

**УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК**

537.312.62

**СВЕРХПРОВОДИМОСТЬ И ЭЛЕКТРОННЫЕ СВОЙСТВА  
СЛОИСТЫХ СОЕДИНЕНИЙ****Л. Н. Булаевский****СОДЕРЖАНИЕ**

1. Введение . . . . .	449
2. Структура слоистых дихалькогенидов переходных металлов и интеркалированных соединений . . . . .	451
а) Дихалькогениды переходных металлов (451). б) Интеркалированные слоистые соединения (453).	
3. Электронные свойства слоистых металлов . . . . .	455
а) Кинетические свойства (455). б) Оптические свойства (456). в) Магнитная восприимчивость и теплоемкость (457).	
4. Структурные переходы и зонная структура слоистых соединений . . . . .	459
а) Экспериментальные данные о переходах между поли типами (459). б) Структура энергетических зон слоистых соединений (461). в) Волна зарядовой плотности в слоистых соединениях (463).	
5. Критическая температура, скачок теплоемкости и щель в слоистых сверхпроводниках . . . . .	465
а) Влияние давления на $T_c$ (465). б) Интеркалирование и проблема высокотемпературной сверхпроводимости (465). в) Критическая температура для интеркалированных соединений (466). г) Скачок теплоемкости, величина щели и применимость теории БКШ к слоистым сверхпроводникам (467).	
6. Квазидвумерная сверхпроводимость и модель джозефсоновского взаимодействия слоев . . . . .	467
а) Квазидвумерная сверхпроводимость (467). б) Дифференциально-разностные уравнения Гинзбурга — Ландау для квазидвумерных сверхпроводников (468). в) Джозефсоновские эффекты в квазидвумерных сверхпроводниках (470).	
7. Сверхпроводящие флуктуации в квазидвумерных системах . . . . .	471
а) Существование сверхпроводящего дальнего порядка (471). б) Сверхпроводящие флуктуации выше $T_c$ в квазидвумерных системах (472).	
8. Критические магнитные поля в слоистых сверхпроводниках . . . . .	473
а) Критическое поле $H_{c1}$ и вихревая структура (474). б) Верхнее критическое поле $H_{c2}$ в $NbSe_2$ и модель эффективной массы (474). в) Поле $H_{c2}$ в $TaS_2$ $(Pu)_{1/2}$ и модель квазидвумерных сверхпроводников (476). г) Причины отсутствия орбитального эффекта для поля $H_{  }$ в квазидвумерных сверхпроводниках (478). д) Возможные причины подавления парамагнитного эффекта в слоистых сверхпроводниках (478).	
9. Заключение . . . . .	479
Цитированная литература . . . . .	481

**1. ВВЕДЕНИЕ**

Этот обзор посвящен определенному классу соединений — слоистым кристаллам дихалькогенидов переходных металлов. В настоящее время эти соединения привлекают к себе широкое внимание благодаря целому ряду своих исключительных свойств. К таким свойствам относятся прежде всего сильная анизотропия механических и электронных характеристик,

обусловленная спецификой кристаллической структуры слоистых соединений<sup>1-4</sup>. Благодаря анизотропии кристаллы этого класса открывают возможность исследовать наиболее интересные эффекты физики твердого тела в их двумерном или почти двумерном проявлении. Замечательно, что анизотропия слоистых соединений может быть в сильнейшей степени усилена при интеркалировании<sup>\*</sup>). Поскольку среди слоистых соединений, интеркалированных молекулами, есть сверхпроводники, то мы имеем сейчас возможность исследовать сверхпроводимость в системах с почти двумерным движением электронов проводимости.

Со способностью дихалькогенидов переходных металлов к интеркалированию, т. е. к включению в пространство между слоями других атомов и молекул, связаны надежды на реализацию высокотемпературной сверхпроводимости с экситонным механизмом, предложенным Литтлом<sup>5</sup> и Гинзбургом<sup>6</sup>. По существу сама способность слоистых соединений к интеркалированию была обнаружена Геболлом, Гэмблом, Ди Сальво и Клеммом (см. <sup>7</sup>) в связи с поисками возможной реализации экситонного механизма сверхпроводимости. Класс интеркалированных соединений практически неограничен, так как существует большое число молекул и атомов, которые могут быть введены в слоистые кристаллы дихалькогенидов. В частности, кристаллы с чередующимися металлическими и полупроводниковыми слоями являются, по-видимому, наиболее перспективными с точки зрения реализации экситонного механизма сверхпроводимости. Не исключено также, что сочетание на микроскопическом уровне металлических слоев с полупроводниковыми слоями или со слоями из сложных молекул может привести к кристаллам с совершенно новыми электронными свойствами.

Уже сейчас слоистые соединения находят практическое применение в приборах типа сверхпроводящих квантовых интерферометров в качестве звена слабой связи, поскольку из них легко получить пленки очень малой толщины<sup>8</sup>. Возможность реализации в слоистых соединениях джозефсоновского взаимодействия слоев в результате интеркалирования открывает очень заманчивые перспективы еще более широкого практического применения кристаллов этого класса.

Наконец, в самое последнее время в слоистых соединениях были обнаружены структурные переходы с образованием волны зарядовой плотности<sup>9</sup>. До сих пор переходы такого типа были найдены лишь в квазиодномерных кристаллах (найерлсовский переход в плоско-квадратных комплексах платины смешанной валентности<sup>10</sup>). Но в одномерном случае эти переходы с неизбежностью являются переходами металл — диэлектрик. В слоистых системах низкотемпературная фаза может стать полуметаллической или остаться металлом, и свойства перехода оказываются иными, нежели в квазиодномерных кристаллах.

Настоящий обзор посвящен электронным свойствам слоистых металлов и полуметаллов и в значительной своей степени — сверхпроводящим свойствам слоистых соединений. В первую очередь нас будут интересовать изменение электронных свойств слоистых кристаллов при интеркалировании и те специфические сверхпроводящие свойства слоистых соединений, которые отличают их от обычных изотропных или слабо анизотропных сверхпроводников. Наряду с экспериментальными данными по сверхпроводимости мы обсудим также те теоретические представления и модели, которые были предложены для описания сверхпроводимости слоистых систем с почти двумерным движением электронов. Мы не будем подробно рассматривать кристаллическую структуру слоистых соединений — эти

<sup>\*</sup>) Интеркалирование — внедрение атомов или молекул в кристаллы.

данные представлены в обзорах Хуллигера, Вильсона и Иоффе<sup>1-3</sup>. Детальная информация о слоистых полупроводниках содержится в обзорах<sup>2, 3</sup>, специфика механических свойств отражена в обзоре Калихмана и Уманского<sup>4</sup>.

## 2. СТРУКТУРА СЛОИСТЫХ ДИХАЛЬКОГЕНИДОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ И ИНТЕРКАЛИРОВАННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

а) Дихалькогениды переходных металлов. Общая формула слоистых соединений — дихалькогенидов имеет вид  $\text{MX}_2$ , где  $\text{M}$  — переходные металлы IV — VII групп и  $\text{X} = \text{Se}, \text{S}, \text{Te}$ . Кристаллы этих соединений состоят из слоев, каждый из которых представляет собой сэндвич из двух слоев атомов галогенов  $\text{X}$  со слоем металлических

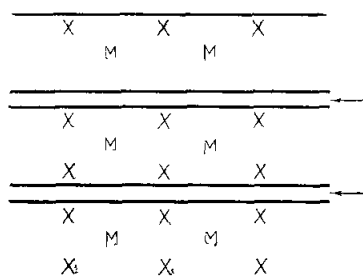


Рис. 1. Структура слоев в дихалькогенидах переходных металлов. Вид в направлении, параллельном слоям. Стрелки указывают на ван-дер-ваальсову связь.



Рис. 2. Взаимное расположение атомов  $\text{M}$  и  $\text{X}$  в координационной ячейке внутри сэндвича.

$\text{ABA}$  — тригональная призма,  $\text{ABC}$  — октаэдр.

атомов  $\text{M}$  между ними. Связь атомов металла и галогенов в сэндвиче является сильной (преимущественно ковалентной) и атомы  $\text{M}$  и  $\text{X}$  в сэндвиче образуют двумерную гексагональную решетку. Между собой слои  $\text{MX}_2$  соединены в кристалле слабыми ван-дер-ваальсовыми силами. Схематически структура кристаллов показана на рис. 1.

В зависимости от относительного расположения двух плоскостей  $\text{X}$ -атомов внутри  $\text{X} - \text{M} - \text{X}$ -сэндвича образуются две различные кристаллические структуры. В одной из них шесть атомов  $\text{X}$  окружают атом  $\text{M}$ , образуя октаэдр, а в другой — тригональную призму (рис. 2). Слабое ван-дер-ваальсово взаимодействие слоев допускает различные способы упаковки сэндвичей  $\text{MX}_2$  в кристалле вдоль оси, перпендикулярной слоям ( $c$ -оси). Поэтому многие слоистые соединения существуют в нескольких модификациях. Наиболее распространенные типы упаковки слоев показаны на рис. 3. Тип упаковки характеризуется цифрой, большой буквой и дополнительными символами, если первые два знака не вносят полную определенность в структуре ( $1T$ ,  $2H$ ,  $3R$ ,  $4Ha$ ,  $4Hb$  и  $6R$ ). Цифра показывает число слоев в элементарной ячейке, большая буква характеризует тип кристаллической симметрии ( $T$  — тригональная,  $H$  — гексогональная,  $R$  — ромбоэдрическая). В фазе  $1T$  внутри сэндвича окружение метал-

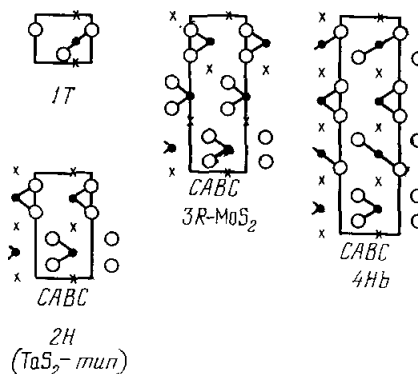


Рис. 3. Структура различных модификаций гексагональных слоистых соединений (плоскости  $11\bar{2}0$ ).

лического атома является октаэдрическим, в  $2H$ ,  $3R$  и  $4Ha$  — тригональным. В модификациях  $4Nb$  и  $6R$  чередуются сэндвичи с октаэдрической и тригональной упаковкой.

Поскольку взаимодействие слоев  $MX_2$  является слабым, то неудивительно, что физические свойства слоистых соединений определяются преимущественно структурой решетки внутри сэндвича. Три модификации

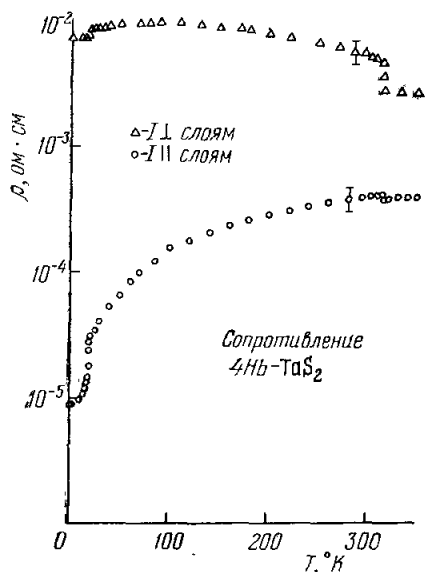


Рис. 4. Сопротивление  $4Nb-TaS_2$  перпендикулярно и параллельно слоям<sup>11</sup>.

$TaS_2$  демонстрируют сильную зависимость электронных свойств слоистых соединений от типа кристаллической структуры внутри слоя. Кристаллы  $1T-TaS_2$  с октаэдрической упаковкой атомов Ta и S в слое являются полупроводниками или, точнее, полуметаллами со слабым ростом проводимости при увеличении температуры ( $\sigma_{||}^{-1} \partial \sigma_{||} / \partial T = 4,0 \cdot 10^{-3} \text{ } ^\circ K^{-1}$  при  $T = 300 \text{ } ^\circ K$  для проводимости  $\sigma_{||}$  вдоль слоев). Кристаллы  $2H-TaS_2$  с тригональной упаковкой — металлы. В соединении  $4Nb-TaS_2$  чередуются слои с тригональным и октаэдрическим окружением, и в этих кристаллах проводимость вдоль слоев является металлической из-за тригональных слоев и полуметаллической поперек слоев<sup>11</sup> (рис. 4). Такое различие электронных свойств кристаллов с тригональной и октаэдрической упаковкой сохраняется и для других дихалькогенидов Ta и Nb.

Анизотропия электронных свойств всех слоистых соединений связана в пер-

вую очередь с тем, что электроны могут свободно двигаться внутри слоев, но между слоями перекрытие электронных волновых функций мало из-за ван-дер-ваальсова характера взаимодействия слоев. Наибольший интерес привлекают к себе слоистые соединения, в которых анизотропия является экстремально сильной и по существу приводит к почти двумерному движению электронов в кристалле. Так, в кристаллах полупроводника  $3R-MoS_2$  оптические наблюдения, по-видимому, указывают на существование двумерных экситонов<sup>12</sup>. Как уже отмечалось выше, сильная анизотропия кинетических свойств наблюдается в  $4Nb-TaS_2$ . И, наконец, существование среди слоистых соединений сверхпроводников ( $NbS_2$  с критической температурой  $T_c = 6,3 \text{ } ^\circ K$ ,  $NbSe_2$ ,  $TaS_2$ ,  $TaSe_2$ ) дает возможность исследовать сверхпроводимость в системах, приближающихся к двумерным (пленки в несколько атомных слоев \*) и в трехмерных кристаллах с предельно анизотропным движением электронов. Первая возможность была реализована Фриндтом, который наблюдал уменьшение  $T_c$  от 7 до  $4,5 \text{ } ^\circ K$  по мере уменьшения числа слоев в  $NbSe_2$  от пяти до двух<sup>13б</sup>. Однако, за исключением  $T_c$  сверхпроводящие свойства таких пленок еще не исследованы. Кристаллы  $4Nb-TaS_2$  позволяют исследовать сверхпроводимость трехмерных кристаллов в условиях, когда характер движения электронов в разных направлениях различен, но и в этом случае пока известна только величина  $T_c$  ( $2,9 \text{ } ^\circ K$ )<sup>14</sup>. Анизотропия движения электро-

\*) В принципе можно было бы получить двумерную сверхпроводимость на поверхностных таммовских уровнях<sup>13а</sup>.

нов в наиболее изученных слоистых сверхпроводниках  $2H-NbSe_2$  и  $2H-TaS_2$  не является очень сильной (проводимость поперек слоев остается металлической). Но анизотропия этих кристаллов может быть увеличена в огромной степени при интеркалировании их молекулами.

б) И н т е р к а л и р о в а н н ы е с л о и с т ы е с о е д и н е н и я. Слабая ван-дер-ваальсова связь между слоями в дихалькогенидах позволяет ввести в пространство между этими слоями посторонние атомы или молекулы. К настоящему времени получено большое число интеркалированных соединений дихалькогенидов Nb и Ta с молекулами <sup>7, 15-17</sup>, аммиаком <sup>14, 15</sup>, металлами <sup>18</sup>, металлами и аммиаком <sup>14a</sup> и водородом <sup>19</sup>.

Слоистые соединения, интеркалированные молекулами, имеют формулу  $MX_2$  (молекула)<sub>r</sub>, где *r* — дробь, в большинстве случаев близкая к виду  $1/n$  (*n* — целое число). При введении молекул расстояние между слоями  $MX_2$  увеличивается и достигает 56 Å в соединении  $TaS_2$  (октадециламин)<sub>1/3</sub> <sup>15</sup> (в  $2H-TaS_2$  расстояние между слоями равно примерно 3 Å). Структура этого соединения показана схематически на рис. 5. Достаточно подробные рентгеновские данные относительно расположения слоев и молекул имеются пока лишь для кристаллов  $2H-TaS_2$  с пиридином ( $C_5H_5N$ ) <sup>20б</sup>. В этом интеркалированном соединении плоские молекулы пиридина (Py) располагаются перпендикулярно слоям, причем взаимное расположение соседних слоев  $MX_2$  несколько отличается от их расположения в  $2H-TaS_2$ . Молекулы пиридина образуют между слоями  $TaS_2$  прямоугольную сверхрешетку с элементарной ячейкой  $2a\sqrt{3} \times 13a$ , где *a* — размер гексагональной элементарной ячейки внутри слоя  $TaS_2$ . При этом полная элементарная ячейка интеркалированного кристалла соответствует формуле  $TaS_2(Py)_{6/13}$ , а не  $TaS_2(Py)_{1/2}$  (ниже для краткости мы будем писать в формуле соединения  $1/2$ , а не  $6/13$ ).

Все интеркалированные органические молекулы относятся к типу льюисовских оснований. Они содержат азот с двумя несвязанными электронами и обладают из-за этого донорными свойствами. В работе <sup>16</sup> было выдвинуто предположение, что электроны с азота молекулы частично переходят в зону проводимости слоев дихалькогенидов и что с этим связано понижение энергии системы при интеркалировании. В соответствии с этим предположением молекула «прикрепляется» к слою благодаря связи между атомом N молекулы и группой атомов M и X слоя. Многочисленные экспериментальные данные подтверждают предположение о переносе заряда с молекулы на слой  $MX_2$ , и это предположение является основой для расчета изменения электронных характеристик молекулы и проводящего слоя <sup>21</sup>. Действительно, наблюдается некоторая корреляция между способностью молекулы к интеркалированию в дихалькогениды и ее ионизационным потенциалом <sup>16</sup>, хотя энергетика интеркалирования

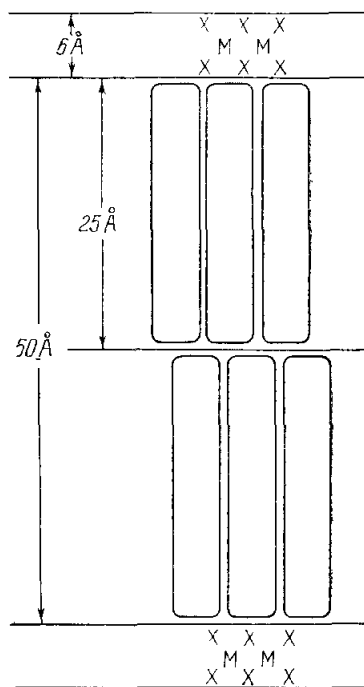


Рис. 5. Расположение молекул октадециламина в соединении (октадециламин)<sub>1/3</sub> <sup>20a</sup>.

зависит еще от ряда других факторов<sup>17, 21</sup>. Уменьшение электронной плотности на атоме N молекулы было замечено по данным фотоэлектронной эмиссии под действием рентгеновских лучей в  $\text{TaS}_2(\text{Py})_{1/2}$ <sup>16</sup>. Изменения спектра ЯМР кристаллов  $\text{NbS}(\text{Py})_{1/2}$  также могут быть интерпретированы с помощью предположения о переносе заряда с молекулы Py в зону проводимости слоев  $\text{NbS}_2$  (по этим данным переносится около 0,2 электрона на атом Nb)<sup>22</sup>. Переход части электронов с молекулы на слои дихалькогенидов приводит к изменению электронной плотности проводящих слоев и к появлению около этих слоев заряженных азотных групп на расстояниях, несколько меньших ван-дер-ваальсовых. Оба этих фактора, а также электрическое поле диполей интеркалированных молекул меняют электрон-фоонные характеристики проводящих слоев, и, как мы увидим ниже, также изменения хорошо видны при сравнении магнитной восприимчивости и критической температуры  $T_c$  исходных и интеркалированных слоистых соединений.

Введение молекул между проводящими слоями приводит к существенному уменьшению перекрытия волновых электронных функций разных слоев, если молекула прикрепляется к одному слою  $\text{MX}_2$  (например, в соединении  $\text{TaS}_2(\text{Py})_{1/2}$ ). По данным<sup>23, 24</sup> введение Py в  $2H\text{-TaS}_2$  увеличивает анизотропию проводимости с 10 до величины, превышающей  $10^5$ . В системах с такой анизотропией движение электронов становится практически двумерным. В то же время при интеркаливании  $2H$ -модификаций  $\text{TaS}_2$ ,  $\text{NbS}_2$  и  $\text{NbSe}_2$  молекулами и  $4Hb\text{-TaS}_2$  аммиаком сверхпроводимость не исчезает, и в таких системах сверхпроводимость может стать квазидвумерной.

Сверхпроводящие свойства слоистых металлов сохраняются и при интеркаливании их атомами металлов<sup>18</sup> и металлами с аммиаком<sup>14</sup>. В большинстве случаев интеркалирование атомами металлов понижает величину  $T_c$ . Однако введение атомов железа в  $2H\text{-TaS}_2$  приводит к росту  $T_c$  до  $3^\circ\text{K}$  в  $\text{Fe}_{0,05}\text{TaS}_2$  и к существенному увеличению анизотропии верхнего критического поля<sup>14б</sup>.

Металлами и сверхпроводниками являются также кристаллы  $2H$ - и  $3R$ -модификаций  $\text{MoS}_2$ ,  $\text{ZrS}_2$ ,  $\text{HfS}_2$ ,  $\text{WS}_2$ ,  $\text{WSe}_2$ , интеркалированные атомами щелочных металлов<sup>25-27</sup> и атомами щелочноземельных металлов и Yb с аммиаком<sup>28</sup>. Исходные слоистые соединения в этом случае — полупроводники со спектрами экситонного типа<sup>2, 3, 12</sup>. После интеркалирования  $\text{MoS}_2$  атомами K, Rb, Cs и Sr получают стехеометрические соединения  $\text{K}_{0,4}\text{MoS}_2$ ,  $\text{Rb}_{0,3}\text{MoS}_2$ ,  $\text{Cs}_{0,3}\text{MoS}_2$  и  $\text{Sr}_{0,2}\text{MoS}_2$  с критическими температурами около  $6^\circ\text{K}$ . Соединения с Li и Na не обладают определенной стехеометрией, в них  $T_c \approx 4^\circ\text{K}$ . В соединениях  $\text{A}_x(\text{NH}_3)_y\text{MoS}_2$  с  $\text{A} = \text{Ca}$ , Ba, Yb, Sr критическая температура не превышает  $5,7^\circ\text{K}$ . Согласно рентгеноструктурным данным<sup>29</sup> при интеркаливании расстояние между слоями  $\text{MoS}_2$  увеличивается на  $2\text{--}3,5 \text{ \AA}$ , и параметр  $a$  двумерной решетки в слое увеличивается примерно на 1%. Рентгеноструктурный анализ<sup>29</sup> показывает, что атомы Na и молекулы аммиака в кристаллах  $\text{Na}_x(\text{NH}_3)_y\text{MoS}_2$  присутствуют между всеми слоями  $\text{MoS}_2$ , занимая пустые места внутри октаэдра, образованного из атомов S соседних слоев. Интеркалированные атомы вместе с примесями образуют сверхструктуру орторомбической симметрии, причем интеркалирование аммиаком способствует упорядочению примесей. Более детальные сведения о расположении интеркалированных атомов пока отсутствуют. Неизвестны и электронные характеристики этих соединений, за исключением зависимости  $H_{c2}$  от температуры в кристаллах  $\text{Cs}_{0,3}\text{MoS}_2$  и  $\text{Sr}_{0,2}\text{MoS}_2$ . Согласно этим данным анизотропия движения электронов в этих соединениях велика, и в них также может реализоваться квазидвумерная сверхпроводимость (см. гл. 7).

## 3. ЭЛЕКТРОННЫЕ СВОЙСТВА СЛОИСТЫХ МЕТАЛЛОВ

Мы рассмотрим теперь электронные свойства слоистых металлов и интеркалированных соединений в нормальном состоянии. В первую очередь нас будут интересовать анизотропия кристаллов и те изменения электронных свойств, которые наблюдаются после интеркалирования. В табл. I собраны экспериментальные данные для  $T_c$ , проводимости вдоль

Таблица I

Соединение	$T_c, ^\circ\text{K}$	$\sigma_{\parallel}, \text{ом}^{-1} \text{см}^{-1}$		$\sigma_{\parallel}/\sigma_{\perp}$		$S, \text{мкВ}/^\circ\text{K}$ ( $T = 300^\circ\text{K}$ )	$\gamma, \text{мдж/моль} \cdot ^\circ\text{K}$	$N, \text{см}^{-2}$ ( $T = 4,2^\circ\text{K}$ )	Литература
		$T < 10^\circ\text{K}$	$T = 300^\circ\text{K}$	$T < 10^\circ\text{K}$	$T = 300^\circ\text{K}$				
2H-TaS <sub>2</sub>	0,8—2	10 <sup>5</sup>	6,7·10 <sup>3</sup>	28	13	—7	8,5±0,1	1,5·10 <sup>22</sup>	23, 30—32
2H-TaS <sub>2</sub> (Py) <sub>1/2</sub>	3,2—3,7	(0,47—1)·10 <sup>5</sup>	3,3·10 <sup>3</sup>	10 <sup>5</sup>	7·10 <sup>4</sup>	—7	8,9±0,4		18, 23, 24, 32
4Hb-TaS <sub>2</sub>	2,9	10 <sup>5</sup>	2,5·10 <sup>3</sup>	10 <sup>3</sup>	10				11, 33
2H-NbSe <sub>2</sub>	7—7,4	(0,6—2)×10 <sup>5</sup>	7·10 <sup>3</sup>	20—50	30	—12	20,5	1,55·10 <sup>22</sup>	2, 3, 31, 34—36
2H-TaSe <sub>2</sub>	0,15	10 <sup>5</sup>	7,5·10 <sup>3</sup>			—13	5,5		2, 31, 37

и поперек слоев  $\sigma_{\parallel}$  и  $\sigma_{\perp}$ , коэффициента Зеебека  $S$ , коэффициента  $\gamma$  в электронном члене теплоемкости и концентрации электронов  $N$ , определенной по эффекту Холла (при низких температурах знак коэффициента Холла  $R_H$  соответствует движению электронов).

а) К и н е т и ч е с к и е с в о й с т в а. Отметим, что для кристаллов TaS<sub>2</sub>(Py)<sub>1/2</sub>, исследованных в <sup>23</sup>, температурный ход  $\sigma_{\perp}$  в точности повторяет ход проводимости  $\sigma_{\parallel}$ , поэтому нет сомнения, что проводимость поперек слоев определялась закоротками (из-за дефектов структуры) между проводящими слоями. По-видимому, собственная анизотропия проводимости в соединении TaS<sub>2</sub>(Py)<sub>1/2</sub> намного превосходит указанную в таблице.

Из данных для проводимости видно, что анизотропия в 2H-TaS<sub>2</sub> и 2H-NbSe<sub>2</sub> является не очень сильной, и температурная зависимость  $\sigma_{\perp}$  показывает, что проводимость поперек слоев в этих соединениях имеет металлический характер (зависимость  $\sigma_{\perp}(T)$  в неинтеркалированных кристаллах не повторяет зависимость  $\sigma_{\parallel}(T)$ , и анизотропия  $\sigma_{\parallel}/\sigma_{\perp}$ , указанная в табл. I, является собственной). После интеркалирования проводимость вдоль слоев и коэффициент Зеебека практически не меняются (при комнатной температуре  $\sigma_{\parallel}$  в результате интеркалирования падает вдвое за счет уменьшения вдвое концентрации носителей после движения слоев от  $\approx 3\text{\AA}$  в TaS<sub>2</sub> до  $\approx 6\text{\AA}$  в TaS<sub>2</sub>(Py)<sub>1/2</sub>). В то же время  $\sigma_{\perp}$  уменьшается более чем на пять порядков до величины 0,05 — 0,15  $\text{ом}^{-1} \text{см}^{-1}$  при 20 °K <sup>23, 24</sup>. При такой малой проводимости механизм движения электронов между слоями несомненно является прыжковым, о чем свидетельствует, по-видимому, падение  $\sigma_{\perp}$  при  $T < 20^\circ\text{K}$ , наблюдавшееся Томпсоном <sup>24</sup>.

Под действием давления анизотропия проводимости кристаллов 2H-NbSe<sub>2</sub> и 2H-TaS<sub>2</sub> падает, поскольку слоидихалькогенидов сближаются. По данным <sup>38</sup> при  $T = 300^\circ\text{K}$  анизотропия проводимости NbSe<sub>2</sub> умень-

шается от 30 до 18 при росте давления  $p$  от 0 до 30 кбар. При более высоких давлениях происходит структурный переход, после которого анизотропия продолжает падать с ростом давления (линейно) и должна исчезнуть при давлении  $\approx 50$  кбар.

б) **О п т и ч е с к и е с в о й с т в а.** При измерении отражательной способности или поглощения в кристаллах слоистых соединений четко виден плазменный край, связанный с отражением на электронах проводимости. Детальные измерения коэффициента оптического поглощения кристаллов  $2H-NbSe_2$  в зависимости от частоты при 2 °К позволили определить частотную зависимость компоненты диэлектрической проницаемости  $\epsilon_{||}$ , параллельной слоям, и по ней — плазменную частоту<sup>39</sup>. Для  $\epsilon_{||}(\omega)$  использовалось выражение

$$\epsilon_{||}(\omega) = \epsilon_{\infty} - \frac{\omega_p^2}{\omega[\omega + (i/\tau)]}, \quad \omega_p^2 = \frac{4\pi N e^2}{m_{||}}, \quad (1)$$

где  $\epsilon_{\infty}$  — диэлектрическая постоянная внутренних электронов,  $\omega_p$  — плазменная частота,  $N$  — концентрация электронов,  $\tau$  — время релаксации и  $m_{||}$  — эффективная масса электрона для движения вдоль слоев. Наилучшее совпадение с экспериментальными данными дали параметры  $\hbar\omega_p = 1,5 \pm 0,2$  эв,  $\hbar\tau^{-1} = 0,12 \pm 0,02$  эв,  $\tau_{\infty} = 2,7 \pm 0,4$ . Используя значение  $N = 1,55 \cdot 10^{22}$  см<sup>-3</sup>, Бахман, Кирш и Геболл получили  $m_{||} = 9,7 m_e$  ( $m_e$  — масса свободного электрона).

Сдвиг плазменного края в поглощении при интеркалировании  $NbSe_2$  и  $TaS_2$  молекулами наблюдали Бил и Лианг<sup>17</sup>. В большинстве случаев наблюдался сдвиг в сторону более низких частот. Аналогичные измерения были проделаны в работе<sup>40</sup> на кристаллах  $TaS_{1,6}Se_{0,4}$ ,  $TaS_{1,6}Se_{0,4}(Py)_{1/2}$  и  $TaS_{1,6}Se_{0,4}(\text{анилин})_{3/4}$ . Вычисленная с помощью формулы Друде (1) плазменная частота интеркалированных соединений  $TaS_{1,6}Se_{0,4}$  была меньше, чем в исходном соединении, из-за увеличения расстояния между проводящими плоскостями и соответствующего уменьшения концентрации носителей. В предположении, что молекулы действуют как диэлектрическая прослойка, раздвигающая (но не изменяющая) металлические слои, Бенда, Ревелли и Филипп получили хорошее совпадение экспериментальных данных с вычисленными значениями  $\omega_p$  в случае соединения с пиридином (для анилина согласие было лишь качественным).

Исследование оптической анизотропии металлических слоистых соединений проведено лишь на кристаллах  $2H-NbSe_2$  Лиангом<sup>41a</sup>. Измерялась отражательная способность кристалла для случаев, когда вектор электрического поля параллелен и перпендикулярен слоям. Величина  $\omega_p$  оценивалась приближенно по положению плазменного края (без учета затухания) и согласно оценкам  $m_{||} \approx 3,8 m_e$  и  $m_{\perp}/m_{||} \approx 1,4$  при 78 °К. По-видимому, эти оценки не являются достаточно точными, так как результат для  $m_{||}$  сильно отличается от полученного в работе<sup>39</sup>.

Интеркалирование  $TaS_2$  и полупроводниковых слоистых соединений ( $MoS_2$ ,  $HfS_2$ ) молекулами приводит к изменению частот межзонных переходов в этих кристаллах. Экспериментальное исследование таких изменений в спектрах поглощения позволяет определить параметры, характеризующие связь интеркалированных молекул со слоями дихалькогенидов в рамках представлений о переносе заряда<sup>21</sup>.

Несомненный интерес представляли бы измерения, позволившие определить  $\epsilon_{\perp}(\omega)$  в интеркалированных соединениях. Так, в квазидиомерных кристаллах  $K_2Pt(CN)_4Br_{0,3} \cdot 3H_2O$  плазменный край в зависимости  $\epsilon_{\perp}(\omega)$  не виден вплоть до частот  $\hbar\omega \approx 6$  эв<sup>10</sup>, т. е. движение электронов поперек цепочек не является металлическим при частотах  $\hbar\omega < 6$  эв.



Аналогичная картина могла бы наблюдаться и в слоистых соединениях, интеркалированных молекулами \*).

в) Магнитная восприимчивость и теплоемкость. Коэффициент  $\gamma$  при линейном по температуре члене в электронной теплоемкости дает непосредственную информацию о плотности состояний на поверхности Ферми  $N(0)$  согласно соотношению

$$\gamma = \frac{2}{3} \pi^2 k_B^2 N(0), \quad (2)$$

которое справедливо в модели ферми-жидкости Ландау. С учетом электрон-фононного взаимодействия выражение для  $\gamma$  содержит в правой части множитель  $(1 + \lambda)$ , где  $\lambda$  — безразмерная константа электрон-фононного взаимодействия. Поскольку  $\lambda$  невелика (0,2 — 0,4), то соотношение (2) позволяет оценить величину  $N(0)$  из экспериментального значения  $\gamma$  с достаточной хорошей точностью. Из табл. I видно, что в пределах экспериментальных ошибок значения  $\gamma$  (и  $N(0)$ ) не меняются при интеркаливании  $\text{TaS}_2$  пиридином.

Магнитная восприимчивость соединений переходных металлов дает менее однозначную информацию об электронной системе, поскольку измеряемая величина представляет собой сумму вкладов диамагнетизма ионного остова  $\chi_{\text{dia}}$ , паулиевского парамагнетизма  $\chi_P$  и ван-флековского парамагнетизма  $\chi_V$ <sup>43</sup>:

$$\left. \begin{aligned} \chi &= \chi_{\text{dia}} + \chi_P + \chi_V, \\ \chi_P &= \frac{1}{2} g^2 \mu_B^2 N(0) [1 - U_{\text{eff}} n(0)]^{-1}, \\ \chi_{ij,V} &= \mu_B^2 \sum_{m,m'} \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \frac{f(E_m(\mathbf{k})) - f(E_{m'}(\mathbf{k}))}{E_{m'}(\mathbf{k}) - E_m(\mathbf{k})} \times \\ &\quad \times \langle m, \mathbf{k} | L_i | m', \mathbf{k} \rangle \langle m', \mathbf{k} | L_j | m, \mathbf{k} \rangle, \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

где  $U_{\text{eff}}$  — величина эффективного атомного обменного взаимодействия,  $n(0)$  — плотность состояний на один атом (стонеровский множитель в  $\chi_P$  достигает значений 2—4),  $L$  — оператор орбитального момента,  $m, m'$  — индексы электронных зон, соответствующих  $d$ -уровням переходного металла,  $f$  — фермиевская функция распределения. Величину  $\chi_{\text{dia}}$  для переходных ионов оценить довольно трудно, но диамагнитный вклад слоев дихалькогенидов примерно одинаков для различных модификаций одного и того же состава, и он не меняется при интеркаливании. Поэтому изменение магнитной восприимчивости слоев при интеркаливании или переходе к другой модификации связано в основном с изменением  $\chi_V$ , так как ван-флековский парамагнетизм в сильной степени чувствителен к изменениям электронной структуры.

Данные магнитных измерений представлены в табл. II. Кроме измеренных значений  $\chi_{\perp}$ ,  $\chi_{\parallel}$  (магнитное поле перпендикулярно или параллельно слоям) и  $\chi$  в таблице для сравнения даны также результаты вычислений  $\chi_P$  с  $N(0)$  из данных для  $\gamma$  без учета стонеровского множителя. Величина  $\chi$  есть восприимчивость порошковых образцов. Из-за преимущественной

\*) В интеркалированных соединениях, как и в квазиодномерных кристаллах, в принципе, можно наблюдать пик в отражении на плазменной частоте при углах падения, близких к нормальному<sup>41б</sup>. Для этого необходимо, чтобы слои были перпендикулярны поверхности кристалла и плоскости падения, а вектор электрического поля лежал бы в плоскости падения. В квазиодномерных кристаллах  $\text{K}_2\text{Pt}(\text{CN})_4\text{Br}_{0,3} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  подобный пик уже наблюдался экспериментально<sup>42</sup>.

Таблица II

Соединение	Измеренная величина	Результат измерения, $10^{-6}$ см <sup>3</sup> /моль	$\chi_p$ , $10^{-6}$ см <sup>3</sup> /моль	Литература
1T-TaS <sub>2</sub>	$\bar{\chi}$ ; 50 °K	—47		11
2H-TaS <sub>2</sub>	$\bar{\chi}$ ; 50 °K	151	117	11
	$\bar{\chi}$ ; 300 °K	134		
	$\chi_{\perp}$ ; 300 °K	223		
	$\chi_{\parallel}$ ; 300 °K	89		
2H-TaS <sub>2</sub> (Py) <sub>1/2</sub>	$\bar{\chi}$ ; 50 °K	69	123	20a
	$\chi_{\perp}$ ; 50 °K	167		
	$\bar{\chi}_{\parallel}$ ; 50 °K	33		
4Hb-TaS <sub>2</sub>	$\bar{\chi}$ ; 50 °K	56		11
1T-TaSe <sub>2</sub>	$\bar{\chi}$ ; 50 °K	—38		37
2H-TaSe <sub>2</sub>	$\bar{\chi}$ ; 50 °K	110	76	37
2H-NbSe <sub>2</sub>	$\bar{\chi}$ ; 50°, 300 °K	185—200	283	18, 44

Ориентации кристаллов эта величина может несколько отличаться от истинной средней восприимчивости  $(2\chi_{\perp} + \chi_{\parallel})/3$ , и такое отличие действительно наблюдается для TaS<sub>2</sub>(Py)<sub>1/2</sub>. Из табл. II видно, что  $\chi_{\perp}$  значительно превышает  $\chi_{\parallel}$  для соединений Та. Это различие несомненно связано с ван-Флековским вкладом. Из расчетов зонной структуры (см. ниже раздел б) гл. 4) следует, что зона проводимости 2H-TaS<sub>2</sub> построена из орбиталей  $d_{z^2}$ ,  $d_{x^2-y^2}$ ,  $d_{xy}$  атома Та \*). Выше по энергии располагаются две зоны из тех же орбиталей и еще выше — зоны  $d_{xz}$  и  $d_{yz}$ . Вклад в  $\chi_V(\perp)$  определяется матричным элементом оператора  $L_z$ , который связывает зоны, наиболее близкие по энергии ( $d_{xy}$  и  $d_{x^2-y^2}$ ), и поэтому  $\chi_V(\perp) > \chi_V(\parallel)$ . Из сравнения значений  $\bar{\chi}$  для различных модификаций TaS<sub>2</sub> видно, что  $\bar{\chi}(4Hb) = [\bar{\chi}(1T) + \bar{\chi}(2H)]/2$ , т. е. взаимодействие слоев слабо сказывается на электронных свойствах октаэдрических и тригональных слоев. Примерно одинаковые значения  $\sigma_{\parallel}$  (на один проводящий тригональный слой) и одинаковый температурный ход  $\sigma_{\parallel}$  в 2H-TaS<sub>2</sub> и 4Hb-TaS<sub>2</sub><sup>11, 23</sup> подтверждают этот вывод.

Таблица III

Соединение	$\bar{\chi}$ , $10^{-6}$ см <sup>3</sup> /моль	$\chi_{dia}$ (молекулы), $10^{-6}$ см <sup>3</sup> /моль	$\bar{\chi}$ (TaS <sub>2</sub> ), $10^{-6}$ см <sup>3</sup> /моль	$a$ , Å	$d$ , Å
2H-TaS <sub>2</sub>	151	0	151	3,315	6
TaS <sub>2</sub> (коллидин) <sub>1/6</sub>	109	—79	122	3,319	9,6
TaS <sub>2</sub> (2-фенилпиридин) <sub>1/5</sub>	55	—84	72	3,328	12
TaS <sub>2</sub> (пиколин) <sub>1/3</sub>	83	—56	102		12
TaS <sub>2</sub> (пиридин) <sub>1/2</sub>	69	—50	94	3,326	12
TaS <sub>2</sub> (анилин) <sub>3/4</sub>	47	—64	95		18

В табл. III представлены данные для  $\bar{\chi}$  при 50 °K, параметра  $a$  решетки внутри слоя и расстояния  $a$  между слоями ряда интеркалированных

\*) Здесь и ниже ось  $z$  направлена перпендикулярно слоям.

соединений  $\text{TaS}_2$  <sup>20a</sup>. Там же приведены значения  $\bar{\chi}$  для слоев  $\text{TaS}_2$  в этих кристаллах, которые показывают, что магнитная восприимчивость проводящих слоев меняется значительно при интеркалировании (в то же время  $\gamma$  и, следовательно,  $N(0)$  практически не меняются при интеркалировании пиридином). Данные табл. III подтверждают вывод о том, что  $\chi$  практически не зависит от взаимодействия слоев. Поэтому к изменению  $\chi$  слоев при интеркалировании приводит в основном взаимодействие их с молекулами. Это взаимодействие меняет не только электронные характеристики, но и кристаллическую структуру слоя (в частности, параметр  $a$ ). Отметим, что согласно данным табл. III существует четкая корреляция между изменениями  $\bar{\chi}$  ( $\text{TaS}_2$ ) и параметра  $a$ . Ниже (см. раздел в) гл. 5) мы увидим, что изменения системы электронов проводимости слоев при интеркалировании могут быть замечены также по изменению  $T_c$ . Поскольку изменения системы электронов являются в общем малыми (соответствующие энергии малы по сравнению с  $\varepsilon_F$ ), то неудивительно, что лишь такие чувствительные величины, как  $T_c$  и  $\chi_V$  меняются заметно при интеркалировании.

#### 4. СТРУКТУРНЫЕ ПЕРЕХОДЫ И ЗОННАЯ СТРУКТУРА СЛОИСТЫХ СОЕДИНЕНИЙ

а) Экспериментальные данные о переходах между поли типами. В рамках одной и той же модификации ( $1T$ ,  $2H$  или  $4Hb$ ) происходят обратимые структурные переходы. Поэтому индекс  $1T$  (как и  $2H$ ,  $4Hb$ ) относится к нескольким поли типам, структуры которых слегка различаются между собой, но близки к той простой структуре  $C6$ , которая показана на рис. 3. Аналогично поли типы  $2H$ -модификаций  $\text{Nb}$  и  $\text{Ta}$  близки к структуре  $C27$ , показанной там же. В отличие от переходов между поли типами, переходы между модификациями являются необратимыми и наблюдаются при более высоких температурах. Так, переход  $2H \rightarrow 1T$  для  $\text{TaSe}_2$  происходит при  $1100^\circ\text{K}$ , и скачок энтальпии для него примерно на порядок больше, чем для перехода между поли типами  $1T$  при  $T_d = 473^\circ\text{K}$  <sup>37</sup>.

В  $2H$ -модификациях  $\text{TaSe}_2$ ,  $\text{TaS}_2$ ,  $\text{NbSe}_2$  при  $T_d = 117,75$  и  $35^\circ\text{K}$  соответственно наблюдаются структурные переходы между металлическими поли типами. По-видимому, эти переходы являются переходами первого рода, очень близкими ко второму. Так, в  $2H$ - $\text{TaS}_2$  скачок энтальпии составляет лишь  $\approx 1$  кал/моль. Переходы проявляются прежде всего в изменении кинетических и магнитных свойств металлов. Схематически особенности изменения  $\chi$ , сопротивления  $\rho$  и  $R_H$  в точке перехода  $T_d$  показаны на рис. 6 на основании данных работ <sup>44</sup>, <sup>45</sup> для  $\text{NbSe}_2$ , работы <sup>44</sup> для  $\text{TaSe}_2$  и работы <sup>23</sup> для  $\text{TaS}_2$  \*). Согласно данным <sup>47</sup> в  $2H$ - $\text{NbSe}_2$  наблюдается скачок в  $T_c$  ( $7,2 \rightarrow 7,4^\circ\text{K}$ ) при давлении  $p = 1$  кбар. Поскольку в фазе, стабильной при  $p > 1$  кбар, коэффициент Холла положителен, то

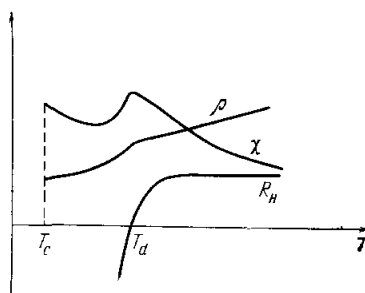


Рис. 6. Поведение восприимчивости  $\chi$ , сопротивления  $\rho$  и коэффициента Холла  $R_H$  при структурных переходах в  $2H$ -модификациях дихалькогенидов  $\text{Nb}$ ,  $\text{Ta}$  (схематически).

\*) Согласно данным работы <sup>46</sup> в  $2H$ - $\text{TaS}_2$  в точке перехода наблюдается скачок сопротивления примерно на 1,5%.

можно думать, что скачок в величине  $T_c$  соответствует тому же структурному переходу, что и переход при 35 °К и  $p = 0$ . Если это так, то  $T_d$  в  $2H-NbSe_2$  понижается с ростом давления до  $\approx 7$  °К при  $p = 1$  кбар.

В  $1T$ - и  $4Hb$ -модификациях структурные переходы являются переходами первого рода. В табл. IV представлены изменения энтальпии  $H$ ,

Таблица IV

Соединение	$T_d$ , °К	$dT_d/dp$ °К/кбар	$\Delta H$ , кал/моль	$\rho_{\pm} = \frac{\rho_+/\rho_-}{\rho(T_d \pm 0)}$	$\Delta V/V$ , %	$\Delta\chi, 10^{-6}$ , см <sup>3</sup> /моль	Лите- ратура
$1T-TaS_2$	190		57	0,4		+1,85	11, 48
	348	-2,8	31	0,5	0,056	+1,6	
$1T-TaSe_2$	437	-4,7	320	0,25	0,35	+1,8	37
$4Hb-TaS_2$	20			1			11
	315	-5,5	110	1 вдоль слоев 0,2 перпенди- кулярно слоям	0,22	+0,9	

сопротивления  $\rho$ , объема  $V$  и магнитной восприимчивости в точке перехода  $T_d$ . Характер изменения  $\rho(T)$  при переходах в  $4Hb-TaS_2$  показан на рис. 4. В  $1T-TaS_2$ , как и в  $4Hb-TaS_2$ , для тока, перпендикулярного слоям, сопротивление медленно падает с ростом  $T$  в интервалах 0—190 °К и 190—348 °К. Согласно экспериментальным данным <sup>37, 49</sup> теплоемкость  $1T-TaSe_2$  и  $1T-TaS_2$  при самых низких температурах падает с уменьшением  $T$  медленнее, чем  $T$ . Такая зависимость электронной теплоемкости от температуры свидетельствует о том, что плотность состояний  $N(\epsilon)$  около уровня Ферми быстро меняется с энергией  $\epsilon$ , возрастая при  $\epsilon \rightarrow 0$  (см., например, <sup>50</sup>). В магнитных свойствах такая зависимость  $N(\epsilon)$  должна проявляться в виде роста парамагнитной восприимчивости при  $T \rightarrow 0$  по закону, более медленному, чем закон Кюри. Поэтому магнитные измерения в кристаллах  $1T-TaSe_2$  и  $1T-TaS_2$  при сверхнизких температурах (подобные измерения <sup>50</sup>) могли бы подтвердить существование острого максимума в плотности состояний при фермиевской энергии.

Мы рассмотрим теперь экспериментальные данные о том, какого типа изменения решетки происходят при структурных переходах в  $2H$ - и  $1T$ -модификациях. В  $2H-NbSe_2$ , согласно данным ЯМР, при 4 °К <sup>45</sup> в решетке есть два типа неэквивалентных по заряду атомов Nb, и по структурным данным <sup>51a</sup> период решетки учетверяется при переходе. Для переходов в  $1T$ -модификациях в настоящее время имеются более детальные сведения, и они проливают свет на причины структурных переходов в слоистых соединениях. Вильсон, Ди Сальво и Махаджан <sup>9</sup>, исследуя дифракцию электронов в  $1T-TaSe_2$ , обнаружили сверхструктуру внутри слоев (на фоне основной  $C6$ -структуры) с периодом  $\sqrt{13}a$ , где  $a$  — период основной гексагональной структуры в плоскости слоя. Согласно данным <sup>9, 37</sup> истинная решетка является псевдогексагональной внутри слоев. Отклонения атомов от их положений в идеальной структуре невелики и составляют от 0,05 до 0,1 Å. В  $2H-TaSe_2$  ниже 117 °К также появляется сверхрешетка, но с периодом  $3a$  \*). В ряду соединений  $1T-Ta_xTi_{x-1}Se_2$  период сверхрешетки уменьшается по мере уменьшения  $x$ . Эта зависимость дает основания предположить, что появление сверхрешетки связано с особенностями геометрии ферми-поверхности. Согласно теоретическим пред-

\*) Согласно сообщениям <sup>46, 51b</sup> появление сверхрешетки обнаружено также и в кристаллах  $2H-TaS_2$ . Как и в  $TaSe_2$ , период сверхрешетки равен примерно  $3a$ .

ставлениям<sup>52, 53</sup> присутствие совмещающихся участков на поверхности Ферми в высокотемпературной фазе неизбежно должно привести к появлению сверхструктуры при понижении температуры, и с этим эффектом, согласно предположению<sup>9</sup>, связаны переходы между политипами слоистых соединений. Прежде, чем мы перейдем к более подробному обсуждению представлений о переходах такого типа, целесообразно рассмотреть данные о зонной структуре и форме поверхности Ферми слоистых соединений в их высокотемпературных фазах (см. дополнение при корректуре 1 на стр. 480).

б) Структура энергетических зон слоистых соединений. Схематическая модель зонной структуры слоистых соединений на основе оптических данных была предложена Вильсоном и Йоффе<sup>2</sup>, и она представлена на рис. 7 для  $2H$ -соединений Nb и Ta. Согласно этой модели нижняя валентная зона  $\sigma$  и верхняя зона  $\sigma^*$  соответствуют связывающим и антисвязывающим  $s-p$ -орбиталям металлов и галогенов. Зона проводимости соответствует  $d_{z^2}$ -орбиталям металла, и для элементов Vb-группы зона проводимости заполнена наполовину. Выше зоны проводимости расположены зоны  $d_{xy}$ ,  $d_{x^2-y^2}$  и зоны  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$  в порядке возрастания энергии. В соединениях Mo и W с тригональной упаковкой в слое схема зон такая же, но зона  $d_{z^2}$  заполнена полностью, и эти соединения являются полупроводниками (в  $2H$ -MoS<sub>2</sub> энергетическая щель составляет 1,4 эв<sup>54</sup>). Для дихалькогенидов металлов группы IV (Ti, Zr, Hf) в  $d$ -зоне нет электронов, и они являются диэлектриками с довольно большой щелью (2,0 эв в  $1T$ -HfS<sub>2</sub><sup>54</sup>).

Последующие численные расчеты уточнили энергетическую шкалу и симметрию волновых функций различных зон. Наиболее полные расчеты зонной структуры слоистых соединений  $1T$ -TaS<sub>2</sub> со структурой C6, соединений  $2H$ -TaSe<sub>2</sub>,  $2H$ -NbSe<sub>2</sub> со структурой C27 по методу присоединенных плоских волн (ППВ) выполнены Матхейсом<sup>54</sup>, и в его работе содержится также подробное сопоставление результатов этого метода с экспериментальными данными и результатами других приближений. На рис. 8 показаны уровни энергии  $2H$ -TaS<sub>2</sub>, вычисленные в симметричных точках зоны Бриллюэна, указанных на рис. 9. Прямой пунктирной линией показан уровень Ферми. Нижняя зона соответствует зоне  $\sigma$  на схеме рис. 7, верхняя пунктирная зона — зоне  $\sigma^*$ . В результате гибридизации  $d$ -уровни расщепляются, и две подзоны оказываются нижними (через низшую проходит уровень Ферми). Эти нижние подзоны состоят из сильно гибридизованных функций  $d_{z^2}$ ,  $d_{xy}$  и  $d_{x^2-y^2}$  атомов Ta (так, в точке Г нижняя подзона состоит из орбитали  $d_{z^2}$ , а в точке К — из орбиталей  $d_{xy}$ ,  $d_{x^2-y^2}$ ). Гибридизация приводит к сильному сужению нижней подзоны, и ее ширина оказывается порядка 1 эв. Из-за взаимодействия слоев энергии в точках А, Н, L и Г, К, М, различны, и, как видно из рис. 8, это различие в зоне проводимости достигает максимального значения в точках А и Г.

Для исследования влияния интеркалирования на зонную структуру Матхейс рассчитал также энергии гипотетического соединения  $2H$ -NbSe<sub>2</sub>,

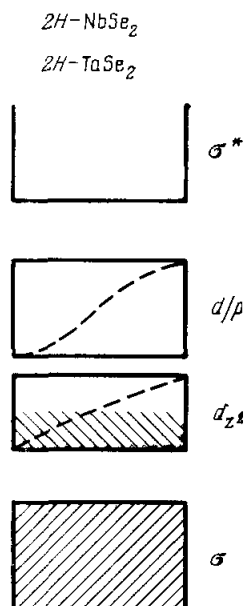


Рис. 7. Расположение энергетических зон в слоистых соединениях Ta и Nb<sup>2</sup>.

в котором слои раздвинуты по оси  $c$  ( $z$ ) еще на  $1,5 \text{ \AA}$ . После такой «раздвижки» различие в точках  $A$ ,  $H$ ,  $L$  и  $\Gamma$ ,  $K$ ,  $M$  уменьшается примерно

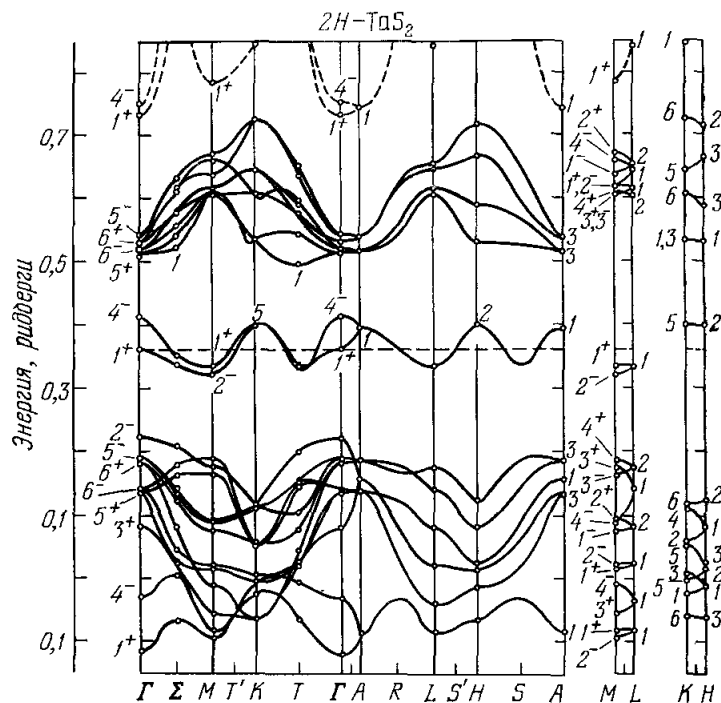


Рис. 8. Электронные энергии в  $2H\text{-TaS}_2$ , вычисленные по методу присоединенных плоских волн<sup>54</sup>.

в пять раз и зонная структура становится практически двумерной. Из результатов Матхейса следует также, что все особенности энергетического спектра электронов в зоне проводимости могут быть переданы с достаточной точностью в двумерном приближении. Этот вывод подтверждается обнаружением в спектре отражения кристаллов  $\text{TaS}_2$  ван-хововских сингулярностей в зонной структуре, характерных для электронов с двумерным движением (сингулярности типа седловых точек<sup>55</sup>).

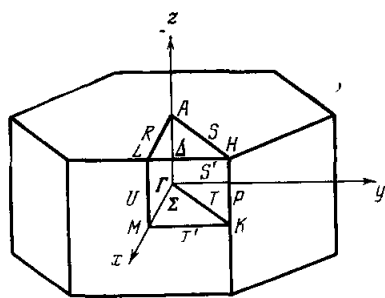


Рис. 9. Зона Бриллюэна для гексагональной решетки Браве.

пересекается с зоной  $\sigma$  для  $2H\text{-TaS}_2$  и  $2H\text{-NbSe}_2$ , хотя это пересечение и невелико. Вычисления Матхейса не дают такого пересечения. В то же время полученная Матхейсом малая ширина зоны проводимости согласуется с данными по фотоэмиссии (они дают ширину менее  $0,7 \text{ эВ}$ ) и с большой эффективной массой электрона, определенной по измерениям плазменной частоты (см. выше).

Подчеркнем, что все структуры, рассчитанные Матхейсом для  $\text{NbSe}_2$  и  $\text{TaS}_2$ , реализуются лишь в высокотемпературных политипах. Поэтому эти расчеты не могут дать описания тех низкотемпературных свойств слоистых металлов и полуметаллов, которые в сильной степени чувствительны к структуре поверхности Ферми. Однако результаты Матхейса дают информацию об особенностях поверхности Ферми высокотемпературных политипов, которые по предположению<sup>9</sup> определяют появление сверхструктуры при понижении температуры. Поверхность Ферми для  $1T\text{-TaS}_2$  в плоскости  $k_z = 0$ , полученная из расчетов<sup>54</sup>, показана на рис. 10, и она действительно содержит плоские участки, которые могут быть соединены смещением на вектор  $\mathbf{q}_0$ .

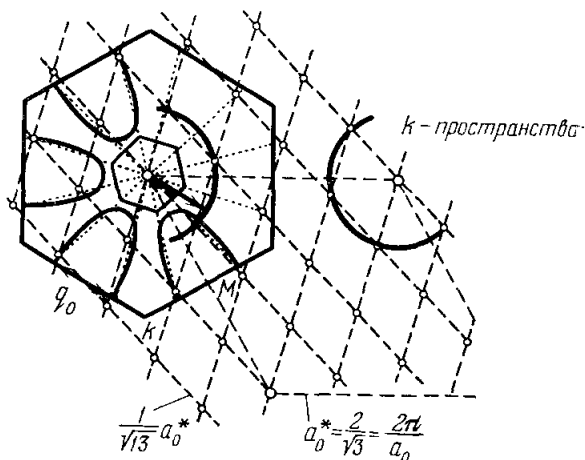


Рис. 10. Двумерная поверхность Ферми в  $1T\text{-TaS}_2$ . Показаны также вектор  $\mathbf{q}_0$ , {определяющий радиус диффузного рассеяния от сверхрешетки, и зона Бриллюэна, соответствующая сверхрешетке}.

в) Волна зарядовой плотности в слоистых соединениях. Если на поверхности Ферми есть участки, которые могут быть полностью совмещены при параллельном переносе на некоторый вектор  $\mathbf{q}_0$ , то спектр электронов удовлетворяет условию

$$\varepsilon(\mathbf{k}) - \varepsilon_F = -\varepsilon(\mathbf{k} - \mathbf{q}_0) + \varepsilon_F \quad (4)$$

для области электронных состояний  $\mathbf{k}$  с энергиями, близкими к фермиевской (при  $\varepsilon(\mathbf{k}) \rightarrow \varepsilon_F$ ). Условие (4) есть условие равенства энергий электрона и дырки с суммарным импульсом  $\mathbf{q}_0$ , и оно приводит к логарифмической особенности диэлектрической проницаемости  $\varepsilon(\omega, \mathbf{q})$  при  $\omega = 0$  и  $\mathbf{q} = \mathbf{q}_0$ <sup>52</sup>. В частности, условие (4) выполняется, если на поверхности Ферми есть плоские параллельные участки. Аналогичная особенность всегда имеет место в одномерной металлической системе электронов, так как в такой системе поверхность Ферми есть две точки с волновыми числами  $\pm k_F$ , и они всегда могут быть совмещены друг с другом при смещении на волновое число  $2k_F$  (логарифмическая особенность появляется, если области, которые удается совместить переносом на вектор  $\mathbf{q}_0$ , имеют ту же размерность, что и сама поверхность Ферми). В случае изотропной поверхности Ферми при переносе на вектор  $\mathbf{q}_0$  с  $|\mathbf{q}_0| = 2k_F$  удается совместить только две диаметрально противоположные точки фермиевской поверхности и логарифмическая особенность появляется лишь в производной  $\partial\varepsilon(0, q)/\partial q$  при  $q \rightarrow 2k_F$  (коновская аномалия диэлектрической проницаемости). В трехмерном металле со спектром (4), как и в одномерной системе электронов, логарифмическая особенность  $\varepsilon(0, \mathbf{q})$  при  $\mathbf{q} = \mathbf{q}_0$  приводит к появлению синусоидального смещения атомов из положений равновесия исходной решетки при понижении температуры ниже  $T_d$ . Смещения характеризуются волновым числом  $\mathbf{q}_0$ , и на плоских участках поверхности Ферми ниже  $T_d$  появляется энергетическая щель, соответствующая брэгговским отражениям от сверхструктуры. Однако эта щель может

закрывать лишь плоские параллельные участки поверхности Ферми. Поэтому в общем случае двумерной или трехмерной решетки, когда поверхность Ферми состоит не только из плоских участков, переход с появлением сверхструктуры (волны зарядовой плотности) оказывается переходом металл — металл или металл — полуметалл в зависимости от площади закрывающихся участков фермиевской поверхности. В одномерном же случае аналогичный пайерлсовский переход всегда является переходом металл — диэлектрик <sup>10</sup>.

В 1*T*-модификации энергетическая щель появляется на большей части поверхности Ферми. Так, согласно расчетам Вильсона <sup>37</sup> для 1*T*-TaSe<sub>2</sub> (они основаны на результатах Матхейса <sup>54</sup>), закрывается 12/13 поверхности Ферми при переходе от гексагональной решетки с периодом  $a$  к псевдогексагональной решетке с периодом  $\sqrt{13}a$ . Поэтому в результате появления сверхструктуры кристаллы 1*T*-TaSe<sub>2</sub> являются диамагнитными полуметаллами при низких температурах. При этом на части оставшейся поверхности Ферми появляется, по-видимому, особенность в плотности состояний, которая приводит к аномалиям электронной теплоемкости, отмеченным выше.

В 2*H*-модификациях NbSe<sub>2</sub>, TaS<sub>2</sub>, TaSe<sub>2</sub> в точке  $T_d$  закрывается лишь небольшая часть поверхности Ферми, низкотемпературные поли-типы и остаются парамагнитными металлами (см. дополн. при корр. 2 на стр. 480).

В ряду металлов NbSe<sub>2</sub>, TaS<sub>2</sub> и TaSe<sub>2</sub> часть закрывающейся поверхности Ферми возрастает, поскольку в этом ряду растет  $T_d$  и величина  $dp/dT$  ниже  $T_d$ . Структурный переход влияет, несомненно, и на сверхпроводящие свойства 2*H*-металлов. Согласно данным <sup>47</sup> в NbSe<sub>2</sub> при переходе под давлением из низкотемпературного политипа в высокотемпературный  $T_c$  возрастает на 0,2 °К, и это различие остается и при нормальном давлении, если высокотемпературный политип удастся сохранить (в метастабильном состоянии) при снятии давления. По-видимому, подавление  $T_c$  из-за структурного перехода является еще более сильным в TaS<sub>2</sub> и TaSe<sub>2</sub>, и с этим связаны низкие значения  $T_c$  этих кристаллов.

Согласно данным <sup>20a, 23</sup> при интеркалировании 2*H*-TaS<sub>2</sub> молекулами коллидина и пиколина высота пика в зависимости  $\chi(T)$  в точке  $T_d$  понижается по сравнению с неинтеркалированными кристаллами 2*H*-TaS<sub>2</sub> и пик в  $\chi(T)$  и излом в зависимости  $\rho(T)$  практически отсутствуют в кристаллах TaS<sub>2</sub>(Pu)<sub>1,2</sub>. После интеркалирования и последующего деинтеркалирования кристаллов TaS<sub>2</sub>, по сообщению <sup>58</sup>, исчезает также особенность в температурной зависимости проводимости. В этой же работе наблюдалось повышение  $T_c$  в кристаллах TaS<sub>2</sub>, TaSe<sub>2</sub>, NbS<sub>2</sub> и NbSe<sub>2</sub> после бомбардировки их ионами аргона. После бомбардировки критическая температура в TaS<sub>2</sub> и TaSe<sub>2</sub> достигала 4,2 и 2,5 °К соответственно, и авторы работы связывают это повышение  $T_c$  с подавлением структурных переходов из-за появления дефектов в решетке. Однако пока данные о температурной зависимости коэффициента Холла в интеркалированных и «дефектных» кристаллах отсутствуют, поэтому невозможно с полной достоверностью утверждать, что интеркалирование или бомбардировка ионами аргона подавляет структурный переход. Тем не менее такой вывод кажется довольно правдоподобным, поскольку при интеркалировании молекулы меняют период исходной решетки в слое (при этом возможно нарушение условия (4)) и, кроме того, интеркалирование ухудшает структуру кристаллов. В том и другом случае температура  $T_d$  должна уменьшаться, а при сильных нарушениях исходной структуры переход может оказаться полностью подавленным <sup>10, 59</sup> (см. дополн. при корр. 3 на стр. 481).



## 5. КРИТИЧЕСКАЯ ТЕМПЕРАТУРА, СКАЧОК ТЕПЛОЕМКОСТИ И ЩЕЛЬ В СЛОИСТЫХ СВЕРХПРОВОДНИКАХ

а) Влияние давления на  $T_c$ . В начале исследований сверхпроводимости слоистых соединений предполагали, что их критическая температура в сильной степени определяется взаимодействием слоев, и с увеличением этого взаимодействия величина  $T_c$  должна возрастать из-за подавления двумерных флуктуаций<sup>60</sup>. Эти соображения основывались на том, что в соединении  $Nb_{1+x}Se_2$  с увеличением  $x$  расстояние между слоями увеличивается, а  $T_c$  падает<sup>61</sup>. Однако после измерения  $T_c$  в зависимости от давления в  $2H-NbSe_2$  и  $3R-NbS_2$  выяснилось, что изменение  $T_c$  скоррелировано скорее с изменениями параметра  $a$  внутри слоя, чем с изменением расстояния между проводящими слоями<sup>62</sup>. Позже Дзялошинский и Кац<sup>63</sup> показали, что в слоистых сверхпроводниках флуктуации не подавляют сверхпроводящий дальний порядок даже при очень малом взаимодействии слоев (см. ниже, раздел а) гл. 7). Самбонги осуществил в  $2H-NbSe_2$  одностороннее сжатие вдоль  $c$ -оси; оказалось, что  $T_c$  с ростом такого сжатия падает<sup>47б</sup>. Сейчас нет никаких сомнений в том, что рост  $T_c$  под давлением в  $2H-NbSe_2$  (до 8 °К при росте давления до 140 кбар<sup>64-66</sup>) связан с уменьшением параметра решетки внутри слоя  $a$ .

б) Интеркалирование и проблема высокотемпературной сверхпроводимости. Надежды на повышение  $T_c$  при интеркалировании связаны с идеями Литтла и Гинзбурга об экситонном механизме сверхпроводимости. Согласно предложению<sup>6</sup> нужно создать систему, в которой проводящие слои должны быть соединены с молекулярными или полупроводниковыми слоями. Поляризация молекул или полупроводника электронами проводимости должна приводить к эффективному притяжению проводящих электронов. Поскольку величина  $T_c$  пропорциональна частоте возбуждений поляризующейся системы, то при замене фононного механизма (частоты порядка дебаевской) экситонным механизмом (частоты порядка 0,1—0,3 эв) можно было бы ожидать повышения  $T_c$ . При этом двумерные системы<sup>6</sup> имеют то преимущество перед одномерными системами<sup>5</sup>, что флуктуации, разрушающие сверхпроводящий дальний порядок, в них менее существенны<sup>67</sup>. Однако во всех полученных до сих пор интеркалированных соединениях с молекулами  $T_c < 6$  °К, и нет никаких указаний на то, что сверхпроводимость этих соединений определяется нефононным механизмом. Оценки эффективности экситонного механизма в слоистых соединениях с молекулами<sup>68</sup> показали, что в таких соединениях экситонный механизм малоэффективен по сравнению с фононным из-за локализованного характера молекулярных возбуждений и невозможности из-за этого реализовать большую передачу импульса порядка  $2k_F$  при сравнительно малой энергии возбуждения порядка 0,1 эв. Этот вывод по существу был подтвержден Литтлом<sup>69</sup>, который вычислил эффективность притяжения электронов проводящей плоскости в присутствии около нее ряда конкретных молекул. Взаимодействие через экситоны оказалось сравнимым по величине с фононным только при приближении молекул к плоскости на расстояние  $R=1,5$  Å, меньшее ван-дер-ваальсова ( $\approx 3$  Å), и только при малых значениях  $2k_F$  для электронов проводимости внутри слоя ( $2k_F = 0,33$  Å<sup>-1</sup>, что соответствует  $\epsilon_F \approx 0,1$  эв)\*).

\*) При малом значении  $\epsilon_F$  невозможно выполнить условие, требующее, чтобы величина  $\epsilon_F$  значительно превышала энергию тех возбуждений, которые обеспечивают экситонный механизм сверхпроводимости. В то же время только при выполнении этого условия притяжение электронов из-за обмена экситонами будет превосходить кулоновское отталкивание электронов проводимости.

Более многообещающими с точки зрения экситонного механизма сверхпроводимости могут быть кристаллы с чередующимися металлическими и полупроводниковыми слоями. Большую передачу импульса порядка  $2k_F$  при сравнительно малой энергии возбуждений порядка  $0,1 \text{ эВ}$  в них можно реализовать, если валентная зона и зона проводимости будут разнесены на импульс  $g$  с  $g \approx 2k_F$ . По-видимому, системы такого типа и родственные им системы типа сэндвичей кажутся наиболее перспективными с точки зрения проблемы высокотемпературной сверхпроводимости <sup>70</sup>. В работе <sup>3</sup> сообщается о создании смешанных кристаллов  $\text{TaS}_2$  и  $\text{WS}_2$ ,  $\text{NbSe}_2$  с  $\text{MoS}_2$  и т. п., однако пока об их свойствах нет какой-либо информации.

в) К р и т и ч е с к а я т е м п е р а т у р а д л я и н т е р к а л и р о в а н н ы х с о е д и н е н и й. Наиболее хорошо исследованы интеркалированные соединения  $2H\text{-TaS}_2$ , и в них  $T_c$  выше, чем у исходного соединения (от 2 до  $4,5^\circ\text{K}$ , в то время как у  $2H\text{-TaS}_2$   $0,8\text{--}2^\circ\text{K}$ ; для  $\text{NbSe}_2$  и  $\text{NbS}_2$  ситуация является противоположной — интеркалирование уменьшает  $T_c$  примерно до  $4^\circ\text{K}$ ).

Прежде всего интеркалированные соединения  $2H\text{-TaS}_2$  дают доказательство независимости  $T_c$  от расстояния между слоями. Так, для  $\text{TaS}_2$  (октадециламин)<sub>1/3</sub> с расстоянием  $56 \text{ \AA}$  между слоями значение  $T_c$  примерно такое же, как и для других интеркалированных соединений ( $\approx 3^\circ\text{K}$ ). Поэтому изменение  $T_c$  при интеркаливании связано, в основном, с изменением электронных характеристик проводящего слоя (из-за перехода части электронов с молекул и действия потенциала заряженных молекулярных групп). Действительно, уже в работе <sup>16</sup> была замечена тенденция к уменьшению  $T_c$  при увеличении числа молекул, приходящихся на атом Ta. Эта тенденция подтвердилась после получения соединений  $2H\text{-TaS}_2$ , интеркалированных *n*-алкил-аминами <sup>15</sup>. Линейные молекулы этого ряда отличаются только числом углеродных групп, которые мало влияют на донорную способность азотной группы молекул. Оказалось, что по мере роста длины молекулы  $T_c$  падает (от  $4,2^\circ\text{K}$  для  $\text{NH}_3$  до  $1,8^\circ\text{K}$  для октиламина) до тех пор, пока молекулы располагаются параллельно слоям и уменьшается число молекул на атом Ta (расстояние между слоями при этом остается почти постоянным). При дальнейшем увеличении длины молекул, начиная с *n*-нониламина, молекулы располагаются уже перпендикулярно слоям, расстояние между слоями растет с увеличением длины молекулы, а  $T_c$  почти не меняется.

Изменение  $T_c$  несомненно зависит от вида молекул, однако в настоящее время неясно, какими именно электронными характеристиками молекулы определяется  $T_c$  интеркалированных соединений. Отметим, лишь, что обнаружена корреляция между частотами квадрупольного резонанса на атомах *N* молекул до их интеркаливания и повышением  $T_c$  интеркалированных кристаллов  $2H\text{-TaS}_2$  <sup>71</sup>. Отметим, что часть повышения  $T_c$  связана с изменением степени совершенства кристаллов при интеркаливании, так как по данным <sup>16</sup> после деинтеркаливания кристаллов  $\text{TaS}_2$  значения  $T_c$  ( $1\text{--}1,5^\circ\text{K}$ ) остаются более высокими, чем те, которые были до интеркаливания ( $\approx 0,8^\circ\text{K}$ ).

Как уже отмечалось выше,  $\text{MoS}_2$ ,  $\text{WS}_2$  и  $\text{WSe}_2$  являются полупроводниками, и в них сверхпроводимость не обнаружена. После их интеркаливания щелочными металлами и щелочно-земельными металлами с аммиаком получают кристаллы со значениями  $T_c$  от 3 до  $6^\circ\text{K}$ . Авторы работ <sup>25-28</sup> связывают появление металлических свойств после интеркаливания с переходом электронов с атомов металла на слои  $\text{MX}_2$  (одна из *d*-подзон при этом становится частично заполненной).

г) Скачок теплоемкости, величина щели и применимость теории БКШ к слоистым сверхпроводникам. Измерения скачка теплоемкости и энергетической щели в слоистых сверхпроводниках интересны в первую очередь потому, что в этих соединениях можно ожидать отклонений от теории БКШ, вызванных сильной анизотропией. Так, щель в этих соединениях может оказаться анизотропной, т. е. ее величина может зависеть от положения импульса на поверхности Ферми.

Согласно теории БКШ скачок теплоемкости  $\Delta c$  при сверхпроводящем переходе должен составлять  $2,43 \gamma T_c$ . Отношение  $\Delta c / \gamma T_c$ , близкое к 2,4, наблюдалось в  $2H-NbSe_2$ <sup>31</sup>,  $2H-TaS_2$ <sup>32</sup> и  $H_{0,06}TaS_2$ <sup>206</sup>. В то же время в  $TaS_2(Pu)_{1/2}$  и  $TaS_2(2,6\text{-диметилпиридин})_{1/5}$  отношение  $\Delta c / \gamma T_c$  оказалось равным лишь 0,8 и 0,65 соответственно<sup>32</sup>. По-видимому, нужны дополнительные измерения теплоемкости на монокристаллах (в работе<sup>32</sup> исследовались порошки), прежде чем возникнет необходимость отказа от теории БКШ для описания сверхпроводимости в интеркалированных соединениях с молекулами.

Измерения пропускания света в тонких кристаллах  $2H-NbSe_2$  (с толщиной 200—600 Å) при температурах выше и ниже  $T_c$  дали значение оптической щели  $2\Delta = 0,00215$  эв при 1,6 °К и  $2\Delta/k_B T_c = 3,7$  в соответствии с теорией БКШ<sup>72</sup>. В пределах ошибок измеренные значения щели для света, поляризованного вдоль и поперек слоя, совпадали. Туннельные эксперименты Морриса и Колемана<sup>3</sup> дали среднее значение щели в  $NbSe_2$  около 0,00124 эв при 1,1 °К. Это значение могло бы соответствовать щели для импульсов, перпендикулярных слоям, однако результаты Говарда для средней щели в тех же туннельных системах оказались иными, и значение щели, полученное им, находится в согласии с теорией БКШ<sup>73</sup>.

## 6. КВАЗИДВУМЕРНАЯ СВЕРХПРОВОДИМОСТЬ И МОДЕЛЬ ДЖОЗЕФСОНОВСКОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ СЛОЕВ

а) Квазидвумерная сверхпроводимость. Определим прежде всего, в каких случаях сильная анизотропия движения электронов приводит к качественно новому (квазидвумерному) поведению электронов в слоистых соединениях. Рассмотрим какой-либо эффект, характеризующий энергией  $\epsilon_0$  на один электрон. Тогда по отношению к этому эффекту систему электронов можно считать двумерной, если энергия электрона  $\epsilon_\perp$ , связанная с движением его между слоями, много меньше, чем  $\epsilon_0$ . В противоположном предельном случае  $\epsilon_0 \ll \epsilon_\perp$  мы имеем дело с обычной анизотропией. Для сверхпроводимости характерной энергией  $\epsilon_0$  является величина щели  $\Delta(T)$  при данной температуре  $T$ . При прыжковом механизме проводимости поперек слоев  $\epsilon_\perp = \hbar / \tau_\perp$ , где  $\tau_\perp$  — время перескока между двумя соседними слоями, и условие квазидвумерной сверхпроводимости имеет вид<sup>74, 75</sup>

$$\frac{\hbar}{\tau_\perp} \ll \frac{\Delta^2(T)}{T_c} \approx T_c - T. \quad (5)$$

Если условие (5) выполнено, то при рассмотрении тех сверхпроводящих свойств, которые не связаны непосредственно с движением электронов между слоями, электронную систему можно считать двумерной. В то же время движение сверхпроводящих электронов между слоями в этом случае будет джозефсоновским<sup>76</sup>. Действительно, при условии (5) ток между слоями не может разрушить сверхпроводимость внутри слоев, и плотность тока  $j_{n, n+1}$  между слоями  $n$  и  $n+1$  может быть вычислена по теории возмущений в предположении, что параметры порядка слоев  $\Delta_n$  и  $\Delta_{n+1}$

заданы \*). Как и в случае обычных джозефсоновских константов, ток  $j_{n,n+1}$  в этой ситуации определяется формулой]

$$j_{n,n+1} = j_c(\Delta) \sin(\varphi_n - \varphi_{n+1}), \quad (6)$$

где  $\varphi_n$  — фаза параметра порядка в слое  $n$ . Отметим, что для появления джозефсоновских эффектов в обычных туннельных контактах требуется, чтобы вероятность прохождения электрона через барьер в контакте была бы много меньше единицы <sup>77</sup>. В слоистых соединениях для появления джозефсоновского взаимодействия слоев требуется более сильное условие (5). Это связано с тем, что в обычных джозефсоновских контактах между массивными металлами сверхпроводимость является объемным эффектом, и он сильнее, чем поверхностный эффект туннелирования электронов между сверхпроводниками. В слоистых соединениях толщина слоев по существу атомная, и оба эффекта (сверхпроводимость и туннелирование) имеют одинаковую размерность.

Посмотрим теперь, в каких слоистых соединениях выполняется условие (5). Если  $d$  — расстояние между проводящими слоями, то величина  $\tau_{\perp}^{-1}$  связана с коэффициентом диффузии  $D_{\perp}$ , проводимостью  $\sigma_{\perp}$  и коэффициентом  $\gamma$  в электронной теплоемкости соотношениями (2) и

$$\sigma_{\perp} = e^2 D_{\perp} N(0), \quad D_{\perp} = d^2 \tau_{\perp}^{-1}. \quad (7)$$

Пользуясь данными табл. I, мы можем теперь оценить величины  $\hbar/\tau_{\perp}$  при низких температурах ( $T < 10$  °K). Для  $\text{TaS}_2(\text{Pu})_{1/2}$  при  $\sigma_{\perp} = 0,15 \text{ ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$  получаем  $\hbar/\tau_{\perp} \approx 0,03$  °K, и условие (4) выполняется практически всюду ниже  $T_c$ . В  $4\text{Hb-TaS}_2$  величина  $\hbar/\tau_{\perp} \approx 10$  °K и при  $T \ll T_c$  реализуется промежуточный случай  $\hbar/\tau_{\perp} \approx \Delta$ . В  $\text{TaS}_2$  и  $\text{NbSe}_2$  мы имеем дело с обычной анизотропной сверхпроводимостью, так как  $\hbar/\tau_{\perp} \approx 10^2 - 10^3$  °K.

б) Дифференциально - разностные уравнения Гинзбурга—Ландау для квазидвумерных сверхпроводников. В разделе а) гл. 7 будет показано, что в квазидвумерных системах ниже  $T_c$  существует сверхпроводящий дальний порядок, и к ним применима обычная теория сверхпроводимости и, в частности, теория БКШ. Однако слоистые сверхпроводники при условии (5) обладают рядом специфических особенностей, сходных с теми, которые наблюдаются в джозефсоновских контактах. Эти особенности проявляются уже в области температур около  $T_c$  (в области, где  $\hbar/\tau_{\perp} \ll \Delta^2(T)/T_c \ll \Delta(0)$ ), и они могут быть описаны с помощью уравнений для параметра порядка Гинзбурга — Ландау. Для вывода этих уравнений из общих уравнений теории БКШ воспользуемся обычной процедурой Горькова <sup>78</sup>. Линейные по  $\Delta$  члены уравнений Гинзбурга — Ландау получаются из интегрального уравнения для параметра порядка  $\Delta(\mathbf{r})$  (см., например, гл. 5 в книге <sup>79</sup>)

$$\Delta(\mathbf{r}) = \int \lambda(\mathbf{r}') K(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \Delta(\mathbf{r}') d\mathbf{r}', \quad \omega = 2\pi T \left( n + \frac{1}{2} \right), \quad (8)$$

$$K(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \sum_{\omega} G(\omega, \mathbf{r}, \mathbf{r}') G(-\omega, \mathbf{r}, \mathbf{r}'),$$

где  $G(\omega, \mathbf{r}, \mathbf{r}')$  — одноэлектронная температурная функция Грина в «частотном» представлении,  $\lambda(\mathbf{r}')$  — параметр притяжения электронов из-за их взаимодействия с фононами. В обычных изотропных металлах

\*) В чисто двумерной системе флуктуации фазы разрушают дальний сверхпроводящий порядок. Однако переходы электронов между слоями полностью подавляют такие флуктуации, причем параметр порядка внутри слоя практически не зависит от вероятности переходов электронов между слоями. Этот вопрос рассмотрен более подробно в разделе а) гл. 7.

электронная плотность практически постоянна в пространстве, и в отсутствие внешнего поля ядро  $\lambda K(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  является разностным, а  $\Delta$  не зависит от  $\mathbf{r}$ . В слоистых и особенно в интеркалированных соединениях электронная плотность (как и параметр порядка) сосредоточена, в основном, в проводящих слоях, и ядро  $\lambda(\mathbf{r}') K(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  не является разностным по координатам  $z$  и  $z'$  даже в отсутствие внешнего поля. Однако уравнения теории БКШ для таких систем можно значительно упростить, если ограничиться описанием сверхпроводимости внутри проводящих слоев, оставив вне поля зрения области, где электронная плотность мала (именно такое описание используется для джозефсоновских контактов). Переход к такому рассмотрению осуществляется переходом от непрерывного координатного представления  $\mathbf{r} = (\mathbf{\rho}, z)$  к представлению Ванье  $(\mathbf{\rho}, n)$  по координате  $z$ . При таком переходе движение электрона вдоль и поперек слоя будем считать независимым, и дискретная переменная  $n$  указывает номер слоя. Параметр порядка в представлении Ванье выражается через функцию  $\Delta(\mathbf{r})$  с помощью соотношения

$$\Delta_{n_1 n_2}(\mathbf{\rho}) = \int_{-\infty}^{+\infty} \Delta(\mathbf{\rho}, z) w_{n_1}(z) w_{n_2}(z) dz, \quad (9)$$

где  $w_n(z)$  — функция Ванье слоя  $n$ . В соотношении (9) и соответствующих уравнениях для  $\Delta$  можно оставить лишь члены, не содержащие интегрирования по функциям Ванье разных слоев (отброшенные при этом члены малы в меру малости отношения  $\epsilon_{\perp}/\epsilon_F$ ). После этого уравнение (8) принимает вид

$$\Delta_n(\mathbf{\rho}) = \Lambda \sum_{n'} \int_{-\infty}^{+\infty} d\mathbf{\rho}' K_{n, n'}(\mathbf{\rho} - \mathbf{\rho}') \Delta_{n'}(\mathbf{\rho}'), \quad \Lambda = \int_{-\infty}^{+\infty} \lambda(z) |w_n(z)|^4 dz = \frac{\bar{\lambda}}{d_0}, \quad (10)$$

где  $\bar{\lambda}$  — среднее значение взаимодействия по проводящему слою толщиной  $d_0$ . Ядро  $K_{n, n'}$  является теперь разностным по дискретным переменным  $n$  и  $n'$  в силу трансляционной симметрии вдоль оси  $z$ . Недиagonальные элементы ядра  $K_{0, n}$  при  $\epsilon_{\perp} \ll T_c$  меньше, чем диагональный элемент  $K_{0, 0}$ , в меру малости величины  $(\epsilon_{\perp}/T_c)^n$  при диффузионном (прыжковом) движении электронов между слоями<sup>75</sup>. Поэтому в интегро-разностном уравнении (10) можно оставить лишь взаимодействие ближайших слоев. При  $\tau = (T - T_c)/T_c \ll 1$  из (10) можно получить уравнение для параметра порядка Гинзбурга — Ландау, дифференциальное по  $\mathbf{\rho}$  и разностное по  $n$ . Действительно, характерной длиной ядра  $K$  вдоль слоя является корреляционная длина  $\xi_0$ . При  $\tau \ll 1$  параметр порядка будет меняться на длине  $\xi(T) = \xi_0/\sqrt{\tau}$  вдоль слоя, и при  $\xi(T) \gg \xi_0$  интегральное по  $\mathbf{\rho}$  уравнение (10) можно заменить дифференциальным.

Рассмотрим, далее, случай, когда сверхпроводник внутри слоя является изотропным и чистым (длина свободного пробега в слое  $l_{\parallel} \gg \xi_0$ ) и введем параметр Гинзбурга — Ландау  $\psi_n = \sqrt{7\zeta(3)} N \Delta_n / 4\pi T_c$  ( $\zeta(x)$  — функция Римана). Добавляя к (10) члены третьего порядка по  $\psi_n$  и вводя градиентно-инвариантным образом векторный потенциал  $\mathbf{A}$ , получим

$$\left[ \frac{\hbar^2}{4m_{\parallel}} \left( -i \frac{\partial}{\partial \mathbf{\rho}} - \frac{2e}{\hbar c} \mathbf{A} \right)^2 + \frac{1}{\eta} \left( -\tau + \frac{2d_0}{Nd} |\psi_n|^2 \right) \right] \psi_n +$$

$$+ \frac{t}{\eta} (2\psi_n - \psi_{n+1} e^{-i\chi n} - \psi_{n-1} e^{i\chi n}) = 0, \quad \mathbf{A} = (A_x, A_y), \quad (11)$$

$$\chi_n = \frac{2e}{\hbar c} \int_{nd}^{(n+1)d} A_z dz, \quad \eta = \frac{7\zeta(3) \epsilon_F}{(2\pi T_c)^2}, \quad t = \frac{\pi \hbar}{8\tau_{\perp} T_c}.$$

Для плотности тока  $\mathbf{j}_n(\rho)$  внутри слоя  $n$  и плотности тока  $j_z(n, n+1)$  между слоями  $n$  и  $n+1$  получаем

$$\mathbf{j}_n(\rho) = -\frac{ie\hbar}{2m_{||}} \left( \psi_n^* \frac{\partial}{\partial \rho} \psi_n - \psi_n \frac{\partial}{\partial \rho} \psi_n^* \right) - \frac{2e^2}{mc} A(n) |\psi_n|^2, \quad (12a)$$

$$j_z(n, n+1) = -\frac{2ietd}{\hbar\eta} [\psi_n^* \psi_{n+1} e^{-i\chi_n} - \psi_n \psi_{n+1}^* e^{i\chi_n}]. \quad (12b)$$

В том случае, когда движение электронов между слоями является зонным ( $l_{\perp} \gg d$ ) и электронный спектр имеет вид

$$\varepsilon(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2}{2m} (k_x^2 + k_y^2) + 2b(1 - \cos k_z d), \quad 0 \leq k_z d \leq 2\pi, \quad (13)$$

джозефсоновское взаимодействие слоев реализуется в случае  $b \ll \Delta(T)^*$ . При  $b \ll T_c$  получаем  $t = 7\zeta(3) (b/8\pi T_c)^2$  и  $\eta = 7\zeta(3) \varepsilon_F / (4\pi T_c)^2$ . В такой модели уравнения (11) и (12) могут быть получены точно таким же способом, каким получают уравнения для джозефсоновских контактов в модели туннельного гамильтониана<sup>77</sup>. Уравнения (11), (12) были впервые получены Лоуренсом и Дониакон<sup>76</sup> именно таким методом.

Уравнение (12b), справедливое при  $\tau \ll 1$ , эквивалентно уравнению (6) с  $j_c = etd^2 N \tau / \hbar \eta d_0$ . Однако фактически уравнение (6) для тока между слоями справедливо при всех температурах и  $j_c = etd^2 N_s / 2\hbar \eta d_0$ , где  $N_s$  — число «сверхпроводящих» электронов при данной температуре<sup>78</sup>.

Из уравнения (10) следует, что при  $\hbar/\tau_{\perp} \ll T_c$  формула БКШ для  $T_c$  слоистых сверхпроводников имеет вид

$$T_c \approx \hbar \omega_D \exp \left( -\frac{1}{g} \right), \quad g = \Lambda N_2(0) = \bar{\Lambda} N_2(0) d_0^{-1}, \quad (14)$$

где  $N_2(0)$  — двумерная плотность состояний внутри слоя, равная  $m_{||}/2\pi\hbar^2$  в изотропном случае. По порядку величины толщина проводящего слоя  $d_0$  в дихалькогенидах порядка 2 Å. Из формулы (14) следует, что при интеркалировании (или под действием давления)  $T_c$  меняется лишь в меру изменения характеристик проводящего слоя ( $\Lambda$  и  $N_2(0)$ ), и эти изменения обычно невелики<sup>\*\*</sup>). В то же время все термодинамические и кинетические параметры слоистых соединений (например, теплоемкость, электропроводимость и т. п.) определяются средней плотностью состояний по всему объему, которая равна  $m_{||}/2\pi\hbar^2 d$  при изотропном движении электронов в слое. Из уравнений (10) и (12) следует также, что  $T_c$  зависит от числа слоев  $N$  в кристалле лишь в той мере, в какой меняются характеристики  $\Lambda$  и  $N_2(0)$  внутри проводящего слоя из-за присутствия соседних слоев<sup>\*\*\*</sup>).

в) Джозефсоновские эффекты в квазидвумерных сверхпроводниках. В условиях, когда внешние поля не могут изменить величину модуля параметра порядка в слое (электрическое поле, перпендикулярное слоям, и магнитное поле  $H_{||}$ ), в квазидвумерных сверхпроводниках будут наблюдаться эффекты, качественно сходные с теми, которые характерны для джозефсоновских контактов.

\*) Практически случай  $l_{\perp} \gg d$  при  $b \ll T_c$ , по-видимому, невозможен.

\*\*) Некорректный переход к дискретному представлению в уравнениях БКШ, использованный в<sup>80</sup>, приводит к неверному выводу о том, что параметр  $\Lambda \sim d^{-1}$  и что  $T_c$  поэтому существенно зависит от расстояния между проводящими слоями.

\*\*\*)) В работе<sup>81</sup> не был учтен член  $2t\psi_n/\eta$  в левой части уравнения (11) и получена зависимость  $T_c$  от числа слоев в кристалле:  $T_c(N) = T_c(1) [1 + 2\eta t \cos(\pi/(N+1))]$ . Этот вывод неверен, и таким способом невозможно объяснить уменьшение  $T_c$  в NbSe<sub>2</sub> по мере уменьшения числа слоев<sup>186</sup>.

По существу слоистые соединения при условии (5) представляют собой набор параллельно расположенных джозефсоновских контактов со сверхпроводниками атомной толщины. Поэтому при постоянной разности потенциалов  $U$ , приложенной перпендикулярно слоям, может наблюдаться переменный джозефсоновский ток на частоте  $\omega = 2eU/\hbar N$ , где  $N$  — число слоев, между которыми приложено напряжение  $U$ <sup>75,82</sup>. В квазидвумерных сверхпроводниках должны существовать также собственные колебания, соответствующие джозефсоновским плазменным колебаниям<sup>76</sup>. В слоистых системах эти эффекты усложняются, однако, тем, что внешние поля не могут быть заэкранированы одним проводящим слоем атомной толщины. Влияние этого обстоятельства на нестационарные эффекты Джозефсона в электрическом поле в слоистых системах еще не исследовано. Поведение же слоистых квазидвумерных сверхпроводников в слабом магнитном поле  $H_{\parallel}$  в силу этого обстоятельства оказывается весьма своеобразным и, в частности, структура вихря в слоистых системах с  $\varepsilon_{\perp} \ll \Delta^2/T_c$  отличается как от структуры вихря Абрикосова для изотропных сверхпроводников второго рода, так и от структуры вихря в обычных джозефсоновских контактах между двумя массивными сверхпроводниками<sup>77</sup> (см. ниже раздел а) гл. 8).

## 7. СВЕРХПРОВОДЯЩИЕ ФЛУКТУАЦИИ В КВАЗИДВУМЕРНЫХ СИСТЕМАХ

а) Существование сверхпроводящего дальнего порядка. Райс<sup>83</sup> и Хоэнберг<sup>84</sup> показали, что в одномерных и двумерных системах существование сверхпроводящего дальнего порядка невозможно из-за флуктуаций\*). Это утверждение, однако, неприменимо к квазиодномерным и квазидвумерным системам. Дзялошинский и Кац (см. 19,87) показали, что даже очень слабое перекрытие волновых электронных функций соседних слоев полностью подавляет флуктуации фазы, разрушающие дальний порядок в чисто двумерной системе. Действительно, оценим, следуя работам<sup>68,87</sup>, ту область около критической температуры  $T_c$  (полученной в приближении самосогласованного поля), в которой флуктуации фазы существенно изменяют результаты приближения самосогласованного поля, не учитывающего флуктуации. В рамках функционала Гинзбурга — Ландау классические (тепловые) флуктуации можно учесть так, как это сделал Райс<sup>83</sup>. Вычислим корреляционную функцию параметра порядка Гинзбурга — Ландау  $g_n(\mathbf{r}) = \langle \psi_n^*(\mathbf{r}) \psi_0(0) \rangle$ <sup>68, 82, 88</sup>, используя квадратичный по  $\psi_n(\mathbf{r})$  функционал, соответствующий уравнениям (14), и пренебрегая несущественными в квазидвумерном случае флуктуациями модуля параметра порядка

$$\langle \psi_n^*(\mathbf{r}) \psi_0(0) \rangle = \int \psi_n^*(\mathbf{r}) \psi_0(0) e^{-F(\varphi_k(\mathbf{r}))/T} D\varphi_k \left[ \int e^{-F(\varphi_k(\mathbf{r}))} D\varphi_k \right]^{-1}, \quad (15)$$

$$F(\varphi_k(\mathbf{r})) = \psi_0^2 \sum_k \left\{ \frac{\hbar^2}{2m_{\parallel}} \left( \frac{\partial \varphi_k}{\partial \mathbf{r}} \right)^2 + \frac{2t}{\eta} [1 - \cos(\varphi_{k+1} - \varphi_k)] \right\},$$

$$\psi_k(\mathbf{r}) = \psi_0 e^{i\varphi_k(\mathbf{r})}, \quad \psi_0^2 = \frac{N\tau d}{2d_0}.$$

В результате при  $\varepsilon_{\perp} \ll T_c$  ( $t \ll 1$ ) получаем для величины  $g(\infty) = \lim_{\mathbf{r} \rightarrow \infty} g(\mathbf{r})$ , характеризующей дальний сверхпроводящий порядок<sup>68, 82</sup>,

$$g(\infty) = \psi_0^2 e^{-\mu}, \quad \mu = \frac{T}{\tau \varepsilon_F} |\ln t|. \quad (16)$$

\*) Вместе с тем в двумерных системах сверхпроводящие свойства могут проявляться и без реализации в них дальнего порядка<sup>85,86</sup>.

Из (16) видно, что даже при очень малой величине  $t$  флуктуации не изменяют решение самосогласованного поля во всей области температур кроме очень близкой окрестности  $T_c$  (критической области). По-видимому, учет квантовых флуктуаций не изменит существенно оценку (16) (в квазидвумерных системах оценка, соответствующая (16), мало меняется после учета квантовых флуктуаций<sup>89</sup>).

Итак, для описания квазидвумерной сверхпроводимости можно использовать обычный метод самосогласованного поля. В рамках этого метода при  $\varepsilon_{\perp} \ll T_c - T$  систему электронов можно считать двумерной, если рассматриваются характеристики системы, которые отличны от нуля при  $\varepsilon_{\perp} \rightarrow 0$  (такие, как  $T_c$ ,  $H_{c2}$ , но не  $H_{c1}$  (||)).

б) Сверхпроводящие флуктуации выше  $T_c$  в квазидвумерных системах. Хотя переходы электронов между слоями подавляют флуктуации параметра порядка, тем не менее флуктуации в квазидвумерных системах оказываются более сильными, чем в обычных трехмерных сверхпроводниках. Так, для изотропных сверхпроводников в выражении (16) величина  $\mu$  порядка  $TT_c/\varepsilon_F^2\tau$ <sup>90</sup>, и в них область заметных флуктуаций значительно уже, чем в квазидвумерных системах. Фактически в слоистых сверхпроводниках с  $\varepsilon_{\perp} \ll T_c$  в области температур  $T - T_c \gg \varepsilon_{\perp}$  можно не учитывать переходы электронов между слоями. При этих условиях к слоистым сверхпроводникам применимы все расчеты флуктуационных величин, которые получены для чисто двумерных систем. Вблизи  $T_c$  (т. е. в области  $\varepsilon_{\perp} \ll T - T_c < T_c$ ) справедливы результаты, полученные методом функционала Гинзбурга — Ландау, и они показывают, что флуктуационная диамагнитная восприимчивость  $\chi_{\perp}$ , перпендикулярная слоям, а также проводимость на постоянном токе  $\sigma_{||}$  и теплоемкость растут при  $T \rightarrow T_c$  пропорционально  $\tau^{-1} = T_c/(T - T_c)$ <sup>91-92</sup> (в трехмерном случае  $\chi \sim \tau^{-1/2}$ ). В области  $T - T_c \ll \varepsilon_{\perp}$  флуктуации приобретают трехмерный характер. Переход от трехмерного поведения к двумерному по мере увеличения температуры  $T - T_c$  был рассчитан Ямайи<sup>93</sup> в рамках функционала Гинзбурга — Ландау, соответствующего уравнениям (11)\*. В области  $T - T_c \ll T_c$  в случае произвольного  $\beta = \hbar/\tau_{\perp}T_c$  получаем выражение

$$\chi_{\perp} = -\frac{k_B T_c}{3\pi} \left(\frac{e}{\hbar c}\right)^2 \frac{\xi_{GL}^2(0)}{\sqrt{\tau((\pi^2\beta/2) + \tau)}}, \quad \xi_{GL}^2 = -\frac{2e}{\hbar c} T_c \left(\frac{dH_{c2\perp}}{dT}\right)_{T_c}. \quad (17)$$

К настоящему времени экспериментально исследованы лишь диамагнитные флуктуации в  $\text{TaS}_2(\text{Pu})_{1/2}$ <sup>95, 96</sup> и флуктуации микроволнового поглощения в  $2H\text{-NbSe}_2$ <sup>97</sup>. Для  $\text{NbSe}_2$ , согласно оценкам раздела а) гл. 6, параметр «размерности»  $\beta$  велик ( $\approx 100$ ) и в соответствии с этим экспериментальные результаты<sup>97</sup> описываются формулой для флуктуационной микроволновой проводимости трехмерной системы<sup>98</sup> в более широком интервале температур, чем формулой, полученной для двумерного случая. В  $\text{TaS}_2(\text{Pu})_{1/2}$ , согласно оценкам раздела а) гл. 6, можно ожидать почти двумерного поведения флуктуаций. Действительно, в работе<sup>95</sup> было обнаружено, что флуктуационная восприимчивость  $\chi_{\perp}$  выше  $T_c$  очень медленно падала с ростом температуры, и зависимость  $\chi_{\perp} \sim 1/T$  выполнялась в интервале температур от 10 до 35 °К. Соответствующий диамагнитный момент  $M_{\perp}$  не исчезал в магнитных полях, превышающих  $H_{c2\perp}(T=0)$ . Широкая температурная область флуктуаций и независимость  $M_{\perp}$  от  $H$  поставили под сомнение предположение авторов<sup>95</sup> о том, что наблюдаемый ими диамагнитный момент вызван только

\*) Аналогичные расчеты для проводимости в магнитном поле проделаны недавно Клеммом<sup>94</sup>.



сверхпроводящими флуктуациями <sup>20a</sup>. Сверхпроводящие флуктуации диамагнитного момента вблизи  $T_c$  можно измерить более точно, и это было сделано в работе <sup>96</sup>. В области от  $T_c$  до  $1,2 T_c$  Прюбер, Бизлей и Шволл обнаружили зависимость  $\chi_{\perp} = a\tau^{-1}$  с  $a = 2,5 \cdot 10^{-7} \text{ см}^3/\text{г}$ , и по данным <sup>20a</sup> в этой области температур соответствующий диамагнитный момент быстро падал с ростом поля  $H$  выше  $H_{c2\perp}(0)$ . Однако, как показал Герхардтс <sup>80</sup>, сама по себе зависимость  $\chi \sim \tau^{-1}$  в некоторой области температур вблизи  $T_c$  еще не свидетельствует о том, что реализуется чисто двумерный случай. Действительно, область с такой зависимостью есть и в трехмерных системах ( $\beta \gg 1$ ), и с уменьшением  $\beta$  она лишь расширяется в сторону более низких температур. Постоянная  $a$  определяется значениями  $\xi_{GL}(0)$  и  $\beta$ , и, взяв  $\xi_{GL}(0)$  из данных для  $H_{c2}(\perp)$ , Герхардтс получил  $\beta = 0,15$ .

В области температур  $T \gtrsim 1,5 T_c$  и в сильных магнитных полях расчеты, основанные на использовании функционала Гинзбурга — Ландау, уже некорректны. Полные вычисления диамагнитного флуктуационного момента в рамках теории БКШ с использованием электронного спектра (13) содержатся в работе <sup>80</sup>, для грязных сверхпроводников и произвольном  $\beta$  в работе <sup>99</sup>, для грязных сверхпроводников с  $\beta = 0$  в <sup>100</sup> и для чистых сверхпроводников при произвольном  $\beta$  в работе <sup>101</sup>. Показано <sup>100</sup>, что в области выше  $2T_c$  в грязных слоистых сверхпроводниках с  $\beta \ll 1$  становятся существенными нулевые колебания куперовских пар (эти пары являются бозонами, и они присутствуют даже при  $T = 0$  из-за нулевых колебаний). Связанная с этими нулевыми колебаниями диамагнитная восприимчивость медленно падает с ростом температуры, и соответствующий ей диамагнитный момент исчезает лишь в очень сильных полях.

Для температур, близких к  $T_c$ , вклад тепловых флуктуаций  $\chi_T$  в полную флуктуационную диамагнитную восприимчивость  $\chi$  намного превышает вклад нулевых колебаний  $\chi_0$  (при  $T \rightarrow T_c$  получаем  $\chi_T \sim (T - T_c)^{-1}$  и  $\chi_0 \sim \ln(T - T_c)^{-1}$ ). Однако вдали от  $T_c$  ситуация меняется, и при  $T > 5T_c$  имеем  $\chi_0 \gtrsim \chi_T$  при значениях параметров, близких к параметрам кристаллов  $\text{TaS}_2(\text{Py})_{1/2}$ . В этой ситуации полная диамагнитная восприимчивость спадает с ростом температуры очень медленно, оставаясь заметной вплоть до  $10 T_c$ . Таким образом, в грязных квазидвумерных сверхпроводниках в принципе может наблюдаться картина диамагнитных флуктуаций, обнаруженная в  $\text{TaS}_2(\text{Py})_{1/2}$  авторами <sup>95</sup>. При  $T \rightarrow 0$  нулевые колебания приводят к появлению флуктуационного диамагнитного момента и проводимости при  $H > H_{c2}$ , и этот эффект может быть измерен экспериментально. Однако пока такие измерения еще не выполнены.

## 8. КРИТИЧЕСКИЕ МАГНИТНЫЕ ПОЛЯ В СЛОИСТЫХ СВЕРХПРОВОДНИКАХ

Особенности структуры слоистых сверхпроводников проявляются наиболее ярко в анизотропии их критических магнитных полей и токов. Все известные сейчас слоистые сверхпроводники являются сверхпроводниками второго рода. Это обстоятельство не является случайным. Действительно, корреляционная длина  $\xi_0 = \hbar v_F / \pi \Delta_0$  в слоистых сверхпроводниках мала из-за узости  $d$ -зон. В то же время лондоновская глубина проникновения даже в перпендикулярном поле  $\lambda_L(\parallel) = \sqrt{m_{\parallel} c^2 / 4\pi e^2 N_s}$  в них велика из-за большой величины эффективной массы вдоль слоев  $m_{\parallel}$  и малой средней плотности электронов  $N$ . Мы рассмотрим сначала поведение слоистых сверхпроводников в слабых полях и определим поле  $H_{c1}$ , начиная с которого магнитное поле проникает в образец.

а) К р и т и ч е с к о е п о л е  $H_{c1}$  и в и х р е в а я с т р у к т у р а. В анизотропных сверхпроводниках  $\text{NbSe}_2$ ,  $\text{TaS}_2$  условие квазидвумерности (5) не выполнено, и структура вихря в них остается качественно такой же, как и в обычных сверхпроводниках <sup>79</sup>. В центре вихря в этом случае реализуется нормальное состояние, и все изменение картины вихря по сравнению с изотропным кристаллом заключается лишь в том, что в поле  $H_{||}$  границы области нормального состояния, а также распределение поля и токов являются эллиптическими <sup>76</sup>. Поле  $H_{c1}$  анизотропно, и

$$H_{c1}(||) = \frac{\Phi_0}{4\pi\lambda_{\perp}\lambda_{||}} \ln \sqrt{\frac{\lambda_{||}\lambda_{\perp}}{\xi_{||}\xi_{\perp}}}, \quad H_{c1}(\perp) = \frac{\Phi_0}{4\pi\lambda_{||}^2} \ln \frac{\lambda_{||}}{\xi_{||}}, \quad \Phi_0 = \frac{\pi c \hbar}{e}, \quad (18)$$

где  $\lambda_{||}$  и  $(\lambda_{||}\lambda_{\perp})^{1/2}$  — глубина проникновения поля, перпендикулярного и параллельного слоям,  $\xi_{||}$  и  $\xi_{\perp}$  — корреляционная длина вдоль и поперек слоя.

В квазидвумерных сверхпроводниках при условии (5) разрушение сверхпроводимости внутри слоя в поле  $H_{||}$  невозможно (раздел а) гл. 6) и картина вихря в поле  $H_{||}$  становится качественно иной. Структура вихря в этом случае может быть получена с помощью уравнений Максвелла и уравнения для токов (12) <sup>75</sup>. Расчет показывает, что всюду кроме области остова вихря с размерами порядка  $d$  токи и поля являются слабыми и они могут быть описаны в рамках линейного по полю приближения для тока между слоями (12б). Распределение токов и поля вне остова вихря является эллиптическим с характерными размерами  $\lambda_{||}$  и  $\lambda_{\perp}$  поперек и вдоль слоев. Величина  $\lambda_{||}$  определяется обычным образом, а  $\lambda_{\perp} = (c\Phi_0/8\pi^2 dj_c)^{1/2} = (7\Phi_0^2 \epsilon_F / \pi^4 d^2 \Delta^2 \beta N_s)^{1/2}$ . Центр вихря находится в пространстве между слоями, и в области остова вихря токи между слоями достигают своего максимального значения  $j_c$ . Вклад этой области в энергию вихря мал (как и в обычном случае), и с логарифмической точностью получаем для  $H_{c1}(||)$  и  $H_{c1}(\perp)$  выражения (вихрь в поле  $H_{\perp}$  является обычным) \*

$$H_{c1}(||) = \frac{\Phi_0}{4\pi\lambda_{||}\lambda_{\perp}} \ln \frac{\lambda_{||}}{d}, \quad H_{c1}(\perp) = \frac{\Phi_0}{4\pi\lambda_{||}^2} \ln \frac{\lambda_{||}}{\xi_{||}}. \quad (19)$$

Статическая структура вихревого состояния в слабых полях в квазидвумерном случае остается такой же, как и в обычных изотропных сверхпроводниках, если соответствующим образом изменить масштабы длин. Однако динамика движения вихрей и их колебания в квазидвумерном случае изменяются как в поле  $H_{||}$ , так и в поле  $H_{\perp}$  (в поле  $H_{||}$  отсутствует нормальное состояние внутри вихря, а в поле  $H_{\perp}$  отсутствует непрерывный ствол из нормального состояния, и вихри разных слоев связаны лишь магнитным полем). При приближении температуры к  $T_c$  условие (5) перестает выполняться и неравенство заменяется на обратное в ближайшей окрестности  $T_c$ . В этой окрестности появляется нормальное состояние внутри вихря, и критические поля  $H_{c1}(||, \perp)$  определяются выражениями (18).

Среди слоистых сверхпроводников к настоящему времени поле  $H_{c1}$  экспериментально исследовано лишь для  $\text{NbSe}_2$  вблизи  $T_c$  <sup>103</sup>, и мы обсудим эти данные ниже вместе с данными для поля  $H_{c2}$ .

б) В е р х н е е к р и т и ч е с к о е п о л е  $H_{c2}$  в  $\text{NbSe}_2$  и м о д е л ь э ф ф е к т и в н о й м а с с ы. Данные для полей  $H_{c1}$  и  $H_{c2}$  в сверхпроводниках  $2H\text{-TaS}_2$ ,  $2H\text{-NbSe}_2$  и  $\text{TaS}_2(\text{Py})_{1/2}$  представлены в табл. V.

\*) Решение для вихревого состояния в поле  $H_{||}$ , полученное в работе <sup>102</sup>, дает большее значение  $H_{c1}(||)$ .

Таблица V

Соединение	$T_c, ^\circ\text{K}$	$\left. \frac{dH_{c1}(\parallel)}{dT} \right _{T_c}$ э/°K	$\left. \frac{dH_{c2}(\perp)}{dT} \right _{T_c}$ кэ/°K	$(H_{c2\parallel}/H_{c2\perp})^2$ $T \rightarrow T_c$	$H_{c2\parallel}(T)$		$H_p^*, \text{кэ}$	Литература
					кэ	°K		
2H-NbSe <sub>2</sub>	7; 7, 38	47	6,4—7,9	10—12	130	1,2	129	35, 103, 104
2H-TaS <sub>2</sub>	$\geq 1$			45				105
TaS <sub>2</sub> (Py) <sub>1/2</sub>	3,25		2,8—3,4	> 2000	> 150	1,4	60	105, 106
2H-NbS <sub>2</sub>	6,3		7,8	8,5			115	107

Поскольку анизотропия в 2H-TaS<sub>2</sub> и 2H-NbSe<sub>2</sub> является не очень сильной (условие (5) не выполнено), то поведение этих сверхпроводников вблизи  $T_c$  может быть описано в рамках уравнений Гинзбурга — Ландау с анизотропной «массой»<sup>74, 105, 103, 108</sup>. В этой модели критическое поле  $H_{c1}$  определяется выражениями (18) с  $\lambda_{\perp} = \lambda_{\parallel}/\alpha$ ,  $\xi_{\perp} = \xi_{\parallel}\alpha$ ,  $\alpha = (m_{\parallel}/m_{\perp})^{1/2}$  и  $m_{\parallel}$  — эффективная «масса» для движения пары внутри слоя (движение внутри слоя мы будем считать изотропным),  $m_{\perp}$  — «масса» для движения пары в направлении, перпендикулярном слоям. Температурные зависимости параметров  $\lambda$  и  $\xi$ , а также поля  $H_{c2}(\theta)$  ( $\theta$  — угол между магнитным полем и плоскостью слоев) определяются выражениями

$$\lambda_{\perp, \parallel}(T) = \lambda_{\perp, \parallel} \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^{-1/2}, \quad \xi_{\perp, \parallel} = \xi_{\perp, \parallel} \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^{-1/2},$$

$$H_{c2}(\theta, T) = \frac{\Phi_0}{2\pi\xi_{\parallel}^2(T) \sqrt{\sin^2\theta + \alpha^2 \cos^2\theta}}. \quad (20)$$

В NbSe<sub>2</sub> по данным<sup>103</sup>  $\alpha = 0,3$ ,  $\xi_{\parallel} = 71 \text{ \AA}$  и  $\lambda_{\parallel} = 690 \text{ \AA}$ . Согласно соотношениям для термодинамического критического поля  $H_{c0}$  при  $T = 0$

$$H_{c0} \approx \frac{\Phi_0}{4\pi\lambda_{\parallel}\xi_{\parallel}\sqrt{2}}, \quad H_{c0}^2 = 4\pi N(0) \Delta_0^2, \quad (21)$$

получаем  $N(0) \approx 10^{35} \text{ эрг}^{-1} \text{ см}^{-3}$ , что примерно в 2,5 раза больше, чем величина  $N(0)$ , вычисленная из данных для коэффициента  $\gamma$  в теплоемкости<sup>31\*</sup>). Поскольку анизотропия щели в NbSe<sub>2</sub> не обнаружена, то можно считать, что вся анизотропия движения электронов в этом соединении связана с анизотропией эффективной массы электрона. Взяв тогда для спектра электронов выражение

$$\varepsilon(\mathbf{k}) \approx \frac{\hbar^2}{2m_{\parallel}} (k_x^2 + k_y^2 + \alpha^2 k_z^2), \quad (22)$$

получим для плотности состояний и уровня Ферми соотношения

$$N(0) = \frac{m_{\parallel}}{2\pi\hbar^2} \left(\frac{3N}{\alpha^2\pi}\right)^{1/3}, \quad \varepsilon_F = \frac{3N}{4N(0)}. \quad (23)$$

Зная  $\alpha$ ,  $N$ ,  $N(0)$  и  $\sigma_{\parallel}$ , мы можем вычислить параметры  $\lambda_{\parallel}$ ,  $\xi_{\parallel}$  и сравнить их с значениями, полученными из эксперимента. При  $N(0) = 1,0 \times 10^{35} \text{ эрг}^{-1} \text{ см}^{-3}$  из (23) следует, что  $m_{\parallel} = 13,5 m_e$  (для NbSe<sub>2</sub> оптическая масса  $m_{\parallel} = 9,7 m_e$ ),  $\varepsilon_F \approx 0,07 \text{ эв}$ ,  $\xi_{0\parallel} = \hbar v_F / \pi \Delta_0 \approx 80 \text{ \AA}$ ,

\*) В работе<sup>103</sup> отмечено, что это несоответствие может быть связано с тем, что измерения теплоемкости проводились на порошковых образцах и нужны более точные измерения  $\gamma$  на монокристаллах.

$\lambda_{L\parallel} 0 = \sqrt{3c^2/8\pi N(0) v_F^2} e^2 = 1600 \text{ \AA}$ . Используя значения проводимости из табл. I и соотношения типа (7) с  $D_{\perp, \parallel} = v_{F\perp, \parallel} l_{\perp, \parallel}/3$ , получим  $l_{\parallel} \approx (70-250) \text{ \AA}$  и  $l_{\parallel} = (2-4) l_{\perp}$ . Эти оценки показывают, что в  $\text{NbSe}_2$  реализуется случай промежуточной чистоты, когда  $\xi \approx l$ . Приведенные выше значения  $\xi_{0\parallel}$  и  $\lambda_{L\parallel}$  дают  $\xi_{\parallel} \approx 60 \text{ \AA}$ ,  $\lambda_{\parallel} \approx 1100 \text{ \AA}$ . Полученные значения  $\xi_{0\parallel}$  и  $\lambda_{L\parallel}$  отличаются от экспериментальных данных менее чем в два раза, и модель анизотропной эффективной массы электрона (эллиптической поверхности Ферми) следует признать удовлетворительной.

Рассмотрим теперь данные для верхнего критического поля при низких температурах. На рис. 11 показана температурная зависимость  $H_{c2\parallel}$

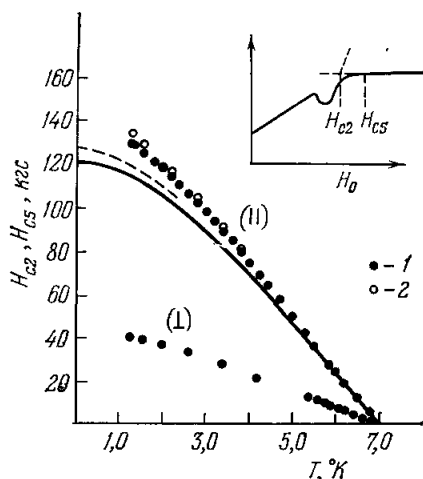


Рис. 11. Критические поля  $H_{c2}$  (1) и  $H_{cs}$  (2) в зависимости от температуры для монокристалла  $\text{NbSe}_2$ .

Сплошной (штриховой) кривой дана расчетная зависимость  $H_{c2}(T)$  для «грязного» изотропного сверхпроводника второго рода без учета парамагнитного эффекта. Во врезке показаны радиочастотные потери (или сопротивление на постоянном токе) в зависимости от приложенного поля и метод определения  $H_{c2}$  и  $H_{cs}$  <sup>104</sup>.

динении парамагнитный эффект оказывается подавленным. Ситуация в  $\text{TaS}_2(\text{Py})_{1/2}$  в этом отношении является аналогичной, и мы обсудим возможные причины подавления парамагнитного эффекта в слоистых соединениях ниже после рассмотрения экспериментальных данных для  $\text{TaS}_2(\text{Py})_{1/2}$ .

в) Поле  $H_{c2}$  в  $\text{TaS}_2(\text{Py})_{1/2}$  и модель квазидвумерных сверхпроводников. Согласно оценкам из данных для проводимости и теплоемкости параметр «размерности»  $\beta$  в  $\text{TaS}_2(\text{Py})_{1/2}$  составляет около 0,01 (раздел а) гл. 6) и из данных по флуктуациям (раздел б) гл. 7)  $\beta \approx 0,15$ . Поэтому для описания свойств этого соединения можно использовать модель квазидвумерной сверхпроводимости. Если предположить, что движение электронов внутри слоя является изотропным и может быть описано эффективной массой  $m_{\parallel}$ , то  $m_{\parallel}$  и  $\epsilon_F$  могут быть определены из соотношений

$$N(0) = \frac{m_{\parallel}}{2\pi\hbar^2 d}, \quad \epsilon_F = \frac{N}{2N(0)}. \quad (24)$$

и  $H_{c2\perp}$  в  $\text{NbSe}_2$  по измерениям Фонера и Макниффа <sup>104</sup>. Экспериментальные точки как для  $H_{c2(\parallel)}$ , так и для  $H_{c2\perp}$  по этим данным и данным <sup>103</sup> при низких температурах лежат выше расчетных кривых. Это превышение не очень велико, и оно может быть связано с отличием истинной поверхности Ферми от эллиптической. Самое удивительное обстоятельство заключается, однако, в том, что в  $\text{NbSe}_2$  не видно никакого уменьшения  $H_{c2(\parallel)}$  из-за парамагнитного эффекта. Между тем для синглетного спаривания куперовских пар в обычных условиях сверхпроводимость разрушается только из-за действия парамагнитного эффекта при  $T=0$  в магнитных полях  $H \geq H_p^* = \Delta_0/\mu_B \sqrt{2}$  <sup>79</sup>. В  $\text{NbSe}_2$  получаем  $H_p^* = 130 \text{ кэ}$ , и совместное действие орбитального и парамагнитного эффекта должно приводить к значениям  $H_{c2(\parallel)}$  при низких температурах, которые примерно в 1,5–2 раза ниже экспериментальных. Поскольку в  $\text{NbSe}_2$  мы видим действие только орбитального эффекта, то следует признать, что в этом сое-

Из данных табл. I получаем  $N(0) \approx 10^{34} \text{ эрг}^{-1} \text{ см}^{-3}$ ,  $\epsilon_F \approx 0,25 \text{ эв}$ ,  $m_{||} \approx 9m_e$ ,  $\xi_{0||} \approx 3,5 \cdot 10^{-6} \text{ см}$  и  $l_{||} = (0,7-4) \cdot 10^{-6} \text{ см}$ . Согласно измерениям  $H_{c2\perp}(T)$  вблизи  $T_c$  (см. табл. V)  $\xi_{||} = 1,1 \cdot 10^{-6} \text{ см}$ , и модель квазидвумерной сверхпроводимости с изотропным движением электронов в слое дает неплохую оценку корреляционной длины в  $\text{TaS}_2(\text{Py})_{1/2}$ . Однако в этом соединении, как и в  $\text{NbSe}_2$ , значения  $H_{c2}(\perp)$  при низких температурах, полученные при измерении микроволнового поглощения<sup>106</sup>, ложатся выше кривой, рассчитанной в изотропной модели или в модели квазидвумерного сверхпроводника с изотропным движением электронов в слое<sup>75</sup>. В  $\text{TaS}_2(\text{Py})_{1/2}$  это несоответствие еще сильнее, чем в  $\text{NbSe}_2$ , и величина  $(dH_{c2\perp}/dT)$  для этого соединения становится положительной при низких температурах по данным<sup>106</sup>. Согласно представлениям о структурных переходах (гл. 4) в слоистых соединениях поверхность Ферми в плоскости  $(k_x, k_y)$  должна отличаться от окружности. Действительно, в высокотемпературных фазах этих соединений на поверхности Ферми должны существовать плоские участки, которые закрываются энергетической щелью, если происходит структурный переход. Естественно предположить, что именно эти обстоятельства приводят к необычной зависимости  $H_{c2}(\perp)$  от  $T$  в  $\text{TaS}_2(\text{Py})_{1/2}$  и  $\text{NbSe}_2$ . Отметим, что, в отличие от изотропных сверхпроводников и кристаллов  $\text{NbSe}_2$ , в интеркалированном соединении  $\text{TaS}_2(\text{Py})_{1/2}$  переход в поле  $H_{c2}(\perp)$  по данным<sup>106</sup> является в сильной степени размазанным по полю при низких температурах. Причина этого эффекта остается пока неясной.

На основании полученных значений  $m_{||}$ ,  $\epsilon_F$  и  $\beta$  в  $\text{TaS}_2(\text{Py})_{1/2}$  можно оценить величину поля  $H_{c1}$  и глубину проникновения  $\lambda$ . Для кристаллов с  $\xi_{0||} \approx l_{||}$  при низких температурах получаем  $\lambda_{||} \approx \lambda_{L||} \approx 1300 \text{ \AA}$ ,  $H_{c1}(\perp) \approx 300 \text{ э}$  и  $\lambda_{\perp} \approx 0,1 \text{ мм}$ ,  $H_{c1}(\parallel) \approx 0,3 \text{ э}$  при  $\beta = 0,1$  и  $\lambda_{\perp} \approx 0,3 \text{ мм}$ ,  $H_{c1}(\parallel) \approx 0,1 \text{ э}$  при  $\beta = 0,01$ . В согласии с оценками для  $\lambda_{\perp}$  экспериментальные данные по эффекту Мейсснера в  $\text{TaS}_2(\text{Py})_{1/2}$ <sup>96</sup> показывают, что при низких температурах  $\lambda_{\perp} \approx 0,5 \text{ мм}$ .

Рассмотрим теперь данные относительно зависимости  $H_{c2||}(T)$  в  $\text{TaS}_2(\text{Py})_{1/2}$ . На рис. 12 показан сверхпроводящий переход в магнитном поле при  $1,4^\circ \text{ К}$  в одном из кристаллов этого соединения<sup>105</sup>. При углах  $\theta$  между магнитным полем и плоскостью слоев, меньших  $10^\circ$ , поле  $H_{c2}(\theta) \approx H_{c2}(\perp)/\sin \theta$ . При меньших углах сопротивление не достигает значения, характерного для нормального состояния, даже в поле  $150 \text{ кэ}$ , а при  $\theta = 0$  рост сопротивления не замечен в полях вплоть до  $150 \text{ кэ}$ , т. е.  $H_{c2}(\parallel)$  в  $\text{TaS}_2(\text{Py})_{1/2}$  при  $1,4^\circ \text{ К}$  превышает  $150 \text{ кэ}$  и при  $2,86^\circ \text{ К}$  по данным<sup>105</sup>  $H_{c2}(\parallel) > 84 \text{ кэ}$  \*). Для этого соединения парамагнитный предел  $H_p^* = 60 \text{ кэ}$ , и этот предел превосходит, таким образом, более чем в 2,5 раза.

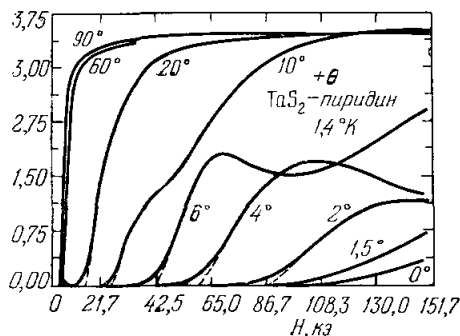


Рис. 12. Сопротивление (в произвольных единицах) в зависимости от величины и направления магнитного поля в  $\text{TaS}_2(\text{Py})_{1/2}$  при  $1,4^\circ \text{ К}$ .

Угол указывает направление поля относительно плоскости слоев кристалла<sup>105</sup>.

\*) Поверхность слоев  $\text{TaS}_2$  в получаемых пока кристаллах  $\text{TaS}_2(\text{Py})_{1/2}$  является не плоской, а волнистой. Поэтому при малых углах  $\theta$  всегда есть участки слоев  $\text{TaS}_2$ , параллельные полю, и в них сверхпроводимость не разрушается при  $H < H_{c2}(\parallel)$ .

г) Причины отсутствия орбитального эффекта для поля  $H_{||}$  в квазидвумерных сверхпроводниках. В рамках представлений о квазидвумерной сверхпроводимости в  $\text{TaS}_2(\text{Py})_{1/2}$  легко понять, почему при низких температурах становится неэффективным орбитальный эффект в поле  $H_{||}$ . Действительно, в чисто параллельном поле орбитальный эффект лимитирован джозефсоновскими токами между слоями. Эти токи при условии (5) не могут разрушить сверхпроводимость. Лишь в непосредственной окрестности  $T_c$  условие (5) нарушается, и при выполнении обратного неравенства механизм разрушения сверхпроводимости из-за орбитального эффекта становится обычным. Переход от обычного поведения к квазидвумерному в магнитном поле  $H_{||}$  при температурах  $T_c - T \ll T_c$  может быть описан с помощью дифференциально-разностных уравнений типа Гинзбурга — Ландау (11) <sup>75, 102, 109, 110</sup>. Выбрав потенциал  $A$  в виде  $A_x = A_y = 0$ ,  $A_z = Hy$ , получаем для параметра порядка  $\psi(y)$  уравнение Матье

$$\left[ \xi_0^2 \frac{d^2}{dy^2} - 2t \left( 1 - \cos \frac{2edHy}{c\hbar} \right) - \tau \right] \psi(y) = 0, \quad (25)$$

из которого  $H_{c2}(\parallel)$  определяется как то максимальное значение  $H$ , при котором (25) имеет нетривиальное решение. При  $T_c - T \ll tT_c$  получаем обычную зависимость  $H_{c2}(\parallel)$  от  $T_c - T$ :

$$H_{c2}(\parallel) = \frac{c\hbar [1 - (T/T_c)]}{2ed\xi_0 \sqrt{t}}. \quad (26)$$

Однако при приближении  $\tau$  к  $2t$  поле  $H_{c2}(\parallel)$  неограниченно возрастает (если кроме орбитального эффекта не учитываются другие механизмы подавления сверхпроводимости):

$$H_{c2}(\parallel) = \frac{c\hbar}{2ed\xi_0 \sqrt{2 - (\tau/t)}}. \quad (27)$$

В  $\text{TaS}_2(\text{Py})_{1/2}$  измерения  $H_{c2}(\parallel)$  вблизи  $T_c$  не проведены, но на кристаллах  $\text{Cs}_{0.3}\text{MoS}_2$  и  $\text{Sr}_{0.2}\text{MoS}_2$  подобная зависимость действительно наблюдалась в полях до  $36 \text{ кэ}$  <sup>111</sup>. В настоящее время неясно, однако, связаны ли эти результаты с дефектами структуры кристаллов или они отражают внутреннюю анизотропию движения электронов в интеркалированных соединениях  $\text{MoS}_2$ . Таким образом, в квазидвумерных сверхпроводниках к разрушению сверхпроводимости в поле  $H_{||}$  при  $T < T_c(1-2t)$  может привести только парамагнитный эффект (см. дополн. при корр. 4 на стр. 481).

д) Возможные причины подавления парамагнитного эффекта в слоистых сверхпроводниках. В принципе подавление парамагнитного эффекта в слоистых сверхпроводниках может быть связано с реализацией в них неоднородного состояния <sup>75, 112</sup> триплетным спариванием электронов из соседних слоев <sup>113</sup> и спин-орбитальным рассеянием на примесях <sup>75, 110</sup>. Однако неоднородное состояние и спаривание электронов соседних слоев чувствительны к рассеянию электронов на примесях внутри слоев, и они разрушаются при длине свободного пробега электрона внутри слоя  $l \lesssim \xi_0$  \*). Между тем по оценкам, полученным выше, отношение  $\xi_{0||}/l_{||}$  лежит в интервале от 1 до 6 для различных кристаллов  $\text{TaS}_2(\text{Py})_{1/2}$  и  $\text{NbSe}_2$  и экспериментально не замечена никакая-либо зависимость  $H_{c2}(\parallel)$  от степени чистоты образцов. Спин-орбитальное рассеяние приводит к значительному подавлению парамагнитного эффекта при длине свободного пробега электрона с изменением спина

\*) См. дополнение при корректуре 5 на стр. 481.

$l_{s0} \ll \xi_0$  <sup>75, 110</sup>. Поскольку  $l_{s0}/l \lesssim 10^{-2}$ , то в слоистых сверхпроводниках выполняется неравенство  $l_{s0} \gg \xi_0$  и спин-орбитальное рассеяние меняет парамагнитный предел существенно. Кроме того, и в этом случае наблюдалась бы сильная чувствительность  $H_{c2}(\parallel)$  к степени чистоты кристаллов.

В работе <sup>114</sup> показано, что подавление парамагнитного эффекта для поля  $H_{\parallel}$  можно объяснить спин-орбитальным взаимодействием электронов проводимости в слоистых кристаллах с симметрией, допускающей существование полярного вектора (в пьезоэлектрических кристаллах). Для предположения о такой симметрии решетки слоистых сверхпроводников есть некоторые основания. Высокотемпературные  $2H$ -модификации  $\text{TaS}_2$  и  $\text{NbSe}_2$  обладают центром инверсии. Однако не исключено, что при структурных переходах с появлением волны зарядовой плотности в решетке появляется выделенное направление и теряется центр симметрии (например, при несоизмеримости волны зарядовой плотности и периода исходной решетки). Интеркалирование кристаллов  $\text{TaS}_2$  пиридином подавляет структурный переход, но молекулы пиридина понижают симметрию решетки из-за несоизмеримости размеров молекулы и периода решетки  $\text{TaS}_2$  в слое (см. дополн. при корр. 2 (к стр. 464) на стр. 480).

Наряду с подавлением парамагнитного эффекта для поля  $H_{c2}(\parallel)$  спин-орбитальное взаимодействие в пьезоэлектрических слоистых кристаллах приводит также и к тому, что парамагнитная восприимчивость в сверхпроводящем состоянии  $\chi_s(\parallel)$  приближается к восприимчивости нормального состояния  $\chi_n(\parallel)$  <sup>114, 115</sup>. Для перпендикулярного направления поля оба этих эффекта оказываются более слабыми. Поэтому правильность предположения <sup>114</sup> может быть проверена измерением анизотропии сдвига Найта в слоистых сверхпроводниках. В некотором смысле такие измерения заменяют измерения анизотропии парамагнитного предела  $H_p$ , так как величины  $\chi_n$ ,  $\chi_s$  и  $H_p$  при  $T = 0$  связаны соотношением

$$\frac{1}{2} (\chi_n - \chi_s) H_p^2 = N(0) \Delta_0^2 \quad (28)$$

( $H_p$  — парамагнитный предел с учетом спин-орбитальных эффектов).

## 9. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Отметим теперь те наиболее важные экспериментальные результаты, которые получены к настоящему времени в области слоистых соединений и которые определяют сейчас важнейшие направления будущих исследований в этой области.

а) Измерения проводимости в направлении, перпендикулярном слоям, и исследования диамагнитных флуктуаций при температурах выше  $T_c$  в  $\text{TaS}_2(\text{Py})_{1/2}$  показывают, что движение электронов в этом интеркалированном соединении очень близко к двумерному. По оценкам из данных для диамагнитных флуктуаций в  $\text{TaS}_2(\text{Py})_{1/2}$  параметр «размерности движения электронов» для сверхпроводимости  $\beta \approx 0,15$  и из данных для поперечной проводимости  $\beta \approx 0,01$ . Хотя обе эти оценки, несомненно, являются приближенными, они показывают, что ситуация уже в этих интеркалированных кристаллах близка той, когда взаимодействие слоев становится джозефсоновским.

б) В слоистых соединениях обнаружены структурные переходы с образованием волны зарядовой плотности, сопровождаемые перестройкой фермиевской поверхности. Уже сейчас экспериментальные исследования показывают существование связи между этими переходами и сверхпроводящими свойствами.

в) В слоистых сверхпроводниках верхнее критическое магнитное поле, параллельное слоям, намного превышает парамагнитный предел,

и этот эффект не может быть объяснен в рамках представлений о спин-орбитальном рассеянии, которые привлекаются обычно для объяснения аналогичного явления в изотропных или слабо анизотропных кристаллах.

В заключение перечислим те направления в исследовании слоистых соединений, которые представляются сейчас наиболее важными и интересными для физики и практических применений:

1) Существующие сейчас экспериментальные результаты и теоретические представления показывают, что в  $\text{TaS}_2(\text{Py})_{1/2}$  или в интеркалированных соединениях с еще большим расстоянием между проводящими слоями диэлектриков в принципе можно наблюдать нестационарный эффект Джозефсона. Несовершенство кристаллов является пока основной трудностью, которая препятствует экспериментам такого типа. Однако уже сейчас найдены некоторые пути получения более совершенных интеркалированных кристаллов <sup>116</sup>. Отметим, что более точное определение параметра «размерности движения электрона»  $\beta$  дали бы измерения поля  $H_{c1}(\parallel)$  или глубины проникновения поля  $\lambda_{\parallel}$  и  $\lambda_{\perp}$ .

2) Характер структурных переходов в  $2H$ -модификациях  $\text{TaS}_2$  и  $\text{NbSe}_2$  и влияние этих переходов на сверхпроводящие свойства являются сейчас одной из центральных проблем в физике слоистых металлов. По существу в соответствии с предположением <sup>114</sup> эти переходы могут быть сегнето-электрическими. Определение структуры решетки в низкотемпературных модификациях является поэтому очень существенным моментом для проверки этого предположения. Измерения анизотропии сдвига Найта в слоистых сверхпроводниках могли бы дать дополнительную проверку гипотезы о пьезоэлектрическом характере решетки слоистых металлов  $\text{TaS}_2(\text{Py})_{1/2}$  и низкотемпературной модификации  $2H\text{-NbSe}_2$ .

3) Слоистые интеркалированные сверхпроводники дают уникальную возможность экспериментального исследования вклада нулевых колебаний куперовских пар в диамагнетизм (и, возможно) проводимость сверхпроводников при температурах  $T \ll T_c$  и  $H > H_{c2}$ .

4) Большой интерес представляют экспериментальные работы по созданию новых интеркалированных слоистых кристаллов и кристаллов с чередующимися металлическими и полупроводниковыми слоями. По-видимому, в принципе возможно интеркалирование слоистых кристаллов молекулами-радикалами. На этом пути можно было бы получить кристаллы, в которых металлические слои чередуются с ферро- или антиферромагнитными молекулярными слоями. Сосуществование магнитного упорядочения и квазидвумерной сверхпроводимости в таких системах могло бы привести к интересным джозефсоновским свойствам таких кристаллов \*) (см. дополн. при корр. 6 на стр. 481).

Автор признателен В. Л. Гинзбургу за постоянный интерес к работе над слоистыми соединениями, просмотр статьи в рукописи и ценные замечания. Автор выражает также благодарность А. И. Ларкину, Ю. В. Копаеву, И. О. Кулику, Е. Г. Максимова и А. И. Русинову за обсуждение вопросов, рассмотренных в этом обзоре.

*Дополнения при корректуре. 1* (к стр. 461). В обзоре <sup>118</sup> приведены подробные данные о наблюдении сверхструктуры (волны зарядовой плотности) в слоистых соединениях. В модификации  $1T$  сверхструктура есть при всех температурах, при которых были выполнены исследования. Переходы первого рода между поли типами этой модификации соответствуют изменениям сверхструктуры. В модификациях  $2H$  сверхструктура появляется ниже температуры  $T_d$ .

*2* (к стр. 464). По данным для рассеивания нейтронов <sup>119</sup>, в  $2H\text{-TaSe}_2$  и  $2H\text{-NbSe}_2$  ниже  $T_d$  появляется сверхструктура с периодом, несоизмеримым с периодом исход-

\*) В связи с этим замечанием см. работу <sup>117</sup>.



ной решетки, но близким к утроенному периоду исходной гексагональной решетки. В обоих соединениях с понижением температуры период сверхструктуры непрерывно меняется, приближаясь к утроенному периоду. В  $2H-TaSe_2$  при  $90^\circ K$  период сверхструктуры меняется скачком, и ниже  $90^\circ K$  он точно равен утроенному периоду исходной решетки. В  $2H-NbSe_2$  несоизмеримость сохраняется вплоть до  $5^\circ K$ . По измерениям упругости кристаллов<sup>120</sup>, переход в соизмеримую структуру в  $2H-NbSe_2$  не наблюдается вплоть до  $1,3^\circ K$ . Характер перестройки фермиевской поверхности из-за появления сверхструктуры рассматривался теоретически в работах<sup>121,122</sup>.

3 (к стр. 464). Интеркалирование  $2H-TaS_2$  водородом также повышает  $T_d$  от 0,8 до  $4,2^\circ K$ , и добавление водорода приводит к понижению максимума в зависимости магнитной восприимчивости от температуры<sup>123</sup>.

4 (к стр. 478). По сообщению<sup>124</sup>, в соединениях  $MoS_2$  с K, Rb и Cs верхнее критическое магнитное поле превышает парамагнитный предел, и угловую зависимость  $H_{c2}$  можно описать в рамках модели джозефсоновского взаимодействия слоев.

5 (к стр. 478). Авторы работы<sup>112</sup> пренебрегли орбитальным эффектом и рассматривали неоднородное состояние, при котором параметр порядка менялся в направлении, перпендикулярном слоям. Такое рассмотрение непоследовательно, поскольку повышение  $H_{c2}$  за счет реализации неоднородного состояния в этом случае возможно лишь при достаточно сильном взаимодействии слоев (при  $\epsilon_{\perp} \gg \Delta^2/T_c$ ). Но в такой ситуации пренебрегать орбитальным эффектом нельзя. Поэтому в квазиодномерных сверхпроводниках ( $\epsilon_{\perp} \ll \Delta^2/T_c$ ) в неоднородном состоянии параметр порядка должен меняться в плоскости слоев<sup>75</sup>.

6 (к стр. 480). В работе<sup>125</sup> сообщается об интеркалировании кристаллов  $TaS_2$  молекулами хромодена  $Cr(C_5H_5)_2$ . Полученные кристаллы являются сверхпроводящими ( $T_c = 2,9^\circ K$ ) и парамагнитными ниже  $T_c$ , т. е. в них сверхпроводящие слои разделены слоями парамагнитных молекул.

Физический институт им. П. Н. Лебедева  
АН СССР

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. F. Hulliger, Structure and Bonding 4, 83 (1968).
2. J. A. Wilson, A. D. Yoffe, Adv. Phys. 18, 193 (1969).
3. A. D. Yoffe, Festkörperprobleme 13, 1 (1973); Ann. Rev. Mater. Sci. 3, 147 (1973).
4. В. Л. Калыхман, Я. С. Уманский, УФН 108, 503 (1972).
5. W. A. Little, Phys. Rev. A134, 1416 (1964).
6. V. L. Ginzburg, Phys. Lett. 13, 101 (1964); ЖЭТФ 47, 2318 (1964).
7. F. R. Gamble, F. J. Di Salvo, R. A. Klemm, T. H. Geballe, Science (N. Y.) 168, 568 (1970).
8. F. Conzadori, A. A. Fife, R. F. Frindt, S. Gyga, Appl. Phys. Lett. 18, 233 (1971).
9. I. A. Wilson, F. J. Di Salvo, S. Mahajan, Phys. Rev. Lett. 32, 882 (1974).
10. Л. Н. Булаевский, УФН 115, 263 (1975).
11. F. J. Di Salvo, B. G. Bagley, J. M. Voorhoeve, J. V. Waszczak, J. Phys. and Chem. Sol. 34, 1357 (1973).
12. A. R. Beal, J. C. Knights, W. Y. Liang, J. Phys. C5, 3531, 3540 (1972).
13. а) В. Л. Гинзбург, Д. А. Киржниц, ЖЭТФ 46, 397 (1964); б) R. F. Frindt, Phys. Rev. Lett. 28, 299 (1972).
14. а) S. F. Meyer, T. H. Geballe, J. V. Acrivos, Bull. Am. Phys. Soc., ser. II, 18, 384, 385 (1973) б) M. Fleming, R. V. Coleman, ibid. 20, 343 (1975).
15. F. R. Gamble, J. H. Osiecki, M. Cais, R. Pisharody, F. J. Di Salvo, T. H. Geballe, Science (N.Y.) 174, 493 (1971).
16. F. R. Gamble, J. H. Osiecki, F. J. Di Salvo, J. Chem. Phys. 55, 3525 (1971).
17. A. R. Beal, W. Y. Liang, Phil. Mag. 27, 1397 (1973).
18. F. J. Di Salvo, G. W. Hull, L. H. Schwartz, J. M. Voorhoeve, J. V. Waszczak, J. Chem. Phys. 59, 1922 (1973).
19. S. F. Meyer, R. E. Howard, G. R. Stewart, T. H. Geballe, J. V. Acrivos, Bull. Am. Phys. Soc., ser. II, 19, 76 (1974).
20. а) F. J. Di Salvo, Proc. of 13th Conference on Low Temperature Physics (LT-13), v. 3, Boulder, Colorado, 1972, p. 417; б) G. S. Parry, C. B. Scruby, P. M. Williams, Phil. Mag. 29, 601, 695 (1974); 31, 255 (1975).
21. J. V. Acrivos, J. R. Salem, ibid. 30, 603.
22. E. Eherenfreund, A. C. Gossard, F. R. Gamble, Phys. Rev. B5, 1708 (1972).
23. A. H. Thompson, F. R. Gamble, R. F. Koehler, ibid., p. 2811.
24. A. H. Thompson, Sol. State Comm. 13, 1911 (1973).

25. R. B. Somoano, A. Rembaum, Phys. Rev. Lett. **27**, 402 (1971).
26. R. B. Somoano, V. Hadek, A. Rembaum, J. Chem. Phys. **58**, 697 (1973).
27. J. V. Acrivos, W. Y. Liang, J. A. Wilson, A. D. Yoffe, J. Phys. **C4**, 18, 1971.
28. G. V. Subba Rao, M. W. Shafer, S. Kawarazaki, A. M. Toxen, J. Sol. State Chem. **9**, 323 (1974).
29. C. B. Carter, P. W. Williams, Phil. Mag. **26**, 393 (1972).
30. L. Schmidt, Phys. Lett. **A31**, 551 (1970).
31. M. H. Van Maaren, H. B. Harland, *ibid.* **A29**, 571 (1969).
32. F. J. Di Salvo, R. Schwall, T. H. Geballe, F. R. Gamble, J. H. Osiecki, Phys. Rev. Lett. **27**, 310 (1971).
33. S. F. Meyer, T. H. Geballe, J. V. Acrivos, Bull. Am. Phys. Soc., ser. II, **18**, 384 (1973).
34. J. Edwards, R. F. Frindt, J. Phys. Chem. Sol. **32**, 2217 (1971).
35. R. C. Morris, R. V. Coleman, R. Bhandari, Phys. Rev. **B5**, 895 (1972).
36. H. N. S. Lee, H. McKinzie, D. S. Tannhauser, A. Wold, J. Appl. Phys. **40**, 602 (1969).
37. F. J. Di Salvo, R. G. Maines, J. V. Waszczak, Sol. State Comm. **14**, 497 (1974).
38. R. F. Frindt, R. B. Murray, G. D. Pitt, A. D. Yoffe, J. Phys. **C5**, L154 (1972).
39. R. Bachmann, H. C. Kirsch, T. H. Geballe, Sol. State Comm. **9**, 57 (1971).
40. J. A. Benda, W. A. Phillips, R. E. Howard, J. Phys. and Chem. Sol. **35**, 937 (1974).
41. а) W. Y. Liang, J. Phys. **C4**, L378 (1971); **C6**, 551 (1973); б) Л. Н. Булаевский, Ю. А. Кухаренко, ФТТ **14**, 240 (1972).
42. P. Bruesch, Sol. State Comm. **13**, 13 (1973); Л. С. Агроскин, Р. М. Власова, А. И. Гутман, Р. Н. Любовская, Г. В. Папаян, Л. П. Раутман, Л. Д. Розенштейн, ФТТ **15**, 1781 (1973).
43. Физика металлов. I. Электроны. Под ред. Дж. Займана, М., «Мир», 1972, гл. 8.
44. H. N. Lee, M. Garzia, H. McKinzie, A. Wold, J. Sol. State Chem. **1**, 190 (1970).
45. E. Enrenfreund, A. C. Gossard, F. R. Gamble, T. H. Geballe, J. Appl. Phys. **42**, 1491 (1971).
46. J. P. Tidman, O. Singh, A. E. Curzon, R. E. Frindt, Phil. Mag. **30**, 1191 (1975).
47. а) K. Yamai, T. Sambongi, Sol. State Comm. **11**, 903 (1972); б) K. Yamai, J. Phys. Soc. Japan **32**, 1150 (1972); **37**, 36 (1974); T. Sambongi, J. Low Temp. Phys. **18** (1/2), 139 (1975).
48. A. H. Thompson, F. R. Gamble, J. F. Revelli, Sol. State Comm. **9**, 981 (1971).
49. J. A. Benda, C. N. King et al., цит. в <sup>20а</sup> сборник, р. 423.
50. Л. Н. Булаевский, А. В. Зворыкина et al., ЖЭТФ **62**, 725 (1972).
51. а) M. Marezio, P. D. Dernier, A. Menth, G. W. Hull, J. Sol. State Chem. **4**, 425 (1972); б) J. van Landuyt, G. van Tendeloo, S. Amelinckx, Phys. Stat. Sol. **a26**, 359 (1974).
52. А. М. Афанасьев, Ю. Каган, ЖЭТФ **43**, 1456 (1962).
53. S. C. Moss, Phys. Rev. Lett. **22**, 1108 (1969).
54. L. M. Mattheis, Phys. Rev. **B8**, 3719 (1973).
55. A. Couget, L. Martin, F. Pradal, R. Nitsche, Phys. Lett. **A41**, 261 (1972).
56. P. M. Williams, R. F. Sheppard, J. Phys. **C6**, L36 (1973).
57. J. C. McMenamin, W. E. Spicer, Phys. Rev. Lett. **29**, 1501 (1972); R. B. McMurray, R. H. Williams, Phil. Mag. **29**, 473 (1974).
58. J. C. Tsang, M. W. Shafer, B. L. Crowder, Phys. Rev. **B11**, 155 (1975).
59. Ю. В. Копаев, Р. Х. Тимеров, ЖЭТФ **63**, 290 (1972).
60. Е. И. Кац, ЖЭТФ **58**, 1471 (1970).
61. Е. А. Антонова, С. А. Медведев, И. Ю. Шебакин, ЖЭТФ **57**, 329 (1969).
62. R. E. Jones, H. R. Shanks et al., Phys. Rev. **B6**, 835 (1972).
63. И. Е. Дзялошинский, Е. И. Кац, ЖЭТФ **55**, 338 (1968).
64. D. Jerome, A. J. Grant, A. D. Yoffe, Sol. State Comm. **9**, 2183 (1971).
65. T. F. Smith, L. E. De Long et al., J. Phys. **C5**, L230 (1972).
66. М. А. Ильина, Е. С. Ицкевич, Г. А. Калужная, ФТТ **14**, 515 (1972).
67. В. Л. Гинзбург, Д. А. Киржниц, ДАН СССР **176**, 553 (1967).
68. Л. Н. Булаевский, Ю. А. Кухаренко, ЖЭТФ **60**, 1518 (1971).
69. W. A. Little, J. Low Temp. Phys. **13** (3/4), 365 (1973).

70. Проблема высокотемпературной сверхпроводимости. Препринты ФИАН СССР № 45, 74, Москва, 1974.
71. P. J. Bray, E. G. Sauer, Sol. State Comm. **11**, 1239 (1972).
72. B. P. Clayman, R. F. Frindt, *ibid.* **9**, 1881 (1971).
73. R. E. Howard, Bull. Am. Phys. Soc. **17**, 47 (1972).
74. Е. И. Кац, ЖЭТФ **56**, 1675 (1969).
75. Л. Н. Булаевский, ЖЭТФ **64**, 2241; **65**, 1278 (1973).
76. W. E. Lawrence, S. Doniach, Proc. of 12th Conference on Low Temperature Physics (LT-12), Kyoto, 1970, p. 361.
77. И. О. Кулик, И. К. Янсон, Эффект Джозефсона в сверхпроводящих туннельных структурах, М., «Наука», 1970.
78. А. А. Абрикосов, Л. П. Горьков, И. Е. Дзялошинский, Методы квантовой теории поля в статистической физике, М., Физматгиз, 1962.
79. Л. Сан-Жам, Г. Сарма, Е. Томас, Сверхпроводимость второго рода, М., «Мир», 1970.
80. R. R. Gerhardt, Phys. Rev. **B9**, 2945 (1974).
81. P. R. Antoniewicz, G. E. Fredericks, Sol. State Comm. **12**, 23 (1973).
82. T. Suzuki, J. Low Temp. Phys. **9**, 525 (1973).
83. T. M. Rice, Phys. Rev. **A140**, 1889 (1965).
84. P. C. Hohenberg, *ibid.* **158**, 383 (1967).
85. Н. J. Mikeshka, H. Schmidt, J. Low Temp. Phys. **2** (3/4), 371 (1970).
86. В. Л. Березинский, ЖЭТФ **61**, 1144 (1971).
87. И. Е. Дзялошинский, Е. И. Кац, ЖЭТФ **55**, 338, 2373 (1968).
88. T. Suzuki, T. Matsubara, Phys. Lett. **A37**, 13 (1971).
89. К. Б. Ефетов, А. И. Ларкин, ЖЭТФ **66**, 2290 (1974).
90. В. Л. Гинзбург, ФТТ **2**, 2031 (1960).
91. A. Schmid, Phys. Rev. **180**, 527 (1969).
92. T. Suzuki, Phys. Lett. **A37**, 159 (1971).
93. K. Yamaji, *ibid.* **A38**, 43 (1972).
94. R. A. Klemm, J. Low Temp. Phys. **16** (3/4), 381 (1974).
95. F. J. Di Salvo, R. Schwall et al., Phys. Rev. Lett. **27**, 310 (1971).
96. D. E. Prober, M. R. Beasley, R. E. Schwall, цит. в <sup>20a</sup> сборник, p. 428.
97. P. Monceau, G. Waysand, Sol. State Comm. **14**, 221 (1974).
98. H. Schmidt, Zs. Phys. **216**, 336 (1968).
99. R. A. Klemm, M. R. Beasley, A. Luther, Phys. Rev. **B8**, 5072 (1973).
100. Л. Н. Булаевский, ЖЭТФ **66**, 2212 (1974).
101. Л. Г. Асламазов, А. И. Ларкин, ЖЭТФ **67**, 647 (1974).
102. N. Bossaga, J. P. Carton, G. Sarma, Phys. Lett. **A49**, 165 (1974).
103. P. de Trey, S. Gyga, J. P. Jan, J. Low Temp. Phys. **11** (3/4), 421 (1973).
104. S. Foner, E. J. McNiff, Phys. Lett. **A45**, 429 (1973).
105. R. C. Morris, R. V. Coleman, Phys. Rev. **B7**, 991 (1973).
106. S. Wolf, C. Y. Huang et al., цит. в <sup>20a</sup> сборник, p. 442.
107. Е. И. Кац, ЖЭТФ **56**, 1675 (1969), 1471 (1970).
108. P. Molinie, D. Jerome, A. J. Grant, Phil. Mag. **30**, 1091 (1974).
109. Л. Н. Булаевский, А. А. Гусейнов, Письма ЖЭТФ **19**, 742 (1974).
110. R. A. Klemm, M. R. Beasley, A. Luther, J. Low Temp. Phys. **16** (5/6), 607 (1974).
111. J. A. Woollam, L. B. Somoano, P. O'Connor, Phys. Rev. Lett. **32**, 712 (1974).
112. K. Aoi, W. Dieterich, P. Fulde, Zs. Phys. **267**, 223 (1974).
113. К. Б. Ефетов, А. И. Ларкин, ЖЭТФ **68**, 155 (1974).
114. Л. Н. Булаевский, А. И. Русинов, Письма ЖЭТФ **21**, 147 (1975).
115. А. И. Русинов, Кр. сообщ. физ. (ФИАН СССР), № 9, 19 (1972).
116. A. H. Thompson, Nature **251** (5475), 492 (1974).
117. W. Klose, P. Entel, H. Nohl, Phys. Lett. **A50**, 186 (1974).
118. J. A. Nilson, F. J. Di Salvo, S. Mahajan, Adv. Phys. **24**, 117 (1975).
119. D. E. Moncton, J. D. Axe, F. J. Di Salvo, Phys. Rev. Lett. **34**, 734 (1975).
120. M. Barmatz, L. R. Testardi, E. J. Di Salvo, Bull. Am. Phys. Soc., ser. II, **20**, 290 (1975).
121. E. Tosatti, P. W. Anderson, Sol. State Comm. **14**, 773 (1974).
122. H. P. Hughes, W. Y. Liang, J. Phys. **C7**, L162 (1974).
123. D. W. Murphy, F. J. Di Salvo et al., J. Chem. Phys. **62**, 967 (1975).
124. J. A. Woollam, R. Somoano, Bull. Am. Phys. Soc., ser. II, **20**, 343 (1975).
125. F. R. Gamble, A. H. Thompson, *ibid.*, p. 289.