'} V_{\mathbf{n}\lambda'; p_2, \mathbf{n}\lambda, p_4} \Pi_{\lambda\lambda'}, \\ V_{\mathbf{q}} &= 4\pi e^2 / q^2, \quad \Pi_{\lambda\lambda'} = (n_{\lambda} - n_{\lambda'}) / (E_{\lambda} - E_{\lambda'} + \hbar\omega), \\ \hbar\mathbf{q} &= \mathbf{p}_3 - \mathbf{p}_1, \quad \hbar\omega = \xi_3 - \xi_1. \end{aligned}$$

ψ -функции электронов проводимости берутся в виде плоских волн. p_1 и p_2 — импульсы двух электронов проводимости до столкновения, p_3 и p_4 — их импульсы после столкновения. Первое слагаемое в (3) соответствует при $\omega/q \rightarrow 0$ обычному экранированному кулоновскому отталкиванию, а второе — притяжению. $V_{p_1, \mathbf{n}\lambda; p_3, \mathbf{n}\lambda'}$ — матричный элемент взаимодействия между электронами проводимости и локализованными электронами; λ — совокупность квантовых чисел электрона в атоме неметалла, находящегося в узле решетки с координатами \mathbf{n} ; $\xi(\mathbf{p})$ — энергия электрона проводимости, отсчитанная от поверхности Ферми; E_{λ} — энергия электрона в атоме неметалла; $\Pi(\mathbf{q}, \omega)$, $\Pi_{\lambda\lambda'}$ — поляризационные операторы для электронов проводимости и для электронов неметалла соответственно; для $\Pi(\mathbf{q}, \omega)$ см. ниже формулу (11); n_{λ} — числа заполнения электронов. Благодаря суммированию по \mathbf{n} $\Gamma'' \sim n_a$ (n_a — плотность атомов неметалла);

$$V_{p_1, \mathbf{n}\lambda; p_3, \mathbf{n}\lambda'} \approx (4\pi e^2 e^{i\mathbf{q}\mathbf{n}} / q^2) \int e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}} \psi_{\lambda}(\mathbf{r}) \psi_{\lambda'}^*(\mathbf{r}) d\mathbf{r}.$$

Если $|l - l'|$ нечетное, то $V_{p_1, \lambda; p_3, \lambda'} \xrightarrow{q \rightarrow 0} 1/q$. В работе ⁴ было указано на то, что учет обмена заметно уменьшает притяжение в трехмерных системах. Однако обменный график в Γ'' , соответствующий замене p_3 на p_4 , очевидно, будет меньше выписанного нами необменного в отношении $\hbar q/p_F$ и поэтому при малых q не будет играть роли (p_F — фермиевский импульс).

Мы видим, что дополнительное взаимодействие между электронами проводимости, индуцированное локализованными электронами, имеет характер притяжения. Сверхпроводящее спаривание может возникнуть,

если притяжение перевесит кулоновское отталкивание; для этого необходимо, как видно из (3), чтобы энергетический знаменатель в Γ'' (3), т. е. расстояние $\Delta E_a = E_1 - E_0$ между обладающими конечной шириной основным уровнем электрона в атоме неметалла и ближайшим возбужденным (на языке экситонов — энергия экситона), был достаточно мал. Разумеется, при уменьшении ΔE_a уменьшается и T_c (см. формулу (1)). Поэтому значение ΔE_a должно быть выбрано оптимальным: достаточно, если оно будет настолько малым, чтобы притяжение между электронами проводимости, связанное с обменом экситонами, перевесило кулоновское отталкивание между ними (во всяком случае, $\Delta E_a \ll \epsilon_F$). По-видимому, ΔE_a должно быть порядка 0,1—0,5 эв. Такие малые значения возможны в случае уровней тонкой структуры и при расщеплении вырожденных уровней из-за эффекта Штарка в электрическом поле кристалла. При этом большие размеры молекул, вообще говоря, не обязательны (см. 2^b).

Таким образом, в рассматриваемой модели вполне возможны достаточно малые значения энергии экситонов (малые значения ширины экситонной зоны), а затуханием экситонов, которое определяется мнимой частью поляризаационного оператора $\Pi_{\lambda\lambda'}$, можно пренебречь.

Выражение для критической температуры в том случае, когда одновременно действует притяжение из-за электронного и фононного механизмов (и, разумеется, кулоновское отталкивание), легко может быть получено при помощи так называемого *метода ступенек* 12^б, в):

$$T_c = 1,14\hbar\omega_D e^{-1/g_0} \equiv T_{c\phi} e^{g_\phi/[g_0(g_0 - g_\phi)]} \equiv T_{c\phi} \exp \{g_\phi [(g^*)^2 + g_\phi g^* (1 - g_\phi \ln (\Delta E_a/\hbar\omega_D))]^{-1}\}, \quad (4)$$

где

$$\left. \begin{aligned} T_{c\phi} &= 1,14\Delta E_a e^{-1/(g_\phi - \tilde{g}_K)}, & T_{c\phi} &= 1,14\hbar\omega_D e^{-1/(g_\phi - \tilde{g}_K)}, \\ g_0 &= g_\phi + (g_\phi - \tilde{g}_K)/[1 - (g_\phi - \tilde{g}_K) \ln (\Delta E_a/\hbar\omega_D)], \\ \tilde{g}_K &= g_K/[1 + g_K \ln (\epsilon_F/\Delta E_a)], & \tilde{g}_K &= g_K/[1 + g_K \ln (\epsilon_F/\hbar\omega_D)], \\ g^* &= g_\phi [1 + \tilde{g}_K \ln (\Delta E_a/\hbar\omega_D)] - \tilde{g}_K; \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

g_ϕ , g_ϕ , g_K — произведения плотности состояний на поверхности Ферми $N(0)$, абсолютной величины эффективного взаимодействия (вершинной части): 1) для фононного механизма, 2) для электронного механизма и 3) для кулоновского отталкивания соответственно — и перенормировочного множителя $1/(1 + b)$, который определяет отношение массы свободного электрона к его массе с учетом взаимодействия. Как известно, b равен коэффициенту при $-\omega$ в разложении обычной собственно энергетической части $\Sigma_1(\mathbf{p}, \omega)$ в ряд по степеням ω ; $b \rightarrow 0$ при $g_\phi \rightarrow 0$, $g_\phi \rightarrow 0$, $g_K \rightarrow 0$, поэтому в случае слабой связи $1/(1 + b) \sim 1$. Из (4) видно, что $T_c = T_{c\phi}$ при $g_\phi = 0$ и $T_c = T_{c\phi}$ при $g_\phi = 0$ и что для получения высокой критической температуры необходимо, чтобы $g_\phi > \tilde{g}_K$ и $g_\phi - \tilde{g}_K \gg (1/6) - (1/5)$. Если при этом еще $g_\phi < g_\phi$, то роль фононного механизма мала. Метод ступенек и формула (4) неприменимы при $g_0 \approx 0$. Заметим, что при электронном механизме кулоновское отталкивание ослабляется не так сильно, как при фононном механизме, так как $\ln (\epsilon_F/\hbar\omega_D) > \ln (\epsilon_F/\Delta E_a)$ и $\tilde{g}_K > \tilde{g}_K$, что затрудняет осуществление условия $g_\phi > \tilde{g}_K$.

При поисках высокотемпературной сверхпроводимости можно использовать и металлы, являющиеся хорошими проводниками, например

благородные металлы с малыми $g_{\text{ф}}$. Как известно, в случае фононного механизма сверхпроводимости высокими критическими температурами при заданной дебаевской температуре обладают лишь плохие металлы с большими значениями $g_{\text{ф}}$.

Из (3) видно, что эффект притяжения пропорционален плотности атомов неметалла, т. е., для того чтобы второй член в (3) был достаточно велик, необходимо, чтобы концентрации металла и неметалла были сравнимы.

Если же концентрация атомов неметалла мала, $c \ll 1$, то виртуальные переходы в атомах неметалла (при малой концентрации даже металлические примеси дают, как известно, локальные уровни) приводят также к притяжению, которое будет, однако, лишь малой добавкой к притяжению через фононы. Этот дополнительный эффект притяжения обычно не рассматривается при исследовании влияния примесей на свойства сверхпроводников. Для случая ферромагнитных примесей такой эффект был ранее рассмотрен в работе ²⁶. При этом было показано, что благодаря виртуальным переходам между синглетным и триплетным уровнями в ферромагнитном атоме притяжение между электронами проводимости возрастает. Это дополнительное к фононному механизму притяжение может объяснить повышение T_c при введении магнитных примесей, наблюдаемое в некоторых случаях экспериментально. Обычная теория сверхпроводников с магнитными примесями приводит лишь к понижению T_c из-за разрыва куперовских пар в магнитном поле примесного атома.

В рассмотренной выше однородной модели соединения металла с неметаллом со сравнимыми концентрациями компонентов в качестве неметаллического компонента может быть взято любое вещество с более или менее локализованными электронами, т. е. полупроводники и диэлектрики. При этом, однако, существенно, чтобы металл с неметаллом, т. е. веществом, обладающим локализованными электронами, образовывал достаточно стойкое соединение при условии сохранения определенного количества локализованных электронов. Примеры таких систем известны: соединения благородных металлов и алюминия с германием, соединения разных металлов и SiO_2 , Al_2O_3 (см. ²⁷⁻³⁰ и другие экспериментальные работы, цитируемые в гл. 3). Правда, в некоторых случаях эти соединения, по-видимому, имеют гранулярную структуру.

Другим примером системы с коллективизированными и локализованными электронами являются некоторые молекулярные кристаллы ³¹. Как известно, существуют молекулярные кристаллы, обладающие высокой проводимостью, в частности соли хинолина — тетрацианхинондиметана (ТЦХМ). При этом электроны в ТЦХМ образуют вырожденную ферми-систему. Разумеется, и в случае молекулярного кристалла можно надеяться, что притяжение между коллективизированными электронами, связанное с кулоновским взаимодействием между ними и локализованными электронами в молекулах, сможет перевесить кулоновское отталкивание лишь в том случае, если расстояние между основным уровнем атомного электрона и ближайшим возбужденным будет достаточно малым — порядка нескольких десятых электрон-вольт.

Очевидно, что приведенные выше соображения полностью применимы и к неоднородным системам с коллективизированными и локализованными электронами, т. е. к гранулярным соединениям металла с органическими веществами, диэлектриками и полупроводниками ^{10в, 32, 33}. Хотя такая система и является трехмерной, во многих отношениях она подобна совокупности сэндвичей с диэлектрическими покрытиями ⁷, в частности — из-за наличия поверхности раздела между металлом и неметаллом.

Помимо требования достаточной малости ΔE и для неоднородных систем необходимо выполнение условия $g_0 > \tilde{g}_k$. Система из металлических гранул в диэлектрической матрице была специально рассмотрена в работе ³⁴. Возникновение дополнительного притяжения между электронами металла, как результат обмена поляризационными волнами, рассматриваемое в статье ³⁴, совершенно эквивалентно обмену экситонами и правильно описывает механизм электронного взаимодействия. Однако применяемая в работе ³⁴ модель с определенной зависимостью диэлектрической проницаемости $\epsilon(q, \omega)$ от q, ω (так называемая *обобщенная модель «желе»*) является ограниченной ввиду в значительной мере произвольного вида функции $\epsilon(q, \omega)$, который не может быть найден из последовательного рассмотрения задачи. Поэтому результаты, полученные на основе такой модели, могут иметь лишь качественный, а не количественный характер (см. также замечания в работах ^{2,10в} по поводу некорректности расчета в статье ³⁴).

Заметим, что и в других случаях к количественным результатам и, в частности, к оценкам величины константы взаимодействия (или на языке диэлектрической проницаемости — силы осцилляторов) на основе различных моделей, использующих простую, но в известной степени произвольную зависимость диэлектрической проницаемости от q, ω для описания взаимодействия электронов (например, в обычной модели «желе»), следует относиться с известной осторожностью, так как при этом трудно оценить совершаемую ошибку ввиду отсутствия регулярного разложения по малому параметру. Кроме того, следует иметь в виду, что если полный матричный элемент взаимодействия (так называемая *вершинная часть* Γ) представлен в виде $\Gamma = 4\pi e^2 / (q^2 \epsilon_3)$, то, вообще говоря, множитель ϵ_3 не является обычной диэлектрической проницаемостью ϵ , которая связывает макроскопическую индукцию с макроскопической напряженностью поля. Это видно хотя бы и из того, что Γ , а значит и ϵ_3 , может зависеть и от суммарных ($p_1 + p_2$) и относительных ($p_1 - p_2$) импульсов и энергий двух частиц, а не только от передаваемых импульса и энергии $\hbar \mathbf{q} = \mathbf{p}_2 - \mathbf{p}_1$, $\hbar \omega = \epsilon_3 - \epsilon_1$, как $\epsilon(q, \omega)$. Особенно наглядно различие между ϵ_3 и ϵ видно в случае металла с несколькими перекрывающимися зонами, когда и для взаимодействия через фононы (см. ³⁵), и для кулоновского взаимодействия ^{12б, в} (см. формулы (10)) имеется не одна, а несколько вершинных частей: $\Gamma_{aa; aa}, \Gamma_{bb; bb}, \Gamma_{aa; bb}, \Gamma_{ab; ab}, \Gamma_{aa; ab}, \Gamma_{ab; bb}$ и, следовательно, столько же коэффициентов ϵ_3 вместо одного ϵ . Так же обстоит дело в рассматриваемом нами случае двух групп электронов — коллективизированных и локализованных (a и b — индексы зоны или группы электронов). В (3) выписана лишь вершинная часть $\Gamma_{aa; aa}$ а матричному элементу $V_{p_1, n\lambda; p_2, n\lambda'}$, т. е. $V_{ab; ab}$, соответствует $\Gamma_{ab; ab}$ (см. ^{12б, в}). Как правильно было отмечено в работе ², попытки отождествления ϵ_3 и ϵ могут привести к недоразумениям: взаимодействие через фононы, как притяжение, соответствует $\epsilon_3 < 0$, а для ϵ должно выполняться неравенство $\epsilon(q, 0) \geq 0$. Тем не менее в работе ³⁶ фактически игнорируется различие между ϵ и ϵ_3 , так как предполагается, что $\epsilon_3(q, 0) \geq 0$. В работе ³⁶ находится максимум T_c как функции ΔE ($\hbar \omega_D$); при этом учитывается слабая логарифмическая зависимость g от ω_D через \tilde{g}_k , а не более сильная ($g_\Phi \sim \langle \omega^2 \rangle^{-1}$) согласно ³⁷ (см. (9), а в случае электронного механизма — согласно формулам (3) и (10)). Затем из неравенства $\epsilon(q, 0) \geq 0$ сначала делается вывод о невозможности больших значений g ($g_\Phi \leq g_k$) и, следовательно, высоких T_c ; $T_{c \max}$ оказывается $\sim 10^\circ \text{К}$. При этом в работе ³⁶ принимается, что g_Φ или другая константа, связанная

с притяжением, не может превышать $1/2$. Однако согласно ³⁷ для больших T_c $g_\phi > \tilde{g}_k$ и даже $g_\phi > g_k$, и из экспериментальных данных следуют значения g_ϕ , заметно превышающие $1/2$: 1,3 (Pb), 1,6 (Hg), 0,91 (MoTc); при этом $\tilde{g}_k \approx 0,1 - 0,15$; согласно ³⁸ $g_\phi = 2,46$ для Vi и 2,25 для Ga. Противоречие с опытом устраняется в работе ³⁶ благодаря учету процессов переброса, которые также приводят к различию между локальным и макроскопическим полями, т. е. к несовпадению ϵ и ϵ_0 . При этом условие $\epsilon_0(q, 0) \geq 0$ становится необязательным (см. также ³⁹).

Заметим, что если бы даже ϵ равнялось ϵ_0 , то в том случае, когда сверхпроводимость связана с запаздывающим взаимодействием (притяжением при $\omega \neq 0$), как в случае, рассмотренном в работе ³³ (см. стр. 46), соображения, ограничивающие величину T_c на основании условия $\epsilon(q, 0) \geq 0$, естественно, теряют силу*).

В случае неоднородных систем возможны системы из гранул органического вещества, диэлектрика или полупроводника в металлической матрице и металлических гранул в матрице из полупроводника, органического вещества и (рассмотренный выше случай) диэлектрического вещества. Такие неоднородные системы, по-видимому, могут быть приготовлены для самых различных металлических и неметаллических компонентов.

Однако у неоднородных систем имеются два недостатка по сравнению с однородными. Во-первых, так как локализованные электроны и электроны проводимости находятся по разные стороны от поверхности гранулы, из-за чисто геометрического фактора их взаимодействие (сила осцилляторов) при прочих равных условиях несколько ослаблено по сравнению с однородной системой, когда электроны проводимости и локализованные электроны как бы взаимно проникают друг в друга. Кроме того, так как взаимодействие происходит через поверхность, из-за соображений, основанных на теореме Купера ⁸, необходимо, чтобы объем любой области металла был ненамного больше объема активного поверхностного слоя масштаба атомных размеров (см. выше). Поэтому в случае неметаллических (органических, диэлектрических, полупроводящих) гранул в металлической матрице концентрация неметалла должна быть сравнимой с концентрацией металла (эффект пропорционален плотности неметалла; см. выше) и соединения должно быть достаточно мелкодисперсным, т. е. размеры неметаллических гранул должны ненамного превышать атомные ³³. В случае металлических гранул в неметаллической матрице последнее условие для размеров гранул тоже является необходимым, но концентрация металла может быть и заметно меньше, чем концентрация неметалла. При этом, правда, невозможен ток, текущий по всему образцу (из-за непроводящих областей между металлическими гранулами), но сверхпроводимость гранул может быть обнаружена, например, при помощи магнитных измерений или измерений теплоемкости.

Второй недостаток связан с разрушающей сверхпроводящее упорядочение ролью флуктуаций. Как было уже указано в случае пленок, чтобы избежать влияния флуктуаций, толщины пленки, а в данном случае размеры гранул должны быть выбраны достаточно большими. С другой стороны, для получения достаточно большого эффекта притяжения, согласно теореме Купера, эти размеры должны быть малыми — атомных масштабов.

*) После написания обзора появилась интересная работа ⁴⁰, в которой были проведены расчеты для сэндвича металл — полупроводник. При этом было показано, что в случае достаточно тонких металлических пленок ($\sim 10 \text{ \AA}$) может быть получено заметное повышение T_c .

Влияние флуктуаций на критическую температуру может быть оценено следующим образом. В работах ⁴¹ (см. также более поздние работы ¹⁷, ¹⁸, ²³, ⁴²) было показано, что уширение сверхпроводящего перехода ΔT для тел малых размеров благодаря флуктуациям (на основе теории Гинзбурга — Ландау) будет порядка

$$\left. \begin{aligned} \Delta\tau_0 &\equiv \Delta T_0/T_c \approx (\varepsilon_F/T_c)^{1/2} (k_F d)^{-3/2} \\ \Delta\tau_1 &\equiv \Delta T_1/T_c \approx (\varepsilon_F/T_c)^{2/3} (k_F^3 \xi(0) d^2)^{-2/3} \\ \Delta\tau_2 &\equiv \Delta T_2/T_c \approx (\varepsilon_F/T_c) (k_F^3 \xi^2(0) d)^{-1} \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

для шарика с диаметром d ,

для бесконечной нити с диаметром d ,

для пленки толщиной d ;

здесь $\xi(0)$ — корреляционная длина при $T = 0$.

Очевидно, что для качественной оценки критических размеров d_c , при которых критическая температура обращается в нуль, следует положить ΔT равной T_c . Тогда из (6) находим

$$d_{0c} \approx (\varepsilon_F/T_c)^{1/3} / k_F, \quad d_{1c} \approx (\varepsilon_F/T_c)^{1/2} / k_F^{3/2} \xi^{1/2}(0), \quad d_{2c} \approx (\varepsilon_F/T_c) / k_F^3 \xi^2(0). \quad (7)$$

$(\varepsilon_F/T_c)^{1/3} \sim 20$ при $T_c \sim 5-10^\circ\text{K}$. Если для ΔT_1 и ΔT_2 взять корреляционную длину такой же, как в случае чистого сверхпроводника:

$$\xi_0 \equiv \xi_0(0) \approx 0,2\hbar v_F / T_c \quad (v_F = p_F/m),$$

то для d_{1c} и d_{2c} получатся значения, значительно меньшие, чем ξ_0 (и к тому же бессмысленно малые). Но, как известно, сверхпроводники с размерами d меньше ξ_0 и диффузным рассеянием на границах эквивалентны «грязным» сверхпроводникам с длиной пробега для рассеяния на примесях l , равной d . Корреляционная длина ξ для «грязных» сверхпроводников порядка $(\xi_0 l)^{1/2}$, т. е. в данном случае $\xi \sim (\xi_0 d)^{1/2}$. Подставив в (7) это выражение для $\xi(0)$ и $\xi_0 = 0,2\hbar v_F / T_c$, находим из (7)

$$d_{0c} \approx (\varepsilon_F/T_c)^{1/3} / k_F, \quad d_{1c} \approx (\varepsilon_F/T_c)^{1/5} / k_F, \quad d_{2c} \approx 1/k_F. \quad (8)$$

Уже в рамках теории Гинзбурга — Ландау в работе ¹⁸ было показано, что при более точном расчете для нити величина ΔT_1 умножается на $\gamma^{2/3}$ (см. формулу (2)). Для пленки и шарика соответствующие уточненные расчеты не были проведены (см. ⁴³, ⁴⁴), но если считать, что численные множители для ΔT в случае пленки и нити мало отличаются друг от друга, то выражение для d_{1c} следует умножить на $\gamma^{2/5} \approx 4-5$, а выражение для d_{2c} — на $\gamma^{1/3} \approx 3-4$. Однако, как было отмечено выше, теория Гинзбурга — Ландау применима лишь при $\Delta T \ll T_c$, а для оценки критических значений d_c рассматривается случай $\Delta T \sim T_c$. Поэтому оценки (7) и (8) являются весьма качественными и приближенными.

Как и следовало ожидать, наименее благоприятным с точки зрения флуктуаций является случай шарика, ограниченного во всех трех измерениях, а наиболее благоприятным — случай пленки, ограниченной только в одном.

Если принять, что понижение T_c , обнаруженное в очень тонких пленках ²⁰⁻²², связано с флуктуациями (см. выше), то в формуле для d_{2c} должен стоять множитель порядка 5, что вполне возможно, учитывая указанный выше ориентировочный характер оценки (8). При этом следует иметь в виду, что при $d \sim 50-100 \text{ \AA}$ T_c только начинает понижаться, а d_{2c} соответствует уже обращению T_c в нуль.

Заметим, что существует другой способ оценки критических размеров шарика. Очевидно, в системе с дискретными уровнями спаривание энергетически невыгодно, а следовательно, не будет осуществляться, если щель Δ ($\Delta \sim T_c$) будет порядка расстояния между уровнями. Для газа с нулевыми граничными условиями или условиями периодичности на границе расстояние между уровнями $\Delta \epsilon$ будет порядка: а) $p_F \Delta p / m$ — на поверхности Ферми и б) $(\Delta p)^2 / m$ — для нижних уровней, с $\Delta p \sim \hbar / d$. Из условия $\Delta \epsilon \sim T_c$ находим в случае а), который, казалось бы, и должен осуществляться, $d_{0c} \sim (\epsilon_F / T_c) / k_F$ и в случае б) $d_{0c} \sim (\epsilon_F / T_c)^{1/2} / k_F$. Такие неразумно высокие значения объясняются, по-видимому, тем, что модель газа с идеальными граничными условиями совершенно неприменима для реальных сверхпроводников малых размеров (см. 2).

Таким образом, в гранулированных соединениях металлов с неметаллическими веществами имеются некоторые дополнительные трудности для осуществления высокотемпературной сверхпроводимости по сравнению с аналогичными однородными системами. Однако эти трудности не являются совершенно неустраиваемыми, и ввиду этого поиски высокотемпературной сверхпроводимости в неоднородных системах представляются вполне оправданными, тем более что получение устойчивых соединений металлов с диэлектриками и органическими веществами в случае гранулированных систем является, по-видимому, более легкой задачей, чем в случае однородных систем.

В металлах с молекулярными включениями имеется еще одна возможность повышения T_c ⁴⁵, связанная с видоизменением фононного механизма: обмен виртуальными молекулярными фононами вместо обмена фононами решетке металла.

Так как частоты молекулярных фононов обычно несколько больше частот фононов в металле, можно ожидать некоторого повышения T_c из-за предэкспоненты в (4), если константа взаимодействия не будет заметно уменьшена из-за большей частоты фононов.

3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СВЕРХПРОВОДЯЩИХ СОЕДИНЕНИЙ МЕТАЛЛОВ С ОРГАНИЧЕСКИМИ ВЕЩЕСТВАМИ, ДИЭЛЕКТРИКАМИ, ПОЛУПРОВОДНИКАМИ И ПОЛУМЕТАЛЛАМИ

В настоящее время имеется уже довольно большое число экспериментальных работ, посвященных исследованию сверхпроводимости соединений металлов с неметаллическими веществами (диэлектриками, полупроводниками, органическими веществами, полуметаллами).

Мы не будем здесь обсуждать более ранние работы по тонким пленкам, которые представляют интерес главным образом с точки зрения квазидвумерной сверхпроводимости, поскольку целью нашего обзора являются трехмерные системы, и остановимся лишь на экспериментальных исследованиях с достаточно толстыми пленками (от многих сотен до нескольких тысяч ангстрем). Такие пленки в отсутствие магнитного поля эквивалентны массивным образцам.

Как известно, уже в первых экспериментах с пленками из чистых сверхпроводников (Zn, Al, Sn, In, Pb), образованными путем конденсации на холодную подложку (при температуре жидкого гелия), были получены более высокие (в 1,2—2,3 раза) критические температуры, чем для равновесной фазы массивных образцов⁴⁶.

Наибольший эффект — повышение T_c в 2,3 раза — был получен для Al и нулевой эффект — для Pb.

Заметим, что экспериментально наблюдаемая «неподатливость» РЬ (и Hg) к различным попыткам повысить их T_c (см. также ^{47, 48}) в рамках фононного механизма объясняется близостью эффективной константы взаимодействия $g_{эфф}$ для равновесной фазы чистых РЬ и Hg к максимально возможному значению — единице ^{37, 49}. Как известно, полученный ранее на основании соображений об устойчивости решетки верхний предел для константы взаимодействия, равный $1/2$, связан с тем, что фигурирующая в модели Фрëлиха константа g^0 не совпадает с реальной константой g . Расчеты на основе последовательной адиабатической теории возмущений приводят для фононной частоты (в случае акустического закона дисперсии) не к прежнему выражению $\omega = \omega_0 (1 - 2g)^{1/2}$, а к выражению $\omega = \omega_0 / (1 + 2g)^{1/2}$ (где ω_0 не зависит от g), и, таким образом, значение g , равное $1/2$, не является критическим ^{50а}. Предельное значение для g не определяется соображениями устойчивости решетки, а связано с перенормировкой скорости электронов на поверхности Ферми и энергетической щели, которая приводит и к перенормировке константы взаимодействия: $g_{эфф} = g / (1 + g)$; поэтому $\lim_{g \rightarrow \infty} g_{эфф} = 1$; это видно и из формулы (9) (см. ^{37, 49}).

Результаты, аналогичные результатам Букеля и Хильша ^{46а}, были получены впоследствии с другими пленками из чистых металлов Вi, Ga, РЬ, In, гранулированного Al ^{38, 51}. Обычно после отогрева (при комнатной температуре) T_c несколько понижалась, но оставалась выше T_c массивного образца. Это говорит о том, что при конденсации на холодную подложку (при температуре жидкого гелия или жидкого азота) образуется неравновесная модификация сверхпроводника со сравнительно небольшими размерами кристаллитов (после отогрева размеры кристаллитов увеличиваются) и, по-видимому, с другими параметрами фононного спектра. В работах ^{38, 51} при помощи туннельных экспериментов измерялся фононный спектр пленок. При этом в работах ^{38, 51а} оказалось, что средняя фононная частота $\langle \omega \rangle$ заметно ниже, чем в массивных образцах. В работе ^{51б} повышение T_c для Al (до 2—3 °K) не сопровождалось заметным понижением $\langle \omega \rangle$.

Согласно ³⁷ (см. также ^{50, 52}), в случае сильного электрон-фононного взаимодействия критическая температура (для фононного спектра, подобного спектру Nb) определяется выражением

$$T_c = \frac{\hbar \omega_D}{1,45} \exp \left[- \frac{1,04 (1 + \lambda)}{\lambda - \mu^* (1 + 0,62\lambda)} \right], \quad \lambda \equiv g_{\Phi}, \quad (9)$$

$$\mu \equiv g_K \quad (\text{см. (5)}), \quad \mu^* = \mu / [1 + \mu \ln (\epsilon_F / \hbar \omega_D)];$$

здесь μ — параметр, характеризующий величину кулоновского отталкивания, а константа взаимодействия λ обратно пропорциональна среднему квадрату фононной частоты $\langle \omega^2 \rangle$. Обычно увеличение λ в показателе экспоненты при уменьшении $\langle \omega \rangle$ более существенно, чем уменьшение ω_D в предэкспоненте. Поэтому согласно (9) уменьшение $\langle \omega \rangle$ должно приводить к повышению T_c . В работах ^{38, 51а} понижение $\langle \omega \rangle$, по-видимому, связано с образованием неравновесной фазы. Однако для окончательного решения вопроса о влиянии изменения фононного спектра на T_c желательно изменение его параметров другими методами, помимо туннельных экспериментов (см. ниже). Таким образом, повышение T_c может быть достигнуто и в пленках из чистых сверхпроводников.

В опытах ⁵³ измерялась T_c для пленок, полученных совместным испарением металлов (Al, Ga, Sn, In, Pb) и небольшого количества кислорода с конденсацией на холодную подложку. Кислород, по-видимому, лишь

способствовал аморфизации металла. При этом наибольший эффект был получен для Ga и Al и нулевой для Pb. После отогрева T_c понижалась, как и в предыдущих экспериментах.

Рассмотрим теперь опыты с соединениями металлов и неметаллических веществ. Большой интерес представляют работы по исследованию соединений металлов с органическими веществами^{54, 55}. В работе⁵⁴ изучались толстые пленки, полученные совместным испарением Al и ТЦХМ, осажденных на подложку при температуре 4 °К. Критическая температура при этом оказалась равной 5,24 °К (после отогрева при температуре 273 °К T_c понизилась на 30%). Остаточное сопротивление (после отогрева) линейно возрастало с концентрацией ТЦХМ. Значение T_c оказалось близким к T_c в опытах с Al + 10%Cu ($T_c \sim 5,5^\circ$) и в опытах с чередующимися слоями Al и других металлов или диэлектрика⁵⁶ ($T_c \sim 5,7^\circ$), но заметно больше, чем в первых опытах с чистым Al^{46a}, 2,7 °К. В работе⁵⁵ изучались пленки Al, Zn, In, полученные таким же образом совместным испарением этих металлов с антрахиноном. При этом для In $T_c = 4,6^\circ$ К при температуре подложки $T_s = 4,2^\circ$ К (для чистого In при той же T_s имеем $T_c \sim 3,8-4,2^\circ$); при увеличении T_s значение T_c понижалось (при $T_s = 150^\circ$ К $T_c = 3,84^\circ$). После отогрева при температуре 350 °К в первом случае $T_c = 4,15 - 4,3^\circ$ К, а во втором случае — 3,84 °К. Аналогичный, но слабее выраженный эффект наблюдался в случае Zn. В случае Al антрахинон не привел к увеличению T_c ($T_c \sim 3^\circ$ К). В работах^{54, 55} не удалось точно определить размеры зерен органики и ее окончательную концентрацию. В работе⁵⁴ содержание ТЦХМ оценивается как 3% всего объема. Отношение сопротивления пленок при температуре подложки и комнатной температуре $\rho_{T_s}/\rho_{300^\circ\text{K}} = 1,4$ при $T_s = 4,2^\circ$ К и $\rho_{T_s}/\rho_{300^\circ\text{K}} = 0,7$ при $T_s = 150^\circ$ К. Это говорит о неметаллическом (полупроводниковом) характере проводимости полученных при $T_s = 4,2^\circ$ К соединений и о близком к металлическому при $T_s = 150^\circ$ К.

Сходные результаты были получены в работе⁵⁷ с пленками из чередующихся слоев металла и органики.

Трудно сказать, связано ли обнаруженное повышение T_c с каким-либо новым механизмом сверхпроводимости или с изменением параметров фононного механизма при образовании новой фазы, в частности с изменением фононного спектра металла (см. выше). Фононный спектр в этих экспериментах не исследовался.

В работе⁵⁸ исследовались пленки соединений металлов (Zn, Al, In — 90% атомных) с полуметаллами (As, Sb, Bi — 10% атомных, в случае InSb было исследовано также соединение с 40% Sb, при этом T_c оказалась той же) и с полупроводниками (Ge, Si — 10% атомных).

Конденсация на подложке проводилась при $T_s = 4^\circ$ К. Были получены результаты, приведенные в табл. I. После отогрева InSb до 300 °К T_c оказалась равной $\sim 3,4^\circ$ К.

В работе⁵⁶ наблюдалось повышение T_c для пленок из чередующихся слоев Al и Cu, Al и Sn, а в работе⁵⁹ — для разупорядоченных пленок Sn с 10%-ным добавлением Cu. В обоих случаях фононный спектр не измерялся.

В работе⁶⁰ исследовались пленки из Pb, Sn и Bi с 10%-ным добавлением Cu или малого количества SiO₂ и также наблюдалось повышение T_c . При помощи туннельных измерений были получены фононные спектры пленок из Pb и Sn. При этом оказалось, что частота фононных пиков в случае Pb с 10%-ным содержанием Cu не изменяется по сравнению с чистым Pb, а в случае Sn с 10%-ным содержанием Cu — уменьшается.

Таблица I

	T_c чистого массивного металла, °К	T_c (°К) соединений:				
		As	Sb	Bi	Ge	Si
Zn	0,9°	—	< 3,3°	5—5,2°	—	—
Al	1,2°	—	5,2°	5,8°	6,45°	—
In	3,4°	4,8—5,5°	5,2°	5,9°	6,2°	6,05°

Фононный спектр для пленок из Pb и Sn после отогрева практически не менялся.

В работе ²⁹ наблюдались соединения Mo и La с SiO₂. При разных концентрациях SiO₂ (с температурой подложки 77 °К) в случае Mo наблюдался широкий максимум T_c , равный ~6,4 °К (для чистого Mo $T_c = 2$ °К) при 10—30%-ной объемной концентрации Si; в случае La T_c монотонно понижалась при увеличении концентрации SiO₂. В обоих случаях сопротивление при 300 °К растет при увеличении концентрации с SiO₂ — сначала медленно, потом начинает резко возрастать при c_{SiO_2} , соответствующей падению T_c . Дифракционная картина на электронах показала, что при малых c_{SiO_2} параметры решетки такие же, как для чистых массивных металлов. Размеры зерен, по электронографическим данным, ~30 Å (в пленках из чистого La — 100 Å, из чистого Mo — 200 Å). При увеличении c_{SiO_2} дифракционные кольца расширяются, что указывает на уменьшение размеров зерна. В качестве контроля исследовались пленки из соединений Mo и La с другими металлами. В случае Mo был выбран нормальный металл Y, в случае La был выбран Nb. В первом случае зависимость T_c от c_Y была подобна кривой для Mo — SiO₂. Во втором случае T_c также понижалась (при объемных 18% Nb $T_c = 3,3$ °К вместо 4,9 °К для чистого La). Поэтому авторы предполагают, что поведение Mo и La характерно для самих переходных металлов и не связано с природой партнеров в соединениях. Повышение T_c в случае Mo приписывается изменению размеров зерен и смягчению фононного спектра, однако он не измерялся. В работе ²⁹ отмечается также повышение T_c для систем W — SiO₂ и Be — SiO₂.

В работе ⁶¹ исследовались пленки, полученные совместным послойным испарением Mo и C и их конденсацией на подложку при температуре жидкого азота. T_c , как функция атомной концентрации углерода c_C , имеет широкий максимум (плато) при $0,2 \leq c_C \leq 0,5$; $T_{c\max} \approx 8$ °К при толщине пленки $d = 200$ Å. Для чистого Mo $\rho_{300^\circ\text{K}}/\rho_0 \approx 1,2$, для $0,2 \leq c_C \leq 0,5$ $\rho_{300^\circ\text{K}}/\rho_0 \approx 1$, для $c_C = 0,9$ $\rho_{300^\circ\text{K}}/\rho_0 \approx 0,6$. При напылении на пленку из Mo и C с $d = 60 - 100$ Å слоя углерода с $d_C = 5 - 10$ Å T_c , как функция d_C , проходит через максимум ($\delta T_c \sim 1^\circ$), затем через минимум и далее остается постоянной. Этот эффект исчезает при увеличении толщины пленки. Возможно, что он связан с фононами мембранных мод тонкого углеродного покрытия (см. стр. 84 и работу ⁶²).

В работе ⁶³ изучались пленки из Al и SiO₂ с подложкой при температуре жидкого азота. T_c , как функция c_{SiO_2} , имеет широкий максимум при $c_{SiO_2} = 0,2 - 0,3$; при $c_{SiO_2} = 0,4$ T_c обращается в нуль. Кривая для $\rho_{300^\circ\text{K}}$ имеет такой же вид, как в работе ²⁹. Из электронных микрограмм оцениваются размеры металлических гранул a : при $c_{SiO_2} = 0,1$

$a \sim 100 \text{ \AA}$, при $c_{\text{SiO}_2} = 0,4$ $a \sim 30 \text{ \AA}$. Предполагается, что резкое (нелинейное) возрастание $\rho_{300^\circ\text{K}}$ при достаточно больших c_{SiO_2} ($c_{\text{SiO}_2} \gg 0,4$) свидетельствует о структуре типа металлических гранул в матрице SiO_2 . Авторы приписывают обращение T_c в нуль возрастанию критических флуктуаций при малых a . Вероятность флуктуаций оценивается по обычной формуле $W \sim \exp(-\Delta F/T)$, где $\Delta F = F_n - F_s$, по виду малых размеров зерен предполагается, что главный вклад в ΔF вносит не объемный член, а свободная энергия джозефсоновских переходов между металлическими зернами, равная $\hbar I(T)/2e$, где максимальный джозефсоновский ток $I(T) = \pi \Delta(T)/2eR$ и сопротивление перехода $R = \rho_n/a$. Очевидно, $T_c = 0$, если $W \sim 1$, т. е. если $\Delta F \sim T_c$, откуда (6 соседних гранул) $\rho_{n,c} = 3\pi\hbar a/(2T_c e^2) \sim 2,6 \cdot 10^{-2} \text{ ом}\cdot\text{см}$ для 30 \AA , что согласуется с опытом (см. также ²⁹). В работе ^{43a} роль флуктуаций исследуется более подробно. Рассматривается общий случай гранулированного металла в непроводящей матрице: $F_s \approx F_n - (1/2) N(0) \Delta^2 a^3 - (\pi\hbar\Delta a/4e^2\rho_n)$. При малых a и малых ρ_n главную роль играет второе слагаемое. T_c обращается в нуль при условии $(1/2) N(0) \Delta^2 a^3 + \pi\hbar\Delta a/4e^2\rho_n \sim T_c \sim \Delta$. В работе ⁶³ главную роль играет второе слагаемое, а в статье ³⁰ — первое, ввиду больших значений $\rho_n \sim 10^2 \text{ ом}\cdot\text{см}$.

В работе ³⁰ исследовались пленки из Al и Al_2O_3 , Al и Ge. В случае Al — Al_2O_3 температура подложки комнатная, в случае Al — Ge 77°K . Была найдена зависимость T_c от остаточного сопротивления, которое изменялось при изменении концентрации Al_2O_3 и Ge. Максимум T_c соответствовал в обоих случаях 10 вес. % Al_2O_3 или Ge ($3,6^\circ\text{K}$ — для Ge и $2,5^\circ\text{K}$ — для Al_2O_3). В случае Al_2O_3 $\rho_{300^\circ\text{K}}/\rho_0 < 1$ (полупроводниковое поведение), $\rho_{0\text{max}} \sim 54 \text{ ом}\cdot\text{см}$ для 40 вес. % Al_2O_3 . В случае Ge $\rho_{300^\circ\text{K}}/\rho_0 > 1$ (металлическое поведение), $\rho_{0\text{max}} \sim 4 \cdot 10^{-3} \text{ ом}\cdot\text{см}$ для 20 вес. % Ge. Автор считает, что зависимость T_c от ρ_0 одинакова для Al — Al_2O_3 , Al — O_2 ⁵³ и Al — SiO_2 ^{64a} также при комнатной температуре подложки. Однако в последних двух случаях имеется лишь по одной точке, соответствующей максимальной T_c , и эти две точки ложатся на кривую для Al — Al_2O_3 . В случае Al — Ge кривая для T_c идет выше и имеет более острый максимум; T_c в этих трех случаях соответствует 10 вес. % диэлектрика, что противоречит ⁵⁸. Измерения фононного спектра не обнаружили заметного сдвига $\langle\omega\rangle$ ($\langle\omega\rangle$ немного меньше). Прямыми измерениями обнаружено 5,5%-ное уменьшение плотности по сравнению с чистым Al в случае Al + 10 вес. % Ge и Al + 10 вес. % Al_2O_3 . По размытию электронных дифракционных колец размер зерен оценивается в 50 \AA (Al + 10 вес. % Ge и Al + 10 вес. % Al_2O_3). При увеличении концентрации Al_2O_3 до 40% размытие увеличивается, что соответствует полной аморфизации. По дифракции электронов было обнаружено увеличение постоянной решетки, которое соответствует уменьшению плотности на 10,5%. Предполагается, что это уменьшение плотности, приводящее к уменьшению $\langle\omega\rangle$, объясняет увеличение T_c .

В опытах ^{64b} с пленками Al + 10–20% Ge был снят фононный спектр в туннельных экспериментах. При этом оказалось, что если для чистого массивного Al $\langle\omega^2\rangle = 868 \text{ мэв}^2$ ($T_c = 1,3^\circ\text{K}$), для гранулированного Al ^{51b} $\langle\omega^2\rangle = 702 \text{ мэв}^2$ ($T_c = 3,75^\circ$), то для Al + Ge при $T_s = 77^\circ\text{K}$ $\langle\omega^2\rangle = 1150 \text{ мэв}^2$ ($T_c = 5,5^\circ\text{K}$) и $\langle\omega^2\rangle = 1175 \text{ мэв}^2$ для Al + Ge после отогрева. Таким образом, хотя T_c увеличилась, средняя частота $\langle\omega\rangle$ возросла. Расчет по формуле (9) (с небольшими изменениями согласно ⁶⁵) дает для $N(0)\langle J^2\rangle$ с $\mu^* = 0,1$ ($\lambda = N(0)\langle J^2\rangle/M\langle\omega^2\rangle$) увеличение на 70% по сравнению с чистым Al.

Следует заметить, однако, что если исследование фононного спектра проводится при помощи туннельных измерений, то к таким заключениям надо относиться с осторожностью ⁶⁶. Действительно, фононный спектр при туннельных измерениях восстанавливается из уравнения Элиашберга для энергетической щели, зависящей от частоты, с точным учетом электрон-фононного взаимодействия. Но при этом в ядре этого уравнения учитывается лишь взаимодействие электронов через фононы и кулоновское отталкивание. Поэтому, если в действительности имеется еще дополнительное притяжение, связанное с новым механизмом, оно при $g_a < g_f$ может восприниматься лишь как кажущееся увеличение константы электрон-фононного взаимодействия и кажущееся уменьшение $\langle \omega^2 \rangle$. Повышение T_c при этом будет приписываться уменьшению $\langle \omega^2 \rangle$. Таким образом, чтобы решить вопрос о наличии нового механизма притяжения, необходимы контрольные измерения фононного спектра при помощи нейтронов.

В работе ²⁸ исследовались пленки из Al + Ge. При этом оказалось, что при $c_{Al} > 0,8$ $4 < T_c < 6,4$ °K, при $0,8 > c_{Al} > 0,4$ $6,3 < T_c < 6,6$ °K, при $0,4 > c_{Al} > 0,2$ $5,8 < T_c < 6,6$ °K, при $c_{Al} < 0,2$ $T_c = 0$. Авторы исследуют две гипотезы: 1) одна аморфная фаза, 2) зерна Al в матрице из Ge (при достаточной большой c_{Ge}). При $c_{Al} = 0,6-1$ $\rho_{300^\circ K} \sim 200$ мом·см, при $c_{Al} < 0,5$ $0,25 < \rho_{300^\circ K} < 1$ ом·см; $\rho_{4^\circ K} / \rho_{300^\circ K} > 1$. Расчет в предположении одинаковых радиусов гранул Al и расстояний между ними приводит к выводу, что при $c_{Al} < 0,74$ гранулы Al не будут соприкасаться. Сопротивление гранулированной системы складывается из сопротивления гранул ρ_s и барьеров между ними ρ_j (туннельное сопротивление), $\rho_n = \rho_j + \rho_s$. При малых c_{Al} $\rho_n \sim \rho_j$, при больших c_{Al} $\rho_n \sim \rho_s$. Поведение ρ_n при $c_{Al} < 0,6$, по мнению авторов, подтверждает вторую гипотезу. Предполагая, что T_c обращается в нуль из-за критических флуктуаций, можно из работы ⁶³ для случая малых a найти $a_c = 30$ Å. Отсюда можно найти j_c , которое согласуется с экспериментальными значениями. Авторы предполагают, что повышение T_c связано с поляризационными эффектами матрицы Ge ³⁴, как и в ⁵⁵.

В опытах ⁶⁷ исследовались пленки, полученные совместным испарением и конденсацией на холодной подложке бериллия с органическим диэлектриком — цинковым этиопорфирином и Zn с цинковым этиопорфирином. В первом случае была получена $T_c \approx 10-11$ °K (независимо от толщины пленки), во втором случае $1,4$ °K (для чистого Ge максимальная $T_c = 8,2$ °K для пленок толщиной 60 Å ²²). При отогреве T_c не понижалась до нуля. Там же для пленок из Ga и KCl была получена $T_c \approx 9$ °K.

Большой интерес представляет исследованная в работе ⁶⁸ и впоследствии в ²⁷ сверхпроводимость соединений с Ge благородных металлов (Cu, Ag, Au), которые, как известно, в чистом виде являются несверхпроводящими. Впервые сверхпроводимость пленок Au-Ge ($c_{Ge} \sim 0,3-0,66$) была обнаружена в работе ⁶⁹, но с более низкой $T_c \approx 1,63$ °K.

В работе ⁶⁸ для Au-Ge максимальная $T_c = 2,7$ °K, для Ag-Ge — $1,5$ °K, для Cu-Ge — $1,9$ °K; в работе ²⁷ для Au-Ge — $3,6$ °K, для Ag-Ge — $1,2$ °K, для Cu-Ge — $3,3$ °K. Несколько более высокие T_c в статье ²⁷ объясняются более низкой температурой подложки ($4,2^\circ$); в первом случае испарение проводилось лазером на подложку при температуре жидких азота и гелия. После отогрева до комнатной температуры T_c понижалась на $0,5-1^\circ$ ⁶⁸, а в работе ²⁷ для Cu — даже до нуля. В обеих работах была найдена зависимость T_c от концентрации Ge. T_c имеет довольно широкий максимум, например, в работе ²⁷ — для 60% Cu и 60% Au, а в ⁶⁸ — для 50% Cu, Ag и Au. На основании туннельных измерений и независимости сопро-

тивления от силы тока в статье ²⁷ делается вывод о том, что пленки представляют однородную аморфную фазу. Предполагается, что не очень большие количества Au, Ag, Cu превращают Ge в металлическую сверхпроводящую фазу, а большие количества дают $T_c = 0$, как для чистых благородных металлов.

В работе ²⁷ исследовались стопки из чередующихся десяти пленок Cu и десяти пленок Ge толщиной 10—20 Å; T_c для таких сэндвичей оказалась равной нулю. Напыление медной пленки толщиной 20—160 Å на пленку Cu-Ge дает обычный эффект близости.

Фононный спектр в обоих экспериментах не измерялся. Пока трудно сказать, связано ли появление сверхпроводимости в системах Cu-Ge, Ag-Ge, Au-Ge целиком с фононным механизмом либо здесь играет некоторую роль электронный механизм сверхпроводимости.

Заметим, что исчезновение сверхпроводимости при достаточно большой концентрации неметаллического компонента обычно объясняется в рамках гранулированной модели нарастанием критических флуктуаций при малых размерах металлической гранулы ^{436, 63}. Однако при увеличении концентрации даже в случае гранулированной структуры размер гранулы мог бы и не уменьшаться, а могло бы лишь увеличиваться расстояние между гранулами. Обращение T_c в нуль может объясняться, как и в работе ²⁷, в рамках модели негранулированной однородной фазы тем, что при большой концентрации неметалла пленка теряет металлические свойства. Было бы интересно измерить аномалию теплоемкости и восприимчивости при таких концентрациях неметаллического компонента, при которых T_c по сопротивлению приближается к нулю (см. ниже).

Большой интерес представляет исследование сверхпроводимости слоистых кристаллов, состоящих из чередующихся металлических слоев (TaS_2 , NbS_2 , $PdTe_2$) и слоев органики (пиридина и других органических веществ) ^{70, 71}. Такие кристаллы получают при помощи вклинивания (интеркалирования) органики в слоистые кристаллы TaS_2 , NbS_2 , $PdTe_2$, в которых связи между слоями очень малы (слоистый кристалл $NbSe_2$ исследовался ранее в работе ⁷²). В случае пиридина для NbS_2 была получена $T_c = 4-6$ °K, для $PdTe_2$ — температура 1,45—1,65 °K. Особенно подробно были исследованы кристаллы с TaS_2 (для чистого TaS_2 $T_c = 0,8^\circ$) с числом слоев $\sim 10^6$. Толщина металлического слоя TaS_2 равна 6 Å. Чтобы выяснить влияние толщины слоя органики, использовались разные органические вещества. При этом были получены следующие результаты (табл. II; δ — толщина слоя органики).

Таблица II

Кристалл	δ , Å	$T_{\Delta C}$, °K
$(TaS_2)_1$ (2,6-диметилпиридин) _{1/5}	3,55	2,8
$(TaS_2)_1$ (пиридин) _{1/2}	5,8 и 6	3,7
$(TaS_2)_1$ (3-этилпиридин) _{0,29}	5,3	3,2
$(TaS_2)_1$ (анилин) _{0,75}	12,1	3,06
$(TaS_2)_1$ (октадециламин) _{0,58}	29 и 45	3,05

Попытки обнаружить переход по обращению сопротивления в нуль и обнаружить эффект Мейсснера оказались неудачными. $T_{\Delta C}$ — темпе-

ратура, при которой теплоемкость после аномалии (размазанный скачок) падает до прежней кривой. Переход регистрировался также по поведению магнитной восприимчивости χ в слабом переменном поле ($\omega \sim 18$ гу) в присутствии сильного постоянного поля ($10^2 - 3 \cdot 10^3$ гу). При этом в более сильном постоянном поле T_χ несколько меньше. T_χ несколько отличается от $T_{\Delta C}$ (при $\delta = 5,3 \text{ \AA}$ — на 1°). Величина скачка $\Delta C/C_n \sim 0,65 - 0,8$, в отличие от 1,43 согласно теории БКШ; скачок сильно размазан и представляет собой просто аномалию теплоемкости.

В работе ⁷¹ обнаружено, что магнитная восприимчивость χ_\perp в направлении, перпендикулярном плоскости слоев (в отличие от χ_\parallel), остается меньше парамагнитной восприимчивости в нормальном состоянии до $40 - 50^\circ \text{K}$. Таким образом, и по теплоемкости, и по восприимчивости переход сильно размазан, что, очевидно, связано с большой величиной флуктуаций из-за малой толщины металлического слоя. В работе ⁴¹ теоретически был найден размазанный скачок теплоемкости подобной формы для сверхпроводников малых размеров. Было бы интересно измерить непосредственно сопротивление. Возможно, что оно отлично от нуля, даже при нулевой температуре (см. гл. 2). Свойства кристаллов сильно анизотропны; например, в случае пиридина $H_{c2\parallel}/H_{c2\perp} > 80$ и $\rho_\perp/\rho_\parallel \sim 10^4$ (измерения сопротивления очень трудны); по-видимому, для $\delta \sim 3,55 \text{ \AA}$ ρ_\perp и ρ_\parallel еще одного порядка. Таким образом, можно считать, что туннельная проводимость еще отлична от нуля в малом слое органики, а затем практически падает до нуля, т. е. эффективная толщина металлического слоя несколько больше 6 \AA , порядка 10 \AA . После того, как ρ_\parallel становится значительно меньше ρ_\perp , дальнейшее увеличение толщины органического слоя не меняет свойств кристалла, что вполне понятно. Так же как в случае металлических гранул, увеличение диэлектрических прослоек между ними после того, как связь между гранулами перестает существовать, не играет роли (а металлические слои эквивалентны плоским гранулам). Естественно поэтому, что T_c слабо зависит от δ . Таким образом, если сопротивление равно нулю, мы имеем дело с квазидвумерной сверхпроводимостью. Авторы считают, что сверхпроводимость — свойство массивного металла, так как существенную роль играет проводимость в перпендикулярном направлении (см. также ²⁵), а энтропия имеет двумерный характер, так как форма скачка теплоемкости не зависит от δ . По-видимому, повышение T_c связано с увеличением плотности состояний при внедрении органики — из-за перехода части электронов из органического вещества в металл.

Было бы интересно, если бы это было возможно, увеличить толщину не слоя органики, а металлического слоя. При этом должно было бы наблюдаться уменьшение флуктуаций и сужение области перехода (ширины скачка теплоемкости и ширины аномалии χ). Пока трудно сказать, имеется ли противоречие между данными о падении T_c в тонких пленках (при $60 - 100 \text{ \AA}$) и свойствами кристаллов TaS_2 с органикой, поскольку в последнем случае зависимость сопротивления от T не измерялась.

В работе ⁷³ исследовались кристаллы с чередующимися слоями MoS и Na или K и M_xMoS_2 ($0 < x < 0,5$). Для чистого MoS_2 $T_c = 0$. В случае интеркалирования натрием $T_c \approx 1,3^\circ \text{K}$, в случае интеркалирования калием $T_c \approx 4,5^\circ \text{K}$. Предполагается, что Na и K отдают небольшую долю своих электронов в незаполненные d -зоны MoS_2 .

В работе ⁷⁴ исследовались тонкие пленки NbSe_2 . При уменьшении их толщины d от 40 до $13 - 15 \text{ \AA}$ T_c понижалась от 7 до $\sim 4,2^\circ \text{K}$, что позволяет предсказать для пленки из одного элементарного слоя ($d = 6,3 \text{ \AA}$)

$T_c = 3,8^\circ$. При этом, однако, видимая ширина перехода, по оценкам автора, увеличилась мало — от 0,2 до 0,3°, в отличие от результатов работы ⁷¹. По-видимому, понижение T_c связано все же с возрастанием флуктуаций согласно формулам (6) и (8).

При анализе рассмотренных выше экспериментов с сверхпроводящими соединениями металлов и неметаллических веществ возникает вопрос о том, связано ли наблюдаемое на опыте повышение критической температуры с каким-либо новым механизмом сверхпроводимости, помимо фононного (и, может быть, магнетонного), или это повышение вполне объяснимо в рамках фононного механизма.

Поскольку полученные до сих пор значения T_c невелики, естественно предполагать, что мы имеем дело лишь с изменением параметров фононного механизма. При этом чаще всего предполагается, что соединения металлов с диэлектриками, полупроводниками и органикой имеют гранулированную структуру и повышение T_c вызвано понижением средней фононной частоты $\langle \omega \rangle$, в частности, из-за возникновения поверхностных, так называемых *мембранных*, мод колебаний согласно ⁶². Действительно, при гранулированной структуре, по-видимому, объемные свойства металла (в грануле) должны остаться неизменными и лишь поверхностные свойства, связанные с наличием границы раздела между металлической и неметаллической компонентами, могут измениться. Но тогда при достаточно больших размерах металлических гранул ($a \sim 100 \text{ \AA}$), при которых, согласно ^{28, 436, 63}, и наблюдаются максимальные значения T_c (при меньших размерах зерна, $\sim 50 - 30 \text{ \AA}$, T_c падает до нуля из-за критических флуктуаций), поверхностные эффекты и для фононных степеней свободы должны быть еще очень малы по сравнению с объемными ($\sim (k_F a)^{-1} \ll 1$) и вряд ли могут объяснить даже абсолютно не очень большое, наблюдаемое на опыте, повышение T_c . В особенности эти соображения в пользу однородной, а не гранулированной структуры относятся к соединениям благородных металлов с германием ^{27, 68, 69}, поскольку чистые благородные металлы являются несверхпроводящими и, следовательно, сверхпроводимость их соединений с Ge должна была бы в случае гранулированной структуры полностью определяться поверхностными фононными модами (или поверхностными поляризационными эффектами при электронно-экситонном механизме; см. выше гл. 2).

На основании имеющихся в настоящее время экспериментальных данных пока трудно сказать, играет ли какую-нибудь роль в рассмотренных выше экспериментах электронный механизм наряду с фононным. Хотя абсолютные значения T_c в этих опытах еще невелики, относительное повышение T_c не так уж мало. Например, если в опытах с конденсацией чистого Al на холодную подложку ^{46a} наблюдалось повышение T_c с 1,2 до 2,7 °K, то для соединений Al и Ge T_c уже равнялась 6,6 °K ²⁸. Если же $g_s < \tilde{g}_k$, то нельзя ожидать больших абсолютных значений T_c , так как в этом случае электронный механизм играет лишь второстепенную роль наряду с фононным. Осуществить же условие $g_s > \tilde{g}_k$, при котором электронный механизм будет играть главную роль, по-видимому, очень трудно. С этой точки зрения нельзя считать совершенно исключенным, что в соединении $Nb_3Al_{0,8}Ge_{0,2}$, которое обладает в настоящее время максимальной критической температурой (20,7—21 °K), благодаря наличию Ge имеется небольшая примесь электронного механизма.

Мы уже видели, что наряду с такими случаями, когда повышение T_c сопровождается понижением фононной частоты $\langle \omega \rangle$ — по туннельным измерениям, — имеется и случай с повышением $\langle \omega \rangle$ ^{64b}, который труднее

объяснить в рамках фононного механизма. Для выяснения этого вопроса целесообразно было бы проводить измерения фононного спектра при помощи нейтронов (см. выше).

Для выяснения роли нефононных механизмов было бы целесообразно проводить также измерения изотопического эффекта для тех соединений металлов с неметаллами, которые дают повышение T_c , поскольку при электронном механизме изотопический эффект должен равняться нулю (см. ¹²⁶, в, ⁷⁵). Однако измерение изотопического эффекта для сплавов и соединений представляет весьма трудную экспериментальную задачу.

4. СИСТЕМЫ С ДВУМЯ (ИЛИ БОЛЕЕ) ГРУППАМИ КОЛЛЕКТИВИЗИРОВАННЫХ ЭЛЕКТРОНОВ

Примером такой системы является чистый металл переходной группы или упорядоченный металлический сплав с перекрывающимися незаполненными зонами (например, s - и d -зоны).

В работе ¹²⁶, в было найдено эффективное взаимодействие (вершинная часть Γ) для s - и d -электронов с учетом взаимодействия между этими двумя группами электронов при условии $\mathbf{q} \ll \mathbf{k}_F$ ($\hbar\mathbf{q}$ — передаваемый импульс). В случае узкой d -зоны и широкой s -зоны, если пользоваться приближением сильной связи для ψ -функций d -электронов, выражения для Γ имеют простой вид:

$$\left. \begin{aligned} \Gamma_{p_{s1}p_{s2}; p_{s3}p_{s4}} &\equiv \Gamma_{ss; ss} = (V_{ss; ss} + \Pi_{dd}R_{sd})/S, \\ \Gamma_{dd; dd} &= (V_{dd; dd} + \Pi_{ss}R_{sd})/S, \\ R_{sd} &= V_{sd; sd} - V_{ss; ss}V_{dd; dd}, \quad S = 1 - V_{ss; ss}\Pi_{ss} - V_{dd; dd}\Pi_{dd} - \\ &\quad - \Pi_{ss}\Pi_{dd}R_{sd}, \quad \Gamma_{sd; sd} = V_{sd; sd}/S; \end{aligned} \right\} (10)$$

здесь V — матричные элементы:

$$V_{ss; ss} = 4\pi e^2/q^2, \quad V_{dd; dd} \approx (4\pi e^2/q^2) [1 - (\alpha_d q^2/k_d^2) + (\beta_d q^4/k_d^4)],$$

$$V_{sd; sd} \approx (4\pi e^2/q^2) (1 - \alpha_{sd} q^2 r_0^2), \quad \hbar\mathbf{q} = \mathbf{p}_3 - \mathbf{p}_1,$$

$\hbar\omega = \varepsilon_3 - \varepsilon_1$, $p_d \equiv \hbar k_d$ и $p_s \equiv \hbar k_s$ — фермиевские импульсы для d - и s -электронов; r_0 — радиус d -орбиты в изолированном атоме; в случае узкой d -зоны $k_d r_0 \ll 1$ и соответствующими членами можно пренебречь. Π_{ss} , Π_{dd} — поляризационные операторы. Если $\varepsilon_d \approx p^2/2m_d$, то

$$\begin{aligned} \Pi_{dd}(q, \omega) &\approx -\frac{p_d m_d}{\pi^2 \hbar^3} \left[1 - \frac{\omega m_d}{2q p_d} \ln \left| \frac{\omega + (q p_d / m_d)}{\omega - (q p_d / m_d)} \right| + \right. \\ &\quad \left. + \frac{i\pi |\omega| m_d}{2q p_d} \theta \left(\frac{q p_d}{m_d} - |\omega| \right) \right], \quad \theta(x) = \begin{cases} 1, & x > 0, \\ 0, & x < 0. \end{cases} \end{aligned} \quad (11)$$

Такой же вид имеет Π_{ss} — с заменой p_d , m_d на p_s , m_s . В статическом пределе, когда запаздыванием взаимодействия можно пренебречь (т. е. положить $\omega/q = 0$, $q \rightarrow 0$),

$$\begin{aligned} \Gamma_{ss; ss}^h &= \frac{4\pi e^2}{(\kappa^2 + q^2)} \left(1 - \frac{\delta}{\delta - \gamma^2} \right), \quad \gamma = \frac{4\alpha_d m_d}{\pi m k_d r_B} - 1, \\ \delta &= \frac{16\beta_d m_d^2}{\pi^2 k_d^2 r_B^2 m^2}, \quad r_B = \frac{\hbar^2}{m e^2}, \quad r_d = \frac{m}{m_d} r_B, \quad r_s = \frac{m}{m_s} r_B, \\ \kappa^2 &= \frac{4k_d m_d}{\pi r_B m} \left(\gamma - \frac{k_s m_s}{k_d m_d} \gamma^2 \right) \frac{1}{\delta - \gamma^2}. \end{aligned}$$

Мы видим, что первое слагаемое соответствует обычному экранированному кулоновскому отталкиванию, а второе при $\delta/(\delta - \gamma^2) > 0$ — притяжению с таким же радиусом экранирования κ^{-1} . При $\delta > \gamma^2$ притяжение перевешивает отталкивание. Чтобы потенциал взаимодействия имел экспоненциально убывающую, а не осциллирующую зависимость от r , необходимо также выполнение условия $\gamma - (k_s m_s \gamma^2 / k_d m_d) > 0$, т. е. $\gamma > 0$, $\alpha_d > 0$ (см. ⁷⁵).

В приближении большой плотности ($r_s, r_d \gg n^{-1/3}$) существенную роль играет лишь случай $q \ll p_F$ и выражения (10) можно считать точными. Для обычных плотностей металлов $r_B \sim n^{-1/3}$ эти выражения сохраняют качественную применимость. Как известно, для случая промежуточной плотности количественное рассмотрение кулоновского взаимодействия в настоящее время невозможно.

В работе ⁷⁵ было показано, что в приближении сильной связи для ψ -функций d -электронов $\alpha_d > 0$ при определенных условиях для r_0 и было найдено значение α_d для простой кубической решетки. Из расчетов ⁷⁵ легко установить, что обычно $\beta_d > 0$ и, следовательно, $\delta > 0$. Однако условие $\delta > \gamma^2$ может быть выполнено лишь при специальных соотношениях между постоянной решетки d , радиусом d -орбиты r_0 и фермиевским импульсом p_d .

$\Gamma_{ss;ss}$ обращается в бесконечность при частотах ω , соответствующих частотам коллективных колебаний электронов.

Полагая $S = 0$, находим частоты двух ветвей акустических плазменных колебаний ³³:

$$\omega_1^2 = v_1^2 k^2, \\ v_1^2 \approx p_d^3 \left[1 - \frac{4\alpha_d p_s m_s}{\pi p_d k d r_E m} \right] (3p_s m_s m_d)^{-1}, \quad (12)$$

и обычных плазменных лэнгмюровских колебаний:

$$\omega_2^2 = \omega_0^2 + v_2^2 k^2, \\ \omega_0^2 = \frac{4e^2}{3\pi} \left(\frac{k_s^3}{m_s} + \frac{k_d^3}{m_d} \right), \\ v_2^2 = \frac{4e^2 \hbar^2}{5\pi \omega_0^3} \left(\frac{k_s^5}{m_s^3} + \frac{k_d^5}{m_d^3} \right) + \frac{4p_s^3 p_d e^2 \alpha_d}{3\pi m_s m_d [(p_s^3/m_s) + (p_d^3/m_d)] \hbar}.$$

Такие акустические плазменные колебания уже ранее были рассмотрены в случае полупроводника с электронной и дырочной зонами ⁷⁶. Косвенные свидетельства в пользу существования акустических плазмов — на основании экспериментальных данных о теплоемкости, магнитной восприимчивости и других свойствах некоторых переходных металлов — приводятся в работе ⁷⁷ (где рассматривается лишь случай малых значений скорости v_1).

Нетрудно видеть, что при $\delta > \gamma^2$ взаимодействие, как функция ω , сохраняет характер притяжения от $\omega = 0$ до $\omega \sim v_1 k_{\max}$. Поэтому для T_c получаем формулу (1) с $\Delta E = v_1 p_{\max}$. Если пренебрегать спариванием в d -зоне, соответствующая функция с учетом притяжения через фононы имеет вид (4).

Если $\delta < \gamma^2$, $\alpha_d < 0$, то спаривание все же возможно, так как при $0 < \omega^2 < \omega_1^2$ и $\omega^2 > \omega_4^2$ $\Gamma_{ss;ss}$ имеет характер отталкивания, но при $\omega_4^2 < \omega^2 < \omega_1^2$ оно является притяжением ³³, где

$$\omega_4^2 = -4\alpha_d e^2 p_d k^2 / 3\pi m_d \hbar > 0 \text{ при } \alpha_d < 0.$$

Этот случай менее благоприятен для спаривания, так как константа g_0 в (5) будет логарифмически ослаблена³³.

В работе^{126, в} был исследован случай $\delta > \gamma^2$, $\alpha_d > 0$, когда можно ограничиться статическим выражением Γ^h и не вводить явно коллективных колебаний (акустических плазмонов), подобно тому как в случае фононного механизма в модели Бардина фононы в явном виде не вводятся (и только интегралы по энергии обрезаются на дебаевской частоте). Таким образом, роль экситонов, передающих притяжение, в случае металла с перекрывающимися зонами играют плазмоны. Спаривание и притягательное взаимодействие между электронами, благодаря обмену плазмонами, было рассмотрено в работе⁷⁸ и для вырожденного полупроводника с электронной и дырочной зонами в работе⁷⁹. Качественные соображения о возникновении дополнительного притяжения между s -электронами благодаря их взаимодействию с d -электронами, которое может привести к отрицательным значениям диэлектрической проницаемости $\epsilon(q, \omega)$ при больших ω и ввиду этого к некоторому повышению T_c при обычном фононном механизме, приводились в ранней работе⁸⁰.

Так же как и в случае системы с локализованными электронами, из (10) видно, что при замене $\mathbf{q} = \mathbf{p}_3 - \mathbf{p}_1$ на $\mathbf{p}_4 - \mathbf{p}_1 = \mathbf{p}_4 - \mathbf{p}_3 + \mathbf{q}$, т. е. при переходе от обычного взаимодействия к обменному, мы получаем для Γ величину в q^2/k_F^2 раз меньшую. Поэтому при малых q (а такой случай вносит большой вклад в Γ) при произвольных плотностях и во всех случаях при больших плотностях ($n^{1/3}r_B > 1$) обменными графиками (а также всеми другими, кроме цепочечных) можно пренебречь.

Существенную роль играет, как было показано выше, ширина экситонной зоны ΔE_{ex} . Из (12) видно, что при $p_d \sim p_s$

$$\Delta E_{ex} = v_1 p_{max} \approx (m_s/m_d)^{1/2} p_s^2/2m_s = (m_s/m_d)^{1/2} \epsilon_{FS}.$$

Таким образом, в случае узкой d -зоны и широкой s -зоны ($p_d \sim p_s$, $m_s \gg m_d$) ширина экситонной зоны значительно меньше фермиевской энергии для s -зоны.

Легко вычисляется и затухание для акустической плазменной ветви; для этого при отыскании ω , при которой S обращается в нуль, надо учесть мнимые части в выражениях для Π_{ss} , Π_{dd} . При этом (по оценке В. М. Галицкого)

$$\text{Im } \omega_1/\text{Re } \omega_1 \approx (m_s/m_d)^{1/2} \ll 1 \text{ (при } p_s \sim p_d).$$

Аналогичные выражения для $\text{Im } \omega_{ac}$ в случае полупроводника с электронной и дырочной зонами были получены в работе^{76б}. Таким образом, в рассматриваемой модели затухание экситонов мало.

Для того чтобы стало возможно сверхпроводящее спаривание в системе с перекрывающимися зонами, требуется выполнение всех указанных выше условий: ΔE_{ex} должно быть достаточно малым, $\tilde{g}_R < g_s$.

В случае больших значений g_s фононная частота и, следовательно, устойчивость решетки, по-видимому, понижаются, как и в случае больших значений g_F при фононном механизме (см. стр. 77). Однако нет никаких оснований полагать, что это понижение устойчивости для трехмерных однородных систем как в случае металла с перекрывающимися зонами, так и в случае соединений металлов с неметаллическими компонентами (см. гл. 2) является более существенным, чем для квазидвумерных

и квазиодномерных систем (трудности получения однородных соединений металлов с неметаллами не связаны с большим значением g_0).

Как известно, к настоящему времени было исследовано большое количество сверхпроводящих сплавов и до сих пор не был найден сплав с высокой T_c . Это соображение обычно рассматривается как чисто эмпирический довод не в пользу трехмерных систем с двумя коллективизированными группами электронов. Однако при исследовании различных металлических сплавов до сих пор не было выполнено одно необходимое условие. Такие сплавы должны быть обязательно упорядоченными и с малой концентрацией случайных примесей. Действительно, как видно из (10), чтобы существовало второе слагаемое, отвечающее притяжению, необходимо, чтобы вблизи поверхности Ферми существовали две группы электронов с ψ -функциями разного вида. Как известно, рассеяние электронов на случайных примесях (в отличие от рассеяния на фононах) перепутывает ψ -функции электронов разных зон и возникает единая ψ -функция для всех зон⁸¹. В работе⁸¹ было показано, что если $l \ll \xi_0$, то вместо разных щелей для каждой зоны возникает общая щель. Для того чтобы ψ -функции оставались различными, условие $l \gg \xi_0$, по-видимому, слишком жесткое. Пока трудно указать точные условия для длины l , но очевидно, что l должна быть достаточно большой^{33, 75, 81}. Таким образом, очищение от случайных примесей, которое не проводилось в прежних экспериментах, является необходимым условием для возникновения притяжения. Это условие не так легко выполнимо.

Помимо упорядоченных металлических сплавов с перекрывающимися зонами, очевидно, могут быть использованы многодолинные полупроводники с достаточно большим количеством носителей (вырожденные) и полуметаллы³¹, вырожденные электронно-дырочные полупроводники^{31, 79, 82} и полупроводящие пленки при наличии размерного квантования⁸².

В первом случае очищение от примесей также необходимо, а во втором и третьем случаях примеси не опасны, так как энергетическая щель между валентной зоной и зоной проводимости препятствует перепутыванию ψ -функций разных зон.

В случае полупроводников и полуметаллов наряду со спариванием электрона с электроном возможно также спаривание электрона с дыркой (при этом кулоновские силы являются силами притяжения). Такое спаривание возможно, если поверхности Ферми для электронов и дырок имеют одинаковую форму.

Спаривание электрона и дырки, приводящее к ряду интересных эффектов, было рассмотрено в работе⁸³ (см. также⁸⁴). В этом случае должно быть также учтено спаривание электрона с электроном³¹. Одновременное рассмотрение двух типов спаривания (по каналу частица — дырка и по каналу частица — частица) было проведено в работе⁸⁵. При этом в некоторых специальных случаях можно получить заметно большие критические температуры, чем при отсутствии перехода диэлектрик — металл⁸⁶. Очевидно, что в обычном случае металла с двумя незаполненными зонами, а не в случае одной, почти заполненной, и второй, почти незаполненной (полупроводник, полуметалл), зон существенно лишь спаривание электрона с электроном, а электронно-дырочным спариванием можно пренебречь.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. В. Л. Гинзбург, УФН 95, 91 (1968); *Contemp. Phys.* 9, 355 (1968).
2. В. Л. Гинзбург, УФН 101, 185 (1970).
3. W. A. Little, *Phys. Rev.* A134, 1416 (1964).
4. W. A. Little, *Proc. of the Intern. Symposium on the Physical and Chemical Problems of Organic Superconductors*, Honolulu, 1969.
5. Дж. Бардин, Дж. Шриффер, *Новое в изучении сверхпроводимости*, М., Физматгиз, 1962.
6. Ю. А. Бычков, Л. П. Горьков, И. Е. Дзялошинский, ЖЭТФ 50, 738 (1968).
7. В. Л. Гинзбург, ЖЭТФ 47, 2318 (1964); *Phys. Lett.* 13, 101 (1964).
8. L. Cooreg, *Phys. Rev. Lett.* 6, 689 (1961).
9. Д. А. Киржниц, Е. Г. Максимов, *Письма ЖЭТФ* 2, 442 (1965); ФММ 22, 520 (1966).
10. а) Г. Ф. Жарков, Ю. А. Успенский, ЖЭТФ 61, 2123 (1971); б) И. Г. Науменко, В. И. Петин, *Письма ЖЭТФ* 15, 464 (1972); в) В. Л. Гинзбург, *ibid* 13, 572 (1971).
11. В. Л. Гинзбург, Д. А. Киржниц, ЖЭТФ 46, 397 (1964).
12. Б. Т. Гейликман, а) ЖЭТФ 48, 1194 (1965); б) УФН 88, 327 (1966); ФТТ 8, 2536 (1966); в) Труды X Международной конференции по физике низких температур (сентябрь 1966 г.), т. IIA, М., Изд. ВИНТИ, 1967.
13. R. A. Ferrell, *Phys. Rev. Lett.* 13, 330 (1964); T. M. Rice, *Phys. Rev.* A140, 1189 (1965).
14. P. C. Hohenberg, *ibid.* 158, 383 (1967).
15. В. Л. Березинский, ЖЭТФ 59, 907 (1970); 61, 1144 (1971).
16. И. Е. Дзялошинский, Е. И. Кац, ЖЭТФ 55, 338, 2373 (1968).
17. W. A. Little, *Phys. Rev.* 156, 396 (1967).
18. J. S. Langer, V. Ambegaokar, *ibid.* 164, 498.
19. В. З. Кресин, Б. А. Тавгер, ЖЭТФ 50, 1689 (1966).
20. M. Strongin, O. F. Kammerer, *J. Appl. Phys.* 39, 2509 (1968).
21. D. G. Naugle, R. E. Glover, *Phys. Lett.* A28, 611 (1969).
22. Н. Е. Алексеевский, В. И. Цebro, *Письма ЖЭТФ* 10, 181 (1969).
23. П. Хоэнберг, УФН 102, 239 (1970).
24. J. S. Langer, *Phys. Rev.* 167, 183 (1968).
25. Л. Н. Булаевский, Ю. А. Кухаренко, ЖЭТФ 60, 1518 (1971).
26. С. В. Ворсовский, М. С. Свирский, ЖЭТФ 47, 1354 (1964).
27. B. Strizker, H. Wühl, *Zs. Phys.* 243, 361 (1971).
28. A. Fontaine, F. Meunier, *Orsay Preprint*, 1971.
29. J. J. Hanak, J. I. Gittleman, J. P. Pellicane, S. Vozowski, *Phys. Lett.* A30, 201 (1969).
30. J. J. Hauser, *Phys. Rev.* B3, 1611 (1971).
31. Б. Т. Гейликман, В. З. Кресин, ФТП 2, 764 (1968).
32. Б. Т. Гейликман. Труды 5-го (советско-французского) Бакурианского коллоквиума по сверхтекучести и сверхпроводимости (февраль 1968 г.), т. II, Тбилиси, 1969.
33. Б. Т. Гейликман, ФТТ 12, 1881 (1970); *Phys. Stat. Sol.* 41, 419 (1970).
34. J. P. Hurgault, *J. Phys. Chem. Sol.* 29, 1765 (1968).
35. Б. Т. Гейликман, Р. О. Зайцев, В. З. Кресин, ФТТ 9, 821 (1967).
36. M. L. Cohen, P. W. Anderson, *Cambridge Univ. Preprint*, 1971.
37. W. McMillan, *Phys. Rev.* 167, 331 (1968).
38. T. T. Chen, J. T. Chen, J. D. Leslie, H. J. T. Smith, *Phys. Rev. Lett.* 22, 526 (1969).
39. В. Л. Гинзбург, Д. А. Киржниц, *Препринт ФИАН СССР № 17*, Москва, 1972.
40. D. Allender, J. Bruy, J. Vardeen. *University of Illinois Preprint*, 1972.
41. В. В. Шмидт, *Письма ЖЭТФ* 3, 141 (1966), см. ^{12в}, т. IIB.
42. R. A. Ferrell, *J. Low Temp. Phys.* 1, 241 (1969).
43. а) G. Deutscher, *Phys. Lett.* A35, 28 (1971); б) K. Maki, J. P. Hurgault, M. T. Beal-Monod, *ibid.* A31, 526 (1970); *Phys. Rev.* B3, 762 (1971).
44. L. P. Kadanoff, G. Larmore, *ibid.* 175, 579 (1968).
45. В. З. Кресин, *ДАН СССР* 165, 1059 (1965).
46. а) W. Buckel, R. Hilsch, *Zs. Phys.* 138, 109 (1954); б) И. С. Хухарева, ЖЭТФ 43, 1173 (1962).

47. Б. Г. Лазарев, Е. Е. Семенов, В. И. Тутов, ДАН СССР 196, 1329 (1971).
48. В. Н. Богомолов, ФТТ 13, 815 (1971); В. Н. Богомолов, В. К. Кривошеев, Ю. А. Кумзеров, *ibid*, стр. 3720.
49. В. Т. Geilikman, J. Low Temp. Phys. 4, 181 (1971).
50. а) В. Т. Geilikman, *ibid*. p. 189; б) В. Т. Geilikman, N. F. Masharov, Phys. Stat. Sol. 41, K31 (1970).
51. а) Н. В. Заварицкий, Письма ЖЭТФ 5, 434 (1967); ЖЭТФ 57, 752 (1969); б) J. Klein, A. Leger, Phys. Lett. A28, 134 (1968).
52. J. W. Garland, K. H. Bennemann, F. M. Mueller, Phys. Rev. Lett. 21, 1315 (1968); J. J. Hopfield, Phys. Rev. 186, 449 (1969).
53. B. Abeles, R. W. Cohen, G. W. Cullen, Phys. Rev. Lett. 17, 632 (1966).
54. F. Gamble, H. McConnell, Phys. Lett. A26, 162 (1968).
55. F. Meunier, J. P. Burger, G. Deutscher, E. Guyon, *ibid*. A26, 309 (1968).
56. M. Strongin, O. F. Kammerer, R. D. Parks, D. H. Douglass, M. A. Jensen, Phys. Rev. Lett. 21, 1320 (1968).
57. H. McConnell, F. Gamble, B. M. Hoffmann, Proc. Nat. Ac. Sci. USA 57, 1131 (1967).
58. F. Meunier, J. J. Hauser, E. Guyon, M. Hesse, Phys. Lett. A28, 37 (1968).
59. E. Strieder, Ann. d. Phys. 7, 15 (1968).
60. К. Кнопп, N. Barth, Sol. State Comm. 8, 1085 (1970).
61. В. М. Голянов, А. П. Демидов, М. Н. Михеева, А. А. Теплов, Письма ЖЭТФ 15, 303 (1972); М. Н. Михеева, М. Б. Цетлин, А. А. Теплов, В. М. Голянов, А. П. Демидов, *ibid.*, стр. 365.
62. J. M. Dicke, A. Paskin, Phys. Rev. Lett. 21, 1441 (1968).
63. B. Abeles, J. Hanak, Phys. Lett. A34, 165 (1971).
64. а) R. W. Cohen, B. Abeles, C. R. Fuselier, Phys. Rev. Lett. 23, 377 (1969); б) G. Deutscher, J. P. Farges, F. Meunier, P. Neddels, Phys. Lett. A35, 265 (1971).
65. R. C. Dynes, Phys. Rev. B2, 644 (1970).
66. В. З. Кресин, ФТТ 13, 2937 (1971); J. Low Temp. Phys. 5, 565 (1971).
67. Н. Е. Алексеевский, В. И. Цебро, Е. И. Филиппович, Письма ЖЭТФ 13, 247 (1971); Н. Е. Алексеевский, В. И. Цебро, В. М. Закосаренко, Е. И. Альшиц, Р. И. Персонов, Письма ЖЭТФ 15, 668 (1972).
68. Н. Е. Алексеевский, В. М. Закосаренко, В. И. Цебро, Письма ЖЭТФ 12, 228 (1970); 13, 412 (1971).
69. H. L. Luo, M. F. Merriam, D. C. Hamilton, Science 145, 581 (1964).
70. F. R. Gamble, F. J. DiSalvo, R. A. Klemm, T. H. Geballe, Science 168, 568 (1970).
71. F. J. DiSalvo, T. H. Geballe, F. R. Gamble, R. Schwall, J. H. Osiecki, Phys. Rev. Lett. 27, 310, 314 (1971).
72. Е. А. Антонова, С. А. Медведев, И. Ю. Шебалин, ЖЭТФ 57, 328 (1969).
73. R. B. Somoano, A. Rembaum, Phys. Rev. Lett. 27, 402 (1971).
74. R. F. Frindt, *ibid*. 28, 299 (1972).
75. Б. Т. Гейликман, ФТТ 9, 3359 (1967).
76. а) D. Pines, Canad. J. Phys. 34, 1379 (1956); D. Pines, J. R. Schrieffer, Phys. Rev. 124, 1387 (1961); б) О. В. Константинов, В. И. Перель, ФТТ 9, 3051, 3224 (1967).
77. A. Rothwarf, Phys. Rev. B2, 3560 (1970); B. N. Ganguly, R. F. Wood, Phys. Rev. Lett. 28, 681 (1972).
78. H. Fröhlich, Proc. Phys. Soc. C1, 544 (1968).
79. Э. А. Пашицкий, ЖЭТФ 54, 2387 (1968); Э. А. Пашицкий, В. М. Черноусенко, ЖЭТФ 60, 1483 (1971).
80. J. W. Garland, Phys. Rev. Lett. 11, 111, 114 (1963).
81. P. W. Anderson, J. Phys. Chem. Sol. 11, 26 (1959).
82. В. З. Кресин, Б. А. Тавгер, ЖЭТФ 50, 1689 (1966).
83. Л. В. Келдыш, Ю. В. Копаев, ФТТ 6, 2791 (1964).
84. А. Н. Розлов, Л. А. Максимов, ЖЭТФ 48, 1184 (1965).
85. Ю. В. Копаев, ЖЭТФ 58, 1012 (1970); 61, 1591 (1971).
86. Ю. В. Копаев, Р. Х. Тимеров, ЖЭТФ 63, 290 (1972).