

537.312.62

ОРГАНИЧЕСКИЕ СВЕРХПРОВОДНИКИ

А. И. Буздин, Л. Н. Булаевский

СОДЕРЖАНИЕ

1. Введение	415
2. Структура и анизотропия движения электронов в нормальном состоянии соединений $(\text{TMTSF})_2\text{X}$ и $(\text{BEDT} - \text{TTF})\text{X}$	416
а) Комплексы $(\text{TMTSF})_2\text{X}$	416
б) Комплексы $(\text{BEDT} - \text{TTF})\text{X}$	419
3. Диэлектрические фазовые переходы	419
а) Переход с упорядочением анионов	419
б) Переход типа волны спиновой плотности (ВСП)	423
4. Электрические и магнитные свойства фазы ВСП	425
5. Сверхпроводящие свойства	426
6. Конкуренция и сосуществование сверхпроводящего состояния и состояния ВСП (или ВЗП)	431
7. Перспективы повышения критической температуры в органических сверхпроводниках	433
Цитированная литература	435

1. ВВЕДЕНИЕ

Открытие Джеромом и др. сверхпроводимости в органическом соединении $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$ (тетраметил-тетраселенофульвален-гексафторфосфат)¹, а затем в целом ряде родственных соединений $(\text{TMTSF})_2\text{X}$, где $\text{X} = \text{ClO}_4$, AsF_6 , SbF_6 и др.^{2, 3}, с температурой сверхпроводящего перехода $T_c \approx 0,8-1,3$ К явилось успешным завершением целенаправленных поисков органических сверхпроводников, длившихся свыше 15 лет. Исследования в этом направлении стимулировала работа Литтла⁴, в которой было высказано предположение, что в органических системах одномерного типа можно реализовать высокотемпературную сверхпроводимость на основе экситонного механизма (см.⁵). Вскоре Кеплер нашел ряд органических квазиодномерных соединений — ион-радикальные соли тетрацианхинодимера (TCNQ), которые обладали металлическими свойствами при комнатной температуре. Однако исследования этих солей при низких температурах, выполненные Щеголевым и его сотрудниками (см.⁶), показали, что они при охлаждении переходят в диэлектрическое состояние. Последующее детальное изучение органических соединений позволило выяснить причины потери металлических свойств и найти пути достижения сверхпроводящего состояния.

Тенденция этих соединений к диэлектрическому переходу связана с тем, что органические молекулы типа TCNQ упаковываются в кристалле, образуя цепочки или стопки. Коллективизированные π -электроны двигаются достаточно хорошо вдоль стопок, но движение их между цепочками затруднено. В результате движение электронов проводимости (π -электронов) обладает сильной анизотропией одномерного типа. Между тем теоретические исследования показали, что пайерлсовская неустойчивость, вызванная электрон-фононным взаимодействием, локализация электронов из-за неупорядоченности решетки и кулоновское взаимодействие электронов приводят к диэлектрическому

характеру одномерных электронных систем (см., например, ⁵, гл. 7, и цитированную там литературу). Поэтому большинство квазиодномерных кристаллов с хорошей проводимостью при комнатной температуре оказалось пайерлсовскими диэлектриками при низких температурах. Классическое поведение такого типа было обнаружено в соединении TTF — TCNQ (TTF — тетратифульвален) с температурой пайерлсовского перехода $T_p \approx 55$ К ^{7, 8}.

Механизмы, ведущие к диэлектрическому переходу при охлаждении, ослабляются, если увеличивать перекрытие электронных волновых функций соседних цепочек, т. е. увеличивать степень двумерности или трехмерности электронного движения. Плоская молекула TMTSF, синтезированная Бечгардом и использованная им для получения ион-радикальных солей, оказалась подходящей для обеспечения хорошего перекрытия электронных волновых функций соседних цепочек. Использование этой молекулы, содержащей четыре атома селена в цепи сопряжения, и привело к получению первых органических сверхпроводников *) (см. обзор ⁸⁷).

После обнаружения сверхпроводимости в классе соединений $(\text{TMTSF})_2\text{X}$ список органических сверхпроводников пополнился представителями нового класса $(\text{BEDT—TTF})\text{X}$. Молекула BEDT — TTF (бис-этилендитиоло-тетрафульвален) имеет восемь атомов серы в цепи сопряжения, и переход от TMTSF к BEDT—TTF позволил создать органические соединения с еще меньшей анизотропией. В соли $(\text{BEDT—TTF})_4(\text{ReO}_4)_2$ Паркин и др. ¹⁰ обнаружили сверхпроводимость под давлением выше 4 кбар и $T < T_c \approx 1,5\text{—}2$ К. Соли BEDT—TTF с I, полученные Ягубским, дали сверхпроводящий переход при $T_c \approx 3$ К без приложения внешнего давления ^{11, 12}.

Ниже мы рассмотрим детально структуру и электронные свойства сверхпроводящих ион-радикальных солей в сравнении с соединениями $(\text{SN})_x$ и TTF-TCNQ. Особое внимание будет уделено диэлектрическим и сверхпроводящим переходам в этих соединениях и альтернативе «диэлектрик или сверхпроводник» применительно к этому классу квазиодномерных соединений. Мы обсудим также вопрос о размерности сверхпроводящих характеристик этих систем и перспективы получения органических соединений с более высокими критическими температурами.

2. СТРУКТУРА И АНИЗОТРОПИЯ ДВИЖЕНИЯ ЭЛЕКТРОНОВ В НОРМАЛЬНОМ МЕТАЛЛИЧЕСКОМ СОСТОЯНИИ СОЕДИНЕНИЙ $(\text{TMTSF})_2\text{X}$ И $(\text{BEDT—TTF})\text{X}$

а) К о м п л е к с ы $(\text{TMTSF})_2\text{X}$

В кристаллах $(\text{TMTSF})_2\text{X}$ плоские молекулы TMTSF образуют стопки (вдоль оси **a**), разделенные цепочками акцепторных молекул-анионов X в направлении оси **c** (рис. 1, *a*). Вдоль оси **b** повторяются эквивалентные цепочки (рис. 1, *b*), так что в целом система представляет собой чередующиеся параллельные слои цепочек TMTSF и X, внутри слоев цепочки одинаковых донорных и акцепторных молекул расположены параллельно друг другу ¹³.

Перекрытие электронных волновых функций молекул TMTSF в направлении, перпендикулярном плоскости молекул, т. е. вдоль оси **a**, обеспечивает ширину зоны проводимости около 1,2 эВ по экспериментальным данным для положения плазменного края в соединении с $\text{X} = \text{PF}_6$ ¹⁴ и по данным для плотности электронных состояний. Измерения теплоемкости в $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ при низких температурах, выполненные Гороче и др. ¹⁵, позволяют найти коэффициент γ при линейном по температуре члене в теплоемкости; ему соответствует плотность электронных состояний $N(0) = 1,05$ сост./эВ·спин

*) До этого сверхпроводимость в системе без металлических атомов была обнаружена Гринном и др. ⁹ в полимерном соединении полисульфур-нитрид $(\text{SN})_x$, при температурах $T < T_c \approx 0,26$ К. Анизотропия электронных свойств этого соединения невелика, и в нем отсутствуют диэлектрические переходы, присущие квазиодномерным системам.

в расчете на одну молекулу TMTSF. Ширина зоны W_a в приближении сильной связи определяется по данным для $N(0)$ с помощью соотношения

$$N(0) = \frac{4}{\pi W_a \sin(\pi p/2)}, \quad (1)$$

где p — степень заполнения зоны.

Анализ распределения электронной плотности в молекулах TMTSF и анализ кристаллографических данных, выполненный Вудлом¹⁶, показывают, что сильное перекрытие электронных волновых функций соседних

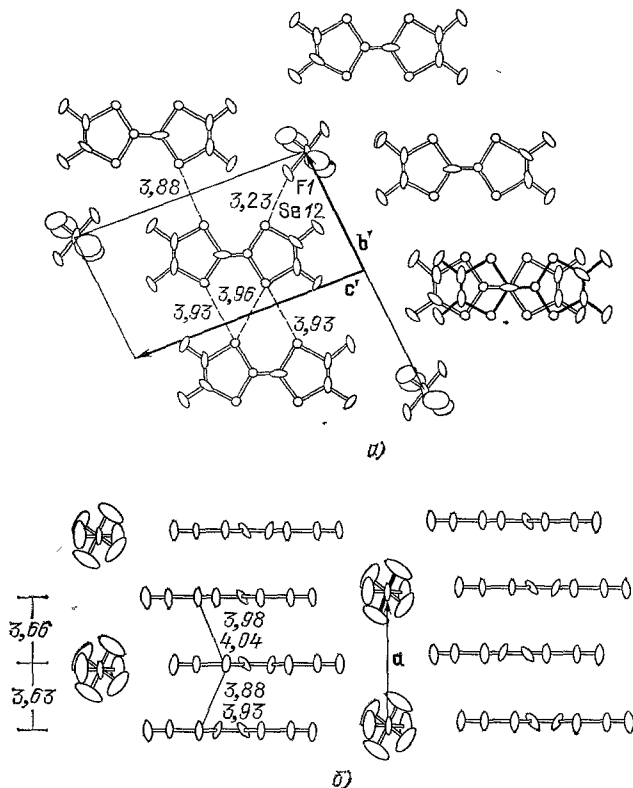


Рис. 1. а) Вид на структуру $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$ вдоль оси a ; б) вид на структуру $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$ вдоль оси b .

молекул TMTSF внутри цепочки обеспечивается в основном не π -электронами атомов углерода, а электронами атомов Se — именно они дают электронную зону, которая примерно в 2,5 раза шире, чем зона в цепочках из молекул TCNQ, где есть π -электроны, но атомы Se отсутствуют. Атомы Se дают, кроме того, достаточно хорошее перекрытие волновых функций молекул из соседних цепочек вдоль оси b (рис. 1, а). Почти для всех пар селеновых атомов из соседних молекул TMTSF вдоль как оси a , так и оси b расстояние Se—Se (3,9 Å) меньше, чем ван-дер-ваальсовский радиус селеновых атомов (4 Å). В результате структура атомов селена и углерода позволяет электронам достаточно свободно двигаться в плоскости a , b , причем движение электронов проходит через атомы углерода только внутри молекул TMTSF.

Измерения анизотропии проводимости и верхнего критического магнитного поля H_{c2} подтверждают эти выводы. Проводимость вдоль цепочек σ_a при 20 К составляет 10^5 – 10^6 Ом⁻¹·см⁻¹; при комнатной температуре $\sigma_a \approx 10^3$ Ом⁻¹·см⁻¹, и проводимость σ_b вдоль оси b лишь в 25 раз меньше, чем σ_a ^{13, 17, 18}. Измерения верхнего критического магнитного поля для

сверхпроводящего перехода указывают на то, что анизотропия движения электронов в плоскости a , b в сверхпроводящей фазе оказывается еще меньше (см. гл. 5). Это можно объяснить тем, что неоднородности структуры приводят к отличию наблюдаемой анизотропии проводимости от истинной анизотропии электронных свойств идеальной структуры. Данные по ориентационной зависимости H_{c2} в принципе лишены этого недостатка. Если, однако, сверхпроводящий переход наблюдается под давлением (как в $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$), то соответствующие измерения сопряжены с большими техническими трудностями из-за необходимости очень точной ориентации при сильной анизотропии H_{c2} .

Альтернативную возможность получения информации о характере электронного спектра предоставляет изучение скорости релаксации ЯМР от магнитного поля $T_1^{-1}(H)$ ¹⁹. Соответствующая экспериментальная зависимость позволяет, в принципе, определить поперечные интегралы перехода^{19, 20}. Эксперименты такого типа были выполнены для соли $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$ ²¹, и в этом соединении зависимость T_1^{-1} от H наблюдается, начиная с полей 12 кЭ, и носит логарифмический характер ($T_1^{-1} \sim \ln H$) вплоть до полей 110 кЭ. Такое поведение указывает на двумерный характер анизотропии электронного спектра. В случае одномерной анизотропии электронного движения должна наблюдаться зависимость $T_1^{-1} \sim H^{1/2}$, которая и была обнаружена в TTF—TCNQ.

Соли $(\text{TMTSF})_2X$ обладают наихудшей проводимостью вдоль оси c и в металлической фазе $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ при низких температурах проводимость вдоль оси c примерно в 20—25 раз меньше проводимости вдоль оси b ^{18, 22}. Данные о проводимости и ее анизотропии для соединений $(\text{TMTSF})_2X$ собраны в табл. I, там же для сравнения приведены соответствующие характеристики TTF—TCNQ^{7, 8, 23} и SN_x ⁸.

Таблица I

Соединение	Проводимость вдоль цепочек σ_{\parallel} Ом ⁻¹ см ⁻¹	σ_a/σ_b	σ_b/σ_c	H'_c , кЭ/К	H'_b , кЭ/К	H'_a , кЭ/К	$N(0)$, эрг ⁻¹ см ⁻¹	T_c , К
TTF—TCNQ ²³	300—500 ($T=300$ К)	$(350-500)^{-1}$ ($T=300$ К)	120 ($T=300$ К)				$\sim 0,1 \cdot 10^{34}$	
(SN) _x	$\sigma_b = 5 \cdot 10^5$ ($T=4$ К) ⁸⁴		$5 \cdot 10^4$ ($T=4$ К) ⁸⁴	4,2 78	30 78	3,8 78	$0,35 \cdot 10^{14}$ ₈	0,3
$(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4 - \text{R}$ ¹⁵	$10^5 - 10^6$ ($T=20$ К)	25 ¹⁸ ($T=300$ К)	$\sim 20^{22}$	1,1	16	48	$0,23 \cdot 10^{34}$	1,3
$(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$, $P=11$ кбар	$4 \cdot 10^5$ ($T=4$ К) ^{1,3}			0,3 17	1,5 15	1,9 15		1,3
$(\text{TMTSF})_2\text{AsF}_6$, $P=9,5$ кбар	10^6 ($T=4$ К) ⁴⁹			1	14			1,3
(BEDT— —TTF) ₄ (ReO ₄) ₂ ¹⁰	200 ($T=300$ К)	20		0,5	1			2
(BEDT—TTF) ₂ I ₃ ¹¹	$3 \cdot 10^3$			0,2	15	20	$\sim 1 \cdot 10^{34}$	3

Из сравнения соединений $(\text{TMTSF})_2X$ и TTF—TCNQ видно, что в последнем анизотропия существенно ближе к одномерной, так как по обоим направлениям, перпендикулярным цепочкам, проводимость TTF—TCNQ примерно в 100—500 раз меньше проводимости вдоль цепочек. Между тем в классе $(\text{TMTSF})_2X$ в металлической фазе анизотропия имеет скорее двумерный характер, лишь проводимость σ_c так же мала, как и перпендикулярная проводимость в TTF—TCNQ. Расчеты зонной структуры, выполненные Грантом для $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$ ²⁴, дают для ширины зоны проводимости $W_a \approx 1$ эВ, $W_b \approx 500$ К и $W_c \approx 40$ К. Вывод о двумерном характере структуры в рассматриваемых соединениях подтверждают данные по оптическому отражению в $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$. Плазменный край при 25 К был обнаружен

Джакобсеном и др.¹⁴ для направлений электрического вектора E как вдоль оси a , так и вдоль оси b , причем в последнем случае он составляет $1/5$ частоты параллельного плазмона. В TTF—TCNQ плазменный край виден лишь для направления E вдоль цепочек.

Отметим, что с учетом симметрии полной трехмерной структуры²⁵ электронная зона в соединениях $(TMTSF)_2X$ заполнена наполовину, а не на $1/4$, как это можно было бы заключить на основании рассмотрения одной цепочки TMTSF с эквидистантным расположением молекул. Расщепление зоны цепочек TMTSF на две подзоны связано с действием потенциала анионов, период которых равен удвоенному периоду исходной цепочки TMTSF. В результате действия этого потенциала расстояния между соседними молекулами TMTSF в цепочке альтернированы, в центре одномерной зоны есть щель, и нижняя подзона заполнена наполовину.

б) Комплексы $(BEDT-TTF)X$

Кристаллографический анализ образцов с $X = ReO_4$ ¹⁰ свидетельствует о структуре, близкой к структуре $(TMTSF)_2X$. Структура с $X = ReO_4$ представлена на рис. 2, а с $X = I$ — аналогична. Переход электронов на соседние в стопке молекулы обеспечивается атомами серы. В отличие от солей $(TMTSF)_2X$, где молекулы TMTSF — плоские, в BEDT—TTF терминальные группы CH_2 расположены вне плоскости остальной части молекул. Кристаллы $(BEDT-TTF)X$ получают в виде пластинок. Вместе со структурными данными это свидетельствует о том, что соединения с молекулой BEDT—TTF еще более близки к квазидвумерным соединениям, чем кристаллы $(TMTSF)_2X$. Измерения анизотропии H_{c2} подтверждают этот вывод. Фактически семейство $(BEDT-TTF)X$ по своим электронным свойствам относится к слоистым соединениям²⁶.

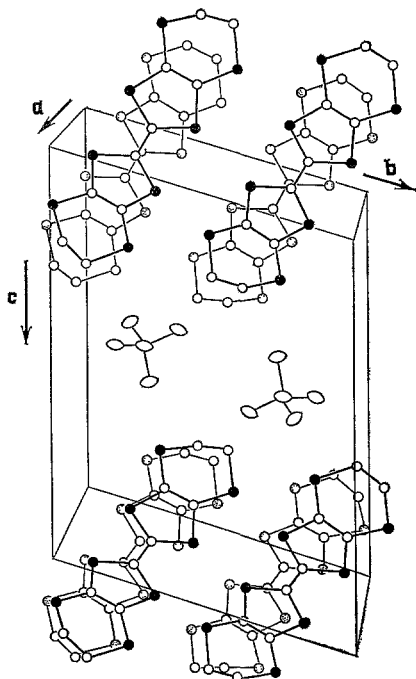


Рис. 2. Вид на структуру $(BEDT-TTF)_4(ReO_4)_2$, если смотреть вдоль оси цепочек a ¹⁰.

Видны анионы ReO_4 и молекулы BEDT—TTF (черные и светлые кружки соответствуют атомам S и C, атомы H не показаны).

3. ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ

Почти во всех соединениях рассматриваемого класса при атмосферном давлении и охлаждении наблюдается фазовый переход с полной или частичной диэлектризацией электронной системы. В соединениях $(TMTSF)_2X$ с низкосимметричными анионами $X = ReO_4$, BF_4 , NO_3 и ClO_4 этот переход связан с упорядочением анионов; в кристаллах с октаэдрическими анионами PF_6 , AsF_6 , SbF_6 и TaF_6 упорядочения анионов не обнаружено, но есть переход в состояние с волной спиновой плотности (ВСП). В обоих случаях диэлектризация системы обусловлена близостью электронного спектра к одномерному или двумерному, и оба типа переходов конкурируют со сверхпроводящим переходом.

а) Переход с упорядочением анионов

Анионы могут занимать несколько ориентационных положений в решетке, и для перехода из одного положения в другое требуется преодоление потенциального барьера. При высоких температурах анионы ориентированы

хаотическим образом и переходят из одного положения в другое из-за теплового движения. При понижении температуры они занимают одно из возможных положений, так как преодоление потенциального барьера становится маловероятным. Электростатическая энергия кристалла зависит от взаимной ориентации анионов, и фазовый переход порядок—беспорядок в расположении анионов в точке T_{OD} термодинамически эквивалентен магнитному упорядочению трехмерной изинговской системы спинов. Отличие перехода упорядочения анионов от магнитного заключается лишь в том, что упорядочение анионов требует преодоления потенциальных барьеров, и переход происходит достаточно быстро только в том случае, когда высота барьеров не очень велика по сравнению с температурой T_{OD} . Для магнитных систем такие потенциальные барьеры отсутствуют. Ясно, что переход с упорядочением анионов имеет чисто трехмерный характер, и в структурных исследованиях он виден по появлению дополнительных рефлексов от упорядоченной решетки анионов ²⁵. В табл. II приведены данные для температуры диэлектрической щели и волновых векторов Q (в единицах вектора обратной решетки

Таблица II

Катион	χ	T_{OD}, K	Q	Тип перехода	$\Delta E, cm^{-1}$	$P_{OD}, kbar$	T_g, K	Тип перехода	$P_g, kbar$	T_c, K	Литература
(TMTSF) ₂	ClO ₄ —Q	—	—	—			5,5	M—D			34
То же	ClO ₄ —R	24	0,1/2,0	M—M'			—	—	—	1,3	27
» »	PF ₆	—					12	M—D	9	1,3	
» »	AsF ₆	—					12	M—D	9	1,3	
» »	SbF ₆	—					17	M—D	10,5	0,38	
» »	TaF ₆	—					11	M—D	11	1,35	
» »	FSO ₃	87,5	1/2,1/2,1/2	M—D	1100	6				2,1	85
» »	ReO ₄	77	1/2,1/2,1/2	M—D	160						27
» »	NO ₃	40	1/2,0,0	M—M			12	M—D	8	0,1	
» »	SCN	160	0,1/2,1/2	M—D							27
» »	BrO ₄	250	1/2,?,?	M—D							27
» »	H ₂ F ₆	63	1/2,1/2,1/2	M—D							
(BEDT—TTF) ₂	ReO ₄	81	1/2	M—D	1050	6				2	10
То же	I									3	11,12

высокотемпературной фазы) ^{3, 27}. Переход анионов в упорядоченное состояние существенно влияет на электронную систему, и этот эффект детально проанализирован Эмери ²⁸. В результате упорядочения анионы создают дополнительный периодический потенциал, действующий на электроны. При $Q = (1/2, 1/2, 1/2)$ или $(1/2, 0, 0)$ волновой вектор периодического потенциала соответствует удвоенному импульсу Ферми, так как нижняя подзона заполнена наполовину. В результате на поверхности Ферми для направления импульсов вдоль цепочки появляется диэлектрическая щель ΔE . В этом случае влияние упорядочения анионов на электроны аналогично пайерлсовским искажениям в решетке анионов (см. обзоры ^{23, 29, 30}). Переход анионов в упорядоченное состояние сопровождается также пайерлсовскими искажениями в цепочке катионов и появлением волны зарядовой плотности (ВЗП) вдоль цепочек. Существенно, однако, что из-за трехмерного характера электронного спектра рассматриваемых соединений энергетическая щель, появившаяся в результате перехода, может закрыть не всю поверхность Ферми (рис. 3). Так происходит, если амплитуда потенциала анионов и ВЗП V_{2k_F} не превосходит ширину зоны поперечного движения электронов W_{\perp}

(вдоль направления b)³¹. Поэтому упорядочение анионов может приводить к полной или частичной диэлектризации электронной системы в зависимости от соотношения V_{2k_F}/W_b . При атмосферном давлении полная диэлектризация наблюдается в соединении с $X = \text{ReO}_4$, частичная — в соединении $(\text{TMTSF})_2\text{NO}_3$. В первом случае выше точки перехода I рода T_{OD} проводимость растет с понижением температуры, а ниже точки T_{OD} начинается ее

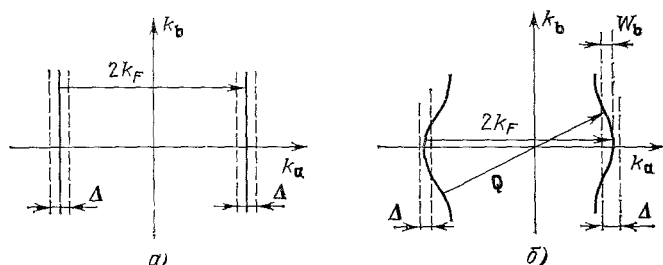


Рис. 3. Поверхность Ферми в плоскости (k_a, k_b) в чисто одномерном металле (а) и в металле с анизотропией одномерного типа (б).

а) Два участка поверхности Ферми полностью совмещаются друг с другом при переносе на волновой вектор $2k_F$. Потенциал с периодом $2k_F$ создает щель Δ на всей поверхности Ферми, делая состояние диэлектрическим. б) Поверхность Ферми искривлена из-за движения электронов между цепочками. Искривление пропорционально ширине зоны W_b вдоль направления b . Под действием потенциала с волновым вектором $2k_F$ (вдоль оси a) появляется щель Δ на части поверхности Ферми, если $W_b > \Delta$. Возможна более полная диэлектризация, если волновой вектор потенциала Q имеет компоненту $2k_F$ вдоль оси a и ненулевую компоненту вдоль оси b (показано наклонной стрелкой).

резкий спад, т.е. мы имеем дело с переходом металл—диэлектрик (М—Д). Во втором соединении вблизи точки T_{OD} проводимость резко падает в 3—4 раза при понижении температуры, а во всей остальной области температур она растет при охлаждении, т.е. имеет место переход металл — полуметалл (М—М'). Здесь и далее символом М' мы будем обозначать состояние ВСП или ВЗП, в котором поверхность Ферми остается частично открытой. С ростом давления температура T_{OD} в $(\text{TMTSF})_2\text{ReO}_4$ быстро падает, $(dT_{\text{OD}}/dP) \approx -8 \text{ K/кбар}$ ³², что можно объяснить уменьшением различия электростатической энергии для разных ориентаций анионов. С уменьшением T_{OD} падает амплитуда периодического потенциала V_{2k_F} , и под влиянием давления переход в точке T_{OD} может изменить свой характер с диэлектрического (М—Д) на частично диэлектрический (М—М'). Именно так и происходит в $(\text{TMTSF})_2\text{ReO}_4$ при давлениях от 9 до 12 кбар. В этом интервале в точке T_{OD} закрывается только часть поверхности Ферми, и при охлаждении вблизи температуры T_{OD} сопротивление резко возрастает примерно на порядок, при дальнейшем охлаждении падает, и затем наблюдается сверхпроводящий переход (рис. 4³²). Выше 12 кбар упорядочение анионов по данным температурной зависимости сопротивления не обнаруживается. Таким образом, в интервале от 9 до 12 кбар наблюдается сосуществование сверхпроводящего состояния и состояния с упорядочением

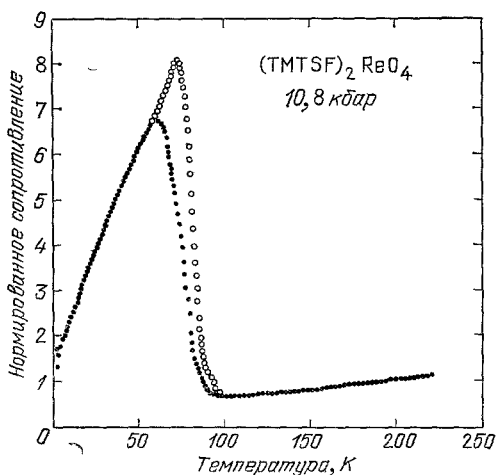


Рис. 4. Зависимость сопротивления вдоль оси a от температуры в соединении $(\text{TMTSF})_2\text{ReO}_4$ при 10,8 кбар³². Вблизи 80 К виден переход в полуметаллическое состояние, при 1,2 К происходит сверхпроводящий переход.

анионов. Свойства этой фазы мы обсудим ниже в гл. 6. Сейчас отметим лишь, что ситуация с сосуществованием сверхпроводимости и фазы ВЗП встречается почти во всех слоистых соединениях дихалькогенидов переходных металлов (типа NbSe_2)²⁶ и в некоторых трихалькогенидах, имеющих анизотропию одномерного типа³³.

К совершенно иным результатам приводит упорядочение анионов с другими волновыми векторами Q . В случае $Q = (0, 1/2, 0)$ и $(0, 0, 1/2)$ дополнительный потенциал упорядочения анионов одинаков для всех молекул

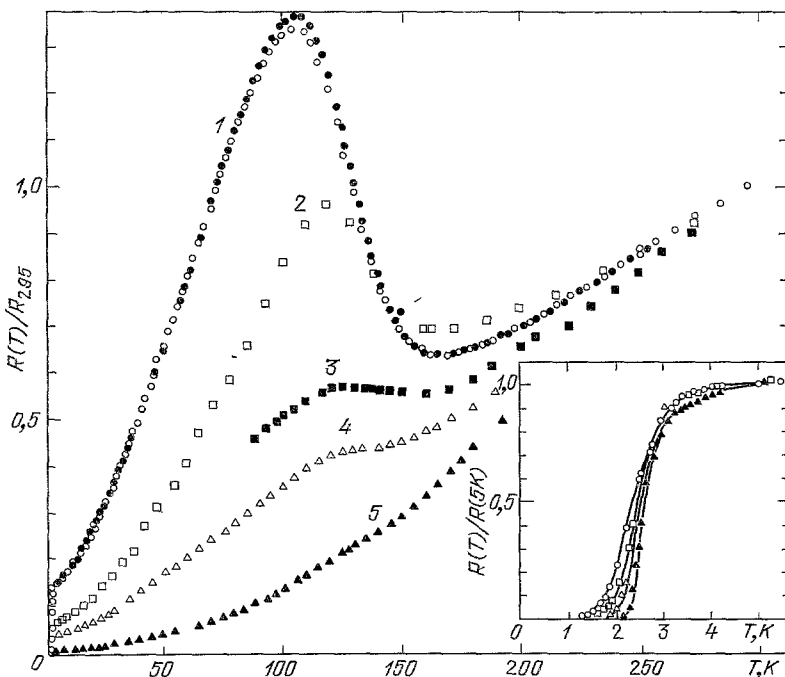


Рис. 5. Зависимость сопротивления R от температуры для ряда образцов $(\text{BEDT-TTF})_2\text{I}_3$ ¹¹.

катионной цепочки, и электронный спектр меняется на той части поверхности Ферми, которая соответствует импульсам вдоль оси b . Такое упорядочение практически не сказывается на зависимости сопротивления от температуры. Переход с $Q = (0, 1/2, 0)$ наблюдается в $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ при медленном охлаждении ($\text{ClO}_4 - R$)³⁴. Резкий рост интенсивности сверхструктурного пика ниже $T_{\text{OD}} = 24$ К в этом соединении дает основание предполагать, что ориентационный переход относится к переходам первого рода. При быстром охлаждении ориентация анионов не успевает достигнуть равновесного состояния, она остается практически хаотической, и низкотемпературные свойства быстро охлажденного соединения $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4 - Q$ оказываются иными. В нем ниже 5,5 К обнаружен переход в состояние с волной спиновой плотности (ВСП).

При упорядочении анионов с $Q = (0, 0, 0)$ или $(0, 1/2, 1/2)$ дополнительный потенциал имеет такой же период и фазу, как и потенциал неупорядоченных анионов. Поэтому после упорядочения анионов альтернирование в цепочке катионов усиливается, и оно способствует переходу в состояние ВСП при дальнейшем охлаждении (см. ниже).

Тенденция к диэлектризации наблюдалась также в ромбической фазе системы $(\text{BEDT-TTF})_2\text{I}_3$ ¹²: в ряде образцов сопротивление имело довольно резкий пик с понижением температуры (рис. 5). Природа этого диэлектрического перехода пока неясна. Примечательно, что температура перехода

в сверхпроводящее состояние почти не зависит от наличия или отсутствия диэлектрического перехода, что свидетельствует в пользу предположения о многофазном характере исследованных образцов.

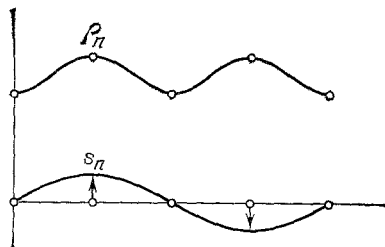
б) Переход типа волны спиновой плотности (ВСП)

В соединениях TMTSF с октаэдрическими ионами PF_6 , AsF_6 , SbF_6 и TaF_6 и в $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ — Q упорядочения анионов не обнаружено вплоть до самых низких температур, однако в них происходит переход в диэлектрическое или частично диэлектрическое состояние типа ВСП при температуре T_s . Этот же переход наблюдается в соединении с NO_3 на той части поверхности Ферми, которая остается открытой после перехода в точке $T_{\text{OD}} \approx 40$ К.

Как и пайерлсовский переход, переход в состояние ВСП происходит, если на поверхности Ферми есть конгруэнтные участки, которые можно совместить параллельным переносом на вектор Q . В чисто одномерной системе такое совмещение всегда возможно, если взять $Q = 2k_F$ (см. рис. 3, а).

Рис. 6. Волна спиновой плотности s_n в соединениях $(\text{TMTSF})_2X$.

Появление ВСП дает три неэквивалентные в магнитном отношении молекулы TMTSF. Волна спиновой плотности приводит также к появлению ВЗП, период которой в два раза меньше, чем период ВСП. Изменение электронной плотности ρ_n показано на верхней кривой.



Поэтому система электронов, близкая к одномерной по своей анизотропии, оказывается неустойчивой по отношению к диэлектрическому переходу типа ВЗП или ВСП. При сильном электрон-фононном взаимодействии в этой ситуации возникает ВЗП, т. е. появляются периодические стационарные смещения молекул с волновым вектором Q . Они создают периодический потенциал V_Q для электронов, и на конгруэнтных участках поверхности Ферми появляется щель, пропорциональная V_Q . При более сильном электрон-электронном взаимодействии система становится неустойчивой относительно перехода в магнитоупорядоченное состояние ВСП (рис. 6). Тип перехода (ВСП или ВЗП) определяется соотношением между параметром электрон-фононного взаимодействия λ_Q и величиной кулоновского отталкивания $V(Q)$ с волновым вектором Q (для системы, близкой к одномерной, $Q \approx 2k_F$). Согласно критерию Чена и Хейне⁸⁸ (см. также⁸⁹), при $\lambda_Q > V(Q)/N(0)$ проявляется неустойчивость ВЗП, в случае обратного неравенства — неустойчивость ВСП. В состоянии ВСП на электроны действует периодическое эффективное обменное магнитное поле H_Q с волновым вектором Q , которое приводит к образованию диэлектрической щели на конгруэнтных участках поверхности Ферми, пропорциональной H_Q . Переход ВСП можно наблюдать в магнитном рассеянии нейтронов, и он почти не проявляется в рассеянии рентгеновских лучей. Различие состояний ВЗП и ВСП проявляется в магнитном поведении системы ниже точки перехода: в случае ВЗП парамагнетизм подавлен, в то время как в системе в ВСП парамагнитная восприимчивость, перпендикулярная направлению магнитных моментов, остается отличной от нуля при всех температурах, и она близка к восприимчивости, наблюдаемой выше точки перехода T_s .

В соединениях с $X = \text{PF}_6$ и AsF_6 диффузное рассеяние с передачей импульса $2k_F$ не было обнаружено при охлаждении до температуры T_s ³⁵. В то же время магнитные измерения с определенностью указывают на возникновение магнитной (антиферромагнитной) структуры. Об этом свидетельствует исчезновение сигнала ЯМР от ядер ^{77}Se и протонов ниже температуры T_s .

из-за уширения линии внутренним обменным магнитным полем электронов³⁶⁻³⁸. Сигнал ЭПР также резко пропадает ниже T_s ³⁹, и измерения температурной зависимости магнитной восприимчивости указывают на поведение, характерное для перехода ВСП^{40, 41} (рис. 7). Кроме того, в соединениях с $X = \text{AsF}_6$ и ClO_4 — Q ниже T_s наблюдается резонанс в поглощении СВЧ, сходный с антиферромагнитным резонансом^{42, 43}.

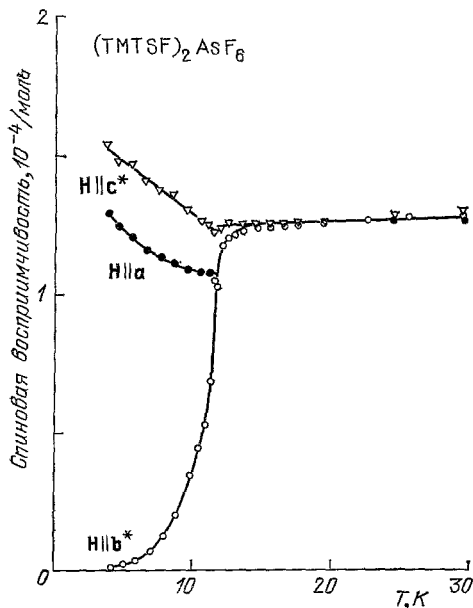


Рис. 7. Зависимость парамагнитной восприимчивости от температуры при разных направлениях магнитного поля в $(\text{TMTSF})_2\text{AsF}_6$ ⁴⁰.

давления P_s -переход ВСП исчезает во всех соединениях $(\text{TMTSF})_2X$, и, за исключением $X = \text{NO}_3$, все они переходят в сверхпроводящее состояние (см. табл. II). На рис. 8 представлено типичное поведение проводимости в зависимости

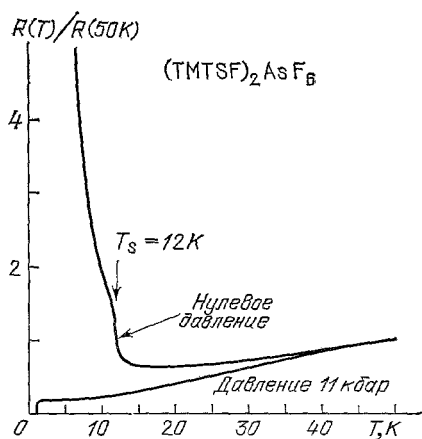


Рис. 8. Температурная зависимость продольного сопротивления в $(\text{TMTSF})_2\text{AsF}_6$ ниже 50 К³⁰.

При атмосферном давлении виден переход металл-диэлектрик при $T_s \approx 12$ К. При давлении 11 кбар металлическое состояние сохраняется при охлаждении, и в точке $T_c \approx 1,1$ К происходит сверхпроводящий переход

от температуры при $P < P_s$ и $P > P_s$ в $(\text{TMTSF})_2\text{AsF}_6$ ³. Фазовая диаграмма в плоскости (T, P) для этого соединения показана на рис. 9⁴⁹. На рис. 9 заштрихована область, где должно наблюдаться сосуществование ВСП и сверхпроводимости. Надежных данных, подтверждающих существование

такой области в соединениях с октаэдрическими ионами, пока нет, но теория предсказывает, что эта область должна существовать. Из рис. 9 видно, что сверхпроводящая критическая температура T_c быстро падает с ростом давления выше P_s .

Надо отметить, что переход типа ВСП в семействе квазиодномерных соединений обнаружен пока только в кристаллах с молекулой TMTSF, во всех остальных случаях наблюдается переход ВЗП. Возможная причина, по которой в цепочках TMTSF наблюдается неустойчивость ВСП, обсуждается ниже.

Ранее мы уже отметили, что давление ослабляет неустойчи-

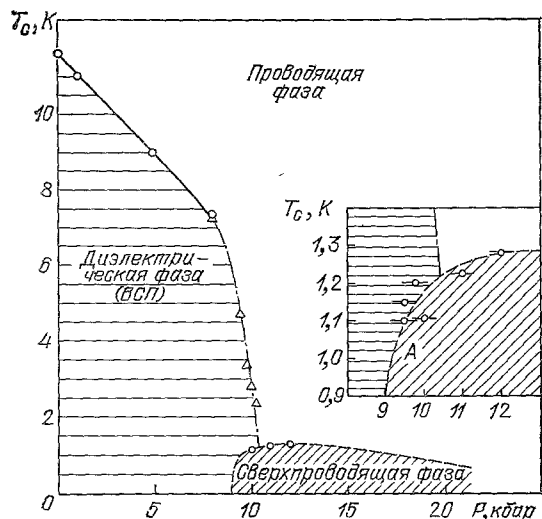


Рис. 9. Фазовая диаграмма $(\text{TMTSF})_2\text{AsF}_6$ в плоскости (P, T) по данным ⁴⁹.

А — область, где сверхпроводимость и ВСП сосуществуют.

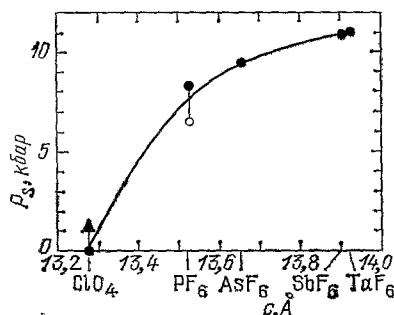


Рис. 10. Зависимость критического давления P_s от параметра решетки c , измеренного при комнатной температуре ³.

вость металлической системы относительно переходов ВСП. Эти факты привели Бечгарда к замечательной идее заменить октаэдрический ион AsF_6 на тетраэдрический ион ClO_4 с меньшим размером. В результате такое «химическое сжатие» действует аналогично давлению, и таким образом был получен первый органический сверхпроводник при атмосферном давлении $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ ². Эквивалентность давления и «химического сжатия» вдоль оси c демонстрирует рис. 10, из которого видно, что P_s монотонно падает с уменьшением параметра решетки c ³. В работе Вудла ¹⁶ (см. также ⁸⁶) отмечено, что «химическое сжатие» при замене AsF_6 на меньший анион PF_6 приводит к выравниванию длин связей S—S вдоль осей a и b , т. е. электронный спектр становится более двумерным при уменьшении размера аниона. Эквивалентность действия «химического сжатия» и давления на T_s позволяет думать, что давление также приближает спектр электронов к двумерному.

4. ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ФАЗЫ ВСП

Мы рассмотрим теперь свойства фазы ВСП в диэлектрическом и полуметаллическом несверхпроводящем состоянии (выше T_c).

В магнитоупорядоченном состоянии ВСП на каждой молекуле TMTSF есть ненулевая спиновая плотность, распределение которой характеризуется волновым вектором $Q = 2k_F$. Если не учитывать пока слабого влияния потенциала анионов и вызванной им димеризации цепочки катионов, то волновой вектор $2k_F$ соответствует учетверению периода эквидистантной цепочки молекул TMTSF, и спиновая плотность фазы ВСП описывается выражением

$$s_z(n) = s \cos \left(\frac{\pi}{2} n + \varphi \right), \quad (2)$$

где n — номер молекулы в цепочке и φ — фаза ВСП. Волна спиновой плотности (2) создает эффективное обменное поле, меняющееся с n по такому же закону, и это поле приводит к появлению диэлектрической щели $\Delta_s \sim s$ на поверхности Ферми. Поэтому с точки зрения поведения проводимости фазы ВСП и ВЗП оказываются эквивалентными. Они вполне эквивалентны также и по своим термодинамическим свойствам в отсутствие внешних полей. Однако механизмы, фиксирующие фазу волны φ , для ВСП и ВЗП несколько различны. При пайерлсовском переходе волна зарядовой плотности в первом порядке по ее амплитуде взаимодействует с исходной кристаллической решеткой или заряженными примесями. Для ВСП это невозможно, но во втором порядке теории возмущений по ее амплитуде она создает ВЗП, которая уже может пинниговаться решеткой или заряженными примесями⁸¹. Амплитуда ВЗП, сопутствующая ВСП, пропорциональна $(T_s/W_a)^2$, она мала, и и пиннинг оказывается более слабым, чем в случае перехода ВЗП. Вспомним теперь о потенциале анионов и вызванной им димеризации цепочки катионов. Ясно, что он приводит к пиннингу ВСП, так как его период как раз совпадает с периодом наведенной ВЗП. Энергия соизмеримости $\varepsilon_c \approx \frac{1}{4} V_a (\Delta_s/W_a)^2 \times \times \cos 2\varphi$, где V_a есть эффективный потенциал анионов и димеризации катионной цепочки. Минимум энергии системы достигается, когда $\varphi = 0$ или $\pi/2$. В том и другом случае спиновая плотность на молекуле, в зависимости от ее номера, принимает значения $\pm s$ и 0, как показано на рис. 6. Там же показаны изменения электронной плотности вдоль цепочки. Мы видим, что при переходе из одной элементарной ячейки (2 молекулы TMTSF!) к другой спиновая плотность меняет знак, т. е. мы имеем дело с антиферромагнитным переходом. Однако внутри элементарной ячейки спиновая плотность распределена очень неравномерно: 0 на одной молекуле и почти 0 (точнее, sV_a/W_a) на другой молекуле. Отметим, что величина s в состоянии ВСП мала, она пропорциональна Δ_s/W_a и, по оценкам^{42, 43}, составляет от 10 до 20% номинального значения $1/2$.

Как и в фазе ВЗП, в состоянии ВСП есть оптически активная фрёлиховская коллективная мода, и диэлектрическая постоянная соединений $(\text{TMTSF})_2\text{X}$ в состоянии ВСП должна быть немалой (порядка W_a/V_a). В применении к органическим сверхпроводникам вопрос о вкладе фрёлиховской коллективной моды в проводимость рассмотрен Фентоном⁹⁰.

В состоянии ВСП кроме одночастичных возбуждений и фрёлиховской коллективной моды (колебаний фазы ВСП) есть также коллективное колебание, связанное с вращением спинов. Оно соответствует спиновой волне магнитоупорядоченных кристаллов, и в системе без анизотропии спектр этого возбуждения имеет вид $\omega \sim V_F k$ или $W_a (ka)$, где a — расстояние между молекулами TMTSF в цепочке. Звуковой характер этого спектра является следствием теоремы Голдстоуна (состояние ВСП вырождено по направлению спина в пространстве, т. е. в (1) мы можем взять s_x или s_y вместо s_z). В присутствии магнитной анизотропии⁴⁷ получаем при $k \rightarrow 0$ величину $\omega(0) \approx \sqrt{W_a D}$, где D — параметр анизотропии. Эта мода колебаний соответствует антиферромагнитному резонансу в магнетиках с локализованными моментами. Она наблюдалась в соединениях с $\text{X} = \text{PF}_6$ Торренсом и др.⁴² и с ClO_4 Волшем и др.⁴³.

Большой интерес вызывает поведение магнетосопротивления в фазе ВСП соединений $(\text{TMTSF})_2\text{X}$. Детальное исследование данной проблемы содержится в обзоре Горькова⁴⁸ (о влиянии магнитного поля на переход в фазу ВСП см. также⁸²).

5. СВЕРХПРОВОДЯЩИЕ СВОЙСТВА

К настоящему времени собрана детальная информация о термодинамике сверхпроводящего перехода в $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ и анизотропии верхнего критического поля в соединениях с $\text{X} = \text{ClO}_4$, PF_6 ^{18, 46} и AsF_6 ^{46, 49} и в

(BEDT—TTF)X (см. табл. I) ^{11, 12}. Все они говорят о том, что сверхпроводящие свойства этого семейства сверхпроводников хорошо описываются в рамках модели БКШ.

В $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ наблюдается довольно резкий скачок теплоемкости в точке T_c ¹⁵ (рис. 11), причем отношение скачка ΔC к электронной теплоемкости $C_e(T)$ равно 1,67, что немного больше соответствующего значения 1,43 в теории БКШ. Оценка энергии сверхпроводящей конденсации

$$\int_0^{T_c} (C_{es} - C_e) dT$$

дает термодинамическое критическое поле $H_0 \approx 44$ Э, величину щели $\Delta_0 \approx 2$ К при $T = 0$ ($T_c = 1,2$ К) в хорошем согласии с соответствующим соотношением в теории БКШ ($\Delta/T_c = 1,76$).

Данные об анизотропии верхних критических полей ¹⁸, представленные в табл. I, согласуются с результатами измерений анизотропии проводимости в нормальном состоянии при низких температурах. На рис. 12 представлена зависимость $H_{c2}(T)$ в $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ вдоль трех направлений a , b , c ¹⁸. Характер анизотропии H_{c2} , как и проводимости, позволяет говорить не

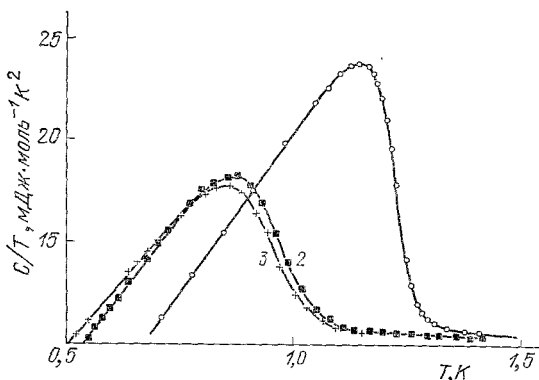


Рис. 11. Зависимость электронной части теплоемкости в $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ — R от температуры в области сверхпроводящего перехода ¹⁵.

1 — после медленного охлаждения (R-фаза), 2 — после быстрого охлаждения от 70 К (Q-фаза), 3 — после быстрого охлаждения от 40 К.

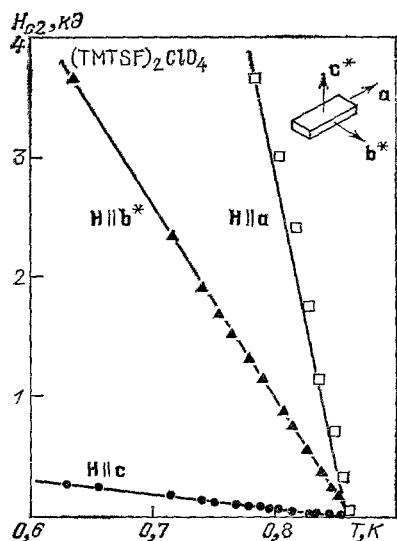


Рис. 12. Температурная зависимость верхнего критического поля в $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ вдоль направлений a , b , c ¹⁸.

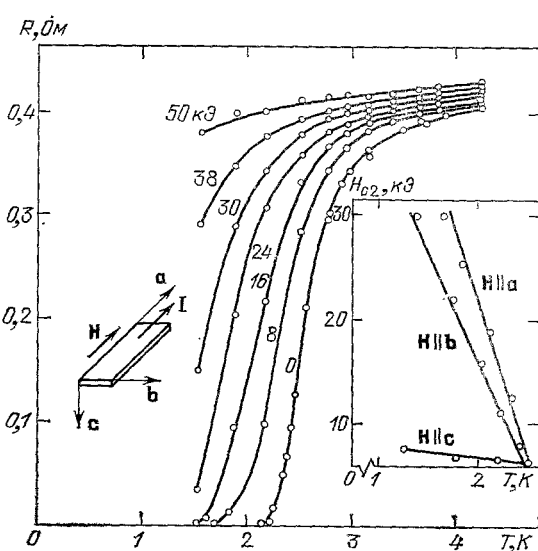


Рис. 13. Кривые перехода в сверхпроводящее состояние $(\text{BEDT—TTF})_2\text{I}_3$ в магнитном поле, ориентированном вдоль оси a ¹¹.

На вставке приведена температурная зависимость критических полей вдоль осей a , b , c

о квазиодномерном, а о квазидвумерном характере сверхпроводимости в этом соединении. В случае $(\text{BEDT—TTF})_2\text{I}_3$ анизотропия в плоскости a , b уже вообще практически отсутствует (рис. 13; здесь ось b соответствует направле-

нию вдоль цепочек)¹¹. Мы можем проверить, выполнены ли в рассматриваемых сверхпроводниках те соотношения между проводимостью, верхним критическим магнитным полем около T_c и линейным коэффициентом в теплоемкости γ , которые характерны для грязных сверхпроводников II рода с длиной пробега $l \ll \xi_0$, где ξ_0 — сверхпроводящая корреляционная длина при $T = 0$, равная $\hbar v_F / \pi \Delta_0$. Эти соотношения для анизотропного сверхпроводника имеют вид (см. ⁵⁰)

$$H'_a = \left(\frac{dH_{c2a}}{dT} \right)_{T_c} = \frac{1,9k_B\Phi_0}{\hbar \sqrt{D_b D_c}}, \quad H'_i = \left(\frac{dH_{c2i}}{dT} \right)_{T_c}, \quad \Phi_0 = \frac{\pi \hbar c}{e}, \quad (3a)$$

$$\frac{H'_b H'_c}{H'_a} = \frac{1,9k_B\Phi_0}{\hbar D_a} = \frac{1,9\Phi_0 k_B 2e^2 N(0)}{\hbar \sigma_a}, \quad \sigma_a = 2e^2 D_a N(0). \quad (3b)$$

Плотность состояний может быть определена из данных для теплоемкости¹⁵, величины H'_i даны в табл. I. Подставляя значения $\sigma_a \approx 10^5 - 10^6 \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ для кристаллов $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ ¹⁷, получаем 0,5–0,05 кЭ/К для правой части первого соотношения (3б), в то время как левая часть равна 0,37 кЭ по данным¹⁸ (проводимость σ_a для кристаллов $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$, исследованных в¹⁸, неизвестна, но она лежит в интервале $10^5 - 10^6 \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$). Таким образом, величина верхнего критического магнитного поля около T_c согласуется с результатами теории БКШ для грязного сверхпроводника.

Верхнее критическое поле, параллельное цепочкам, в $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ при низких температурах оказывается очень большим и достигает величины 11 кЭ при 0,55 К¹⁸. Ясно, что разрушение сверхпроводимости для этого направления поля при низких температурах определяется в основном парамагнитным эффектом⁵⁰, и парамагнитный предел Клогстона составляет 11,8 кЭ при 0,55 К в согласии с экспериментальными данными¹⁸. Ситуация в $(\text{BEDT-TTF})_2\text{I}_3$ для поля вдоль слоев (а, б) аналогична (см. рис. 13).

Таким образом, мы видим, что теория самосогласованного поля БКШ хорошо описывает сверхпроводящие свойства соединений $(\text{TMTSF})_2\text{X}$ при всех температурах. Из всего сказанного мы можем сделать вывод, что экспериментальные данные не указывают на присутствие каких-либо сильных одномерных сверхпроводящих флуктуаций в рассматриваемых соединениях.

Между тем в ряде работ (см. ^{23, 51}) обсуждается возможность интерпретации экспериментальных данных для сверхпроводников $(\text{TMTSF})_2\text{X}$ в рамках модели квазиодномерных сверхпроводников или, другими словами, в модели с джозефсоновским взаимодействием цепочек. В такой модели предполагается, что выполнено условие $\hbar/\tau_\perp \ll T_{co}$, где τ_\perp — время перескока электрона между цепочками (в модели диффузионного движения $\tau_\perp^{-1} = d^2/D_\perp$, где d — расстояние между цепочками) и T_{co} — критическая температура сверхпроводящего перехода на цепочке в приближении самосогласованного поля. Поскольку в одномерной системе флуктуации разрушают дальний сверхпроводящий порядок, то трехмерное упорядочение в квазиодномерном сверхпроводнике появляется лишь из-за переходов электронов между цепочками, и его температура $T_c \rightarrow 0$ при $\tau_\perp^{-1} \rightarrow 0$, т. е. $T_c = T_{co} (\tau_\perp T_{co})^{-\gamma}$, где $\gamma > 0$. При этом выше T_c , вплоть до температур порядка T_{co} , должны наблюдаться сильные сверхпроводящие флуктуации, которые должны быть видны в измерениях теплоемкости. Отсутствие каких-либо аномалий в теплоемкости выше T_c в $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ ¹⁵ не подтверждает модель джозефсоновского взаимодействия цепочек. Кроме того, поведение H_{c2} также позволяет однозначно отличить квазиодномерное поведение ($\hbar/\tau_\perp \ll T_{co}$) от двумерного или трехмерного. Согласно теоретическим расчетам^{52, 53}, в квазиодномерной модели ниже некоторой температуры $T^* \ll T_c$ параллельное цепочкам критическое поле должно резко возрастать.

Для поля, параллельного цепочкам, орбитальный эффект поля ниже T^* полностью отсутствует, и для этого направления $H_{c2} \approx T_{co}/\mu_B$. Поле, перпендикулярное цепочкам, с учетом флуктуационных эффектов⁵³, разрушает

сверхпроводимость также и из-за орбитального эффекта, но соответствующее критическое поле намного превышает ту величину, которая получается экстраполированием зависимости $H_{c2}(T)$ вблизи T_c на область низких температур. Ясно, что экспериментальные данные не соответствуют этой ситуации, так как в рассматриваемых сверхпроводниках поле, перпендикулярное плоскости *a*, *b*, определяется орбитальным эффектом, и значение H_{c2} при низких температурах согласуется с величиной производной $(dH_{c2}/dT)_{T_c}$, а именно $H_{c2}(0) \approx 0,7T_c (dH_{c2}/dT)_{T_c}$. В то же время критическое поле вдоль оси *a* в $(TMTSF)_2X$ и вдоль плоскости *a*, *b* в $(BEDT-TTF)_2I_3$ достигает парамагнитного предела H_p , определяемого температурой T_c .

Отметим, что в рамках представлений о сильных флуктуациях выше T_c в $(TMTSF)_2X$ интерпретировались данные по магнетосопротивлению при температурах $T_c < T < T_{c0} \approx 20$ К. Однако в работе ⁵⁴ показано, что эти результаты могут быть объяснены и в рамках обычной зонной теории (подробнее см. обзор Горькова ⁴⁸). В качестве еще одного аргумента в пользу флуктуационной одномерной сверхпроводимости использовались данные по туннельным экспериментам (под давлением $P \approx 11$ кбар исследовались характеристики барьеров Шоттки, образованных монокристаллом $(TMTSF)_2PF_6$ и напыленным полупроводником *n*-типа GaSb ⁵⁵). На основании анализа характеристик контактов Мор и др. ⁵⁵ сделали вывод о появлении ниже 15 К псевдощели в плотности состояний. Аналогичные результаты получались и на $(TMTSF)_2ClO_4$ —GaSb-контактах ⁵⁵. Сложность экспериментов и интерпретации характеристик не позволяют однозначно судить о существовании сверхпроводящей псевдощели по этим данным. К тому же более поздние исследования контактов $(TMTSF)_2ClO_4$ — Al_2O_3 —Au ⁵⁶ указывают на присутствие существенно меньшей щели, отвечающей величине $T_c \approx 2$ —6 К, что довольно близко к наблюдаемой температуре перехода. Сейчас появились экспериментальные данные, указывающие на связь аномалий в туннельных характеристиках с упорядочением анионов (см. обзор Горькова ⁴⁸). Таким образом, в настоящее время нет убедительных данных об одномерном режиме сверхпроводимости в $(TMTSF)_2X$; напротив, все свидетельствует о применимости обычной теории БКШ для описания сверхпроводящего перехода в органических сверхпроводниках. Доводы за и против существования сверхпроводящих флуктуаций при температурах существенно выше T_c приведены в работах Шульца и др. ⁹² и Квакуа ⁹³.

Рассмотрим теперь вопрос о том, в какой мере органические сверхпроводники близки к квазидвумерным системам. Джозефсоновское взаимодействие слоев реализуется, если время перескока электронов между слоями τ_\perp удовлетворяет условию $r = \hbar/\tau_\perp T_c \ll 1$ ^{26, 57}. Время τ_\perp определяется коэффициентом диффузии D_c и расстоянием d между слоями. Выразив D_c^2 через H_c^2 с помощью соотношений (3), получаем для параметра r , характеризующего размерность сверхпроводимости,

$$r_c = \frac{8\Phi_0 H_c'}{4\pi d^2 T_c H_A H_B'} \quad (4)$$

Этот параметр достигает наименьшего значения в $(BEDT-TTF)_2I_3$, но и здесь он составляет около 4. Таким образом, пока в органических сверхпроводниках джозефсоновский режим не реализуется, и мы имеем дело с обычной анизотропной трехмерной сверхпроводимостью. Отметим, что в слоистых интеркалированных соединениях достигнута большая степень двумерной анизотропии. Так, в системе $2H-TaS_2$ (пиридин)_{1/2} получено $r \approx 0,5$ —1 ⁵⁸.

Для квазидвумерных сверхпроводников (при $r_c \ll 1$) характерен резкий рост критического поля, параллельного слоям, при приближении температуры к точке $T^* = T_c(1-2)$, причем вблизи и ниже T^* величина H_{c2} для сверхпроводимости вдоль слоев определяется только парамагнитным пределом, и при $T \rightarrow 0$ получаем $H_{c2} \approx 15,5 T_c$, где H_{c2} выражено в кЭ, а T_c в К.

Сверхпроводящие токи между слоями ниже T^* разрушаются параллельным магнитным полем из-за флуктуационных эффектов, и соответствующие оценки критического поля $H_{c2\parallel}$ даны Ефетовым⁸³. Кроме того, в электрическом поле, перпендикулярном слоям, должны наблюдаться джозефсоновские осцилляции тока. Пока эти эффекты не наблюдались, так как режим $r \ll 1$ не достигнут. Не исключено, однако, что органические соединения окажутся более подходящими для получения джозефсоновского взаимодействия слоев, чем слоистые интеркалированные соединения. Видимо, кристаллическая

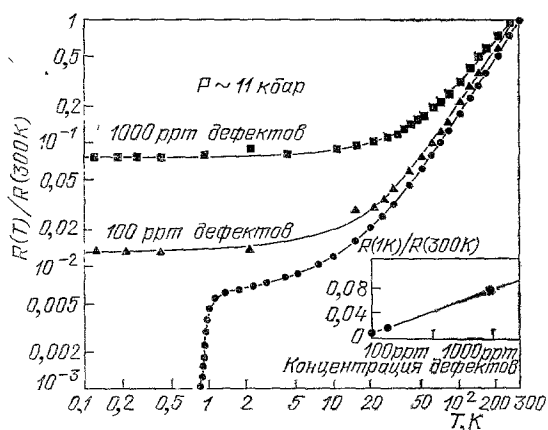


Рис. 14. Зависимость при давлении 11 кбар сопротивления от температуры после облучения кристаллов $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$ ¹⁸.

приемчивости при низких температурах. Рост восприимчивости при низких температурах, связанный с этим эффектом, наблюдался практически во всех квазиодномерных органических соединениях.

В работе⁵² отмечалось, что неспаренные спины действуют на синглетную сверхпроводимость как магнитные примеси⁵⁹. Они уменьшают температуру сверхпроводящего перехода при низких концентрациях и полностью подавляют ее, когда их концентрация превышает критическую. Таким образом, роль дефектов в органических сверхпроводниках может быть велика, в то время как в обычных металлических сверхпроводниках дефекты не влияют на T_c . Экспериментальные исследования подтверждают этот вывод. В работе¹⁸ изучалось подавление сверхпроводимости под влиянием дефектов, возникающих при облучении $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$ протонами и рентгеновскими лучами. Влияние дефектов на сопротивление показано на рис. 14¹⁸, из которого видно, что концентрация дефектов 100 ppm приводит к полному подавлению сверхпроводящего перехода.

По данным¹⁸ зависимость T_c от концентрации неспаренных спинов x характеризуется величиной $dT_c/dx \approx 60\text{--}100 \text{ K/at.}\%$. Согласно теории Абрикосова — Горькова⁵⁹, это значение dT_c/dx соответствует обменному взаимодействию неспаренного спина и электронов проводимости с обменным интегралом $J \approx 0,5 \text{ эВ}$. Скорее всего, неспаренные спины находятся внутри цепочки катионов на молекулах TMTSF, трансформированных под влиянием облучения, так как полученная оценка для J совпадает с масштабом энергии кулоновского отталкивания электронов внутри молекулы TMTSF.

Другое объяснение сильной зависимости T_c от дефектов в облученных органических соединениях было выдвинуто Абрикосовым⁹⁵. Оно предполагает, что в органических сверхпроводниках осуществляется триплетное спаривание р-типа, которое, как раз, сильно подавляется обычными примесями⁹⁶. Эта гипотеза, однако, встречается с трудностями при интерпретации экспериментальных данных для верхнего критического магнитного поля H_{c2} .

структура органических соединений более совершенна, чем структура интеркалированных соединений, и в них легче избежать закороток слоев.

В заключение этого раздела мы остановимся на роли дефектов структуры и примесей в органических сверхпроводниках. В обычных металлах немагнитные примеси не влияют на величину T_c . Однако в органических соединениях нарушения кристаллической структуры и цепи сопряжения в молекуле приводят к появлению неспаренных спинов — свободных радикалов. Присутствие таких спинов дает закон Кюри в зависимости парамагнитной вос-

В случае триплетного спаривания парамагнитный предел отсутствует, в то время как величина H_{c2} вдоль оси максимальной проводимости в $(TMTSF)_2ClO_4$ и $(BEDT-TTF)_2I_3$ ограничена именно парамагнитным пределом.

6. КОНКУРЕНЦИЯ И СОСУЩЕСТВОВАНИЕ СВЕРХПРОВОДЯЩЕГО СОСТОЯНИЯ И СОСТОЯНИЯ ВСП (ИЛИ ВЗП)

Мы обсудим прежде всего вопрос о том, какого типа теория применима для описания фазовых переходов в рассматриваемых соединениях: теория, отражающая специфику одномерных систем, или обычная теория самосогласованного поля, используемая для описания трехмерных систем (см. ²⁶).

Теории, описывающие одномерные металлы, берут свое начало от работы Бычкова, Горькова и Дзялошинского ⁶⁰ и учитывают тот факт, что в одномерной системе куперовское спаривание электронов взаимодействует с электрон-дырочным спариванием, приводящим к появлению ВЗП или ВСП, и оба этих типа спаривания усиливают друг друга. Поэтому при определении основного состояния в одномерной системе электронов все типы спаривания должны учитываться одновременно и в рамках, выходящих за пределы теории самосогласованного поля. Вид основного состояния зависит от параметров g_1 и g_2 , которые описывают взаимодействие электронов с передачей импульса $2k_F$ и нуль соответственно, и в случае $g_1 > 2g_2$ преобладает сверхпроводящая неустойчивость, а при $g_1 < 2g_2$ — диэлектрическая (ВЗП или ВСП) ⁶¹. Учет взаимодействий между цепочками в квазиодномерном кристалле делает возможным настоящий фазовый переход с трехмерным упорядочением типа сверхпроводящего или диэлектрического (см. ⁶²⁻⁶⁴). При этом в случае преобладания сверхпроводящей неустойчивости температура трехмерного перехода T_c сначала растет с ростом поперечного резонансного интеграла t_{\perp} , достигает максимума, когда $t_{\perp} \sim \Delta$ (Δ — сверхпроводящий параметр порядка в одной цепочке при $T = 0$ в приближении самосогласованного поля), а затем падает при дальнейшем росте t_{\perp} , так как в пределе $t_{\perp} \gg \Delta$ все специфические одномерные эффекты пропадают, и электрон-дырочная неустойчивость уже не усиливает, а ослабляет сверхпроводящую неустойчивость ⁶⁵, ⁶⁶. Выше мы отметили, что экспериментальные данные и расчеты зонной структуры в органических сверхпроводниках не согласуются с картиной квазиодномерного поведения. Поэтому для описания конкуренции сверхпроводящего перехода и диэлектрических переходов типа ВЗП или ВСП может быть использована обычная теория самосогласованного поля.

Теория, учитывающая конкуренцию и возможность сосуществования сверхпроводящего и электрон-дырочного спаривания типа ВЗП, была построена Бильбро и Макмилланом ⁶⁷, и она успешно применяется для объяснения экспериментальных данных в системах типа A-15 и в других соединениях, где наблюдается переход ВЗП типа M—M' с последующим сверхпроводящим переходом (см. ⁶⁸). Мачида и Мацубара ⁶⁹, ⁷⁰ и Ямайи ⁹¹ распространили теорию ⁶⁷ на системы с переходом ВСП вместо перехода ВЗП, и модели, рассмотренные в ⁶⁷, ⁶⁹, эквивалентны по своим термодинамическим свойствам в отсутствие внешнего поля.

В ⁶⁷, ⁶⁹ исследована модель поверхности Ферми, которая на одной своей части имеет конгруэнтные или почти конгруэнтные участки (плотность состояний этой части $N_1(0)$). Конгруэнтные участки способствуют появлению ВЗП или ВСП в зависимости от соотношения между электрон-фононным и обменным взаимодействиями электронов. Переходы этого типа приводят к закрытию части поверхности Ферми диэлектрической щелью. С этими переходами конкурирует сверхпроводящий переход, который сопровождается появлением дополнительной сверхпроводящей щели на всей поверхности Ферми. В моделях ⁶⁷, ⁶⁹ возможна только конкуренция переходов, и температуры T_s и T_c могут лишь уменьшаться из-за взаимного влияния переходов, в отличие от квазиодномерной ситуации.

Анализ моделей показал, что в зависимости от параметра $\rho = N_1(0)/N(0)$ возможны два типа поведения. При достаточно большой величине ρ сначала происходит диэлектрический переход в полуметаллическую фазу, и затем в фазе ВСП (или ВСП) появляется сверхпроводящее состояние при температуре T_c , которая определяется соотношением

$$T_c^{-1} - \rho T_s^{-1} = T_{c0}^{-1} \quad (5)$$

где T_{c0} — температура сверхпроводящего перехода в отсутствие перехода ВСП или ВСП. При $\rho = 1$ вся поверхность Ферми закрывается диэлектрической щелью, и сверхпроводящий переход становится невозможным. При малой величине ρ реализуется только сверхпроводящий переход при температуре T_{c0} . Согласно изложенным выше соображениям, в случае перехода ВСП при наложении давления параметр ρ уменьшается, так как рост поперечного резонансного интеграла уменьшает конгруэнтные участки поверхности Ферми и, соответственно, величин $N_1(0)$ и ρ . В случае перехода с упорядочением анионов эффект давления также сводится к уменьшению параметра ρ в соотношении (5), хотя параметр T_s теперь не имеет смысла температуры упорядочения анионов, так как термодинамика этого перехода не описывается моделью ⁶⁷. Если учесть, что с ростом давления температура T_{c0} падает, то результирующая фазовая диаграмма в плоскости (P, T) совпадает с показанной на рис. 9. На диаграмме всегда есть область сосуществования ВСП и сверхпроводимости, хотя она может быть и очень узкой по давлению. В области от P_c до P_s при охлаждении соединение должно переходить сначала в состояние ВСП, так что ниже точки перехода T_s должен наблюдаться рост сопротивления. Затем в точке T_c происходит сверхпроводящий переход, после которого сопротивление исчезает. Поведение такого типа было обнаружено во многих образцах $(\text{TMTSF})_2\text{X}$, например при $\text{X} = \text{PF}_6$ в области давлений от 9 до 11 кбар ⁴⁹ и в $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ — Q без давления (см. также ^{71, 72}). Однако во всех этих случаях нельзя исключить возможность того, что из-за неоднородности образца в части его есть нормальная фаза, которая затем переходит в сверхпроводящее состояние, а другая часть остается в диэлектрической фазе вплоть до самых низких температур. Швенк и др. ⁹⁴ отмечают, что экспериментальные данные для образцов $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$, исследованных при различных режимах охлаждения и отжига, согласуются с предположением о разбиении образца на сверхпроводящие и диэлектрические (ВСП) области.

Отметим, что модель ^{69, 70} не учитывает еще один механизм взаимодействия сверхпроводимости и магнетизма — влияние обменного поля I магнитных моментов ВСП на электроны проводимости (см. ⁹⁰). Из-за антиферромагнитного типа упорядочения моментов разрушающее действие этого поля описывается энергетическим параметром $\tau_m^{-1} = I^2 N(0)$ ⁴⁷, и если он мал по сравнению с T_c , то этим механизмом обменного подмагничивания электронов можно пренебречь.

Примерно такой же параметр описывает и обменное рассеяние электронов на спиновых возбуждениях фазы ВСП. Поскольку $I = I_0 s$, то параметр τ_m^{-1} мал в меру малости квадрата обменного взаимодействия электронов I_0^2 и амплитуды волны ВСП s^2 . Параметр I_0 определяет обменное усиление парамагнитной восприимчивости электронов χ_p согласно соотношению $\chi_p \sim \sim N(0) [1 - I_0 N(0)]^{-1}$, и, в принципе, он может быть оценен из экспериментальных данных, позволяющих независимо определить χ_p и $N(0)$. Пока необходимой для этого информации нет, так как параметр электрон-фононного взаимодействия λ неизвестен (его знание даст возможность найти $N(0)$ из соотношения $\gamma \sim N(0) (1 + \lambda)$).

Отметим, что возможность сосуществования электронной ВСП и сверхпроводимости не является уникальным свойством, присущим лишь органическим соединениям. Сосуществование сверхпроводимости и магнетизма коллективизированных электронов (ВСП) обнаружено в соединениях Y_9Co_3 ⁷³

с $T_s \approx 6$ К и $T_c \approx 3$ К, в сплавах $\text{Cr}_{1-x}\text{Re}_x$ с $T_s \approx 160$ К и $T_c \approx 3,5$ К ⁷⁴, в соединениях YbRh_2Si_2 и LuRh_2Si_2 с $T_s \approx 50$ К и $T_c \approx 4$ К ⁷⁵. Эти соединения обладают малой анизотропией, и переходы ВСП в них не влияют на электронную проводимость. В семействе $(\text{TMTSF})_2\text{X}$ с довольно сильной анизотропией механизм взаимодействия ВСП и сверхпроводимости сводится в основном к конкуренции в «борьбе» за поверхность Ферми, и это отличает их от перечисленных выше соединений с переходными элементами. Последовательная теория сосуществования сверхпроводимости и зонного магнетизма, учитывающая все аспекты их взаимодействия, пока отсутствует. Это объясняется тем, что как переход ВСП, так и его взаимодействие со сверхпроводимостью существенно определяется геометрией поверхности Ферми и построение количественной микроскопической теории невозможно без точного знания электронной зонной структуры кристалла.

7. ПЕРСПЕКТИВЫ ПОВЫШЕНИЯ КРИТИЧЕСКОЙ ТЕМПЕРАТУРЫ В ОРГАНИЧЕСКИХ СВЕРХПРОВОДНИКАХ

Из предыдущего рассмотрения ясно, что во всех соединениях $(\text{TMTSF})_2\text{X}$, кроме $\text{X} = \text{ClO}_4 - \text{R}$, сверхпроводимость подавлена либо переходом в состояние ВСП (или ВЗП) согласно соотношению (3), либо давлением, которое снимает диэлектрический переход, но само снижает величину $T_{co}(P)$. Из данных для $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$ выше P_s можно оценить $T_{co}(P)$ при $P \rightarrow 0$, если предположить, что выше P_s переход ВСП полностью подавлен, и зависимость $T_c(P)$ здесь совпадает с $T_{co}(P)$. Взяв экспериментальную величину $(dT_c/dP)_{P=P_s} \approx -(0,06-0,09)$ К/кбар, получаем экстраполированное значение $T_{co}(0) \approx 2-3$ К, и эта величина характеризует потенциальные возможности электрон-фононного взаимодействия в $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$. Из того факта, что величины $T_c(P_s)$ оказываются одинаковыми во всех соединениях с симметричными анионами, которые расположены на рис. 10 правее ClO_4 , следует, что химическое сжатие подавляет T_{co} так же, как это делает давление. Из эквивалентности действия давления и химического сжатия следует, что величина $T_{co}(P=0)$ падает с уменьшением c . Это падение можно объяснить уменьшением электрон-фононного взаимодействия при сжатии системы из-за повышения фононных частот. Такое поведение параметра электрон-фононного взаимодействия λ и T_c при сжатии и сопутствующем ему ужесточении фононов характерно для большинства сверхпроводников, и мы видим, что органические сверхпроводники не составляют исключения (см. гл. 4 в ⁵). Такая тенденция дает возможность понять различие в поведении TTF—TCNQ и соединений $(\text{TMTSF})_2\text{X}$. Последние более трехмерны, и в них роль электрон-фононного взаимодействия оказывается меньше, чем роль кулоновского взаимодействия, что видно из того, что проявляется неустойчивость ВСП, а не пайерлсовская. В то же время в TTF—TCNQ электрон-фононное взаимодействие приводит к пайерлсовской неустойчивости с довольно высокой температурой перехода T_P . Можно думать, что это различие связано в основном с различием параметра электрон-фононного, а не кулоновского взаимодействия в этих системах. Действительно, система фононов в TTF—TCNQ оказывается более мягкой, чем в соединениях $(\text{TMTSF})_2\text{X}$. На это прямо указывает сравнение дебаевских температур в $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ ($\theta_D \approx 213$ К ¹⁵) и в TTF—TCNQ ($\theta_D \approx 89,5$ К ⁷⁶).

Большое значение θ_D в соединениях $(\text{TMTSF})_2\text{X}$ можно объяснить сближением положительных зарядов дырок цепочки катионов, которые находятся в основном на атомах Se, с отрицательными зарядами анионов, причем это сближение тем больше, чем меньше анион. В то же время довольно равномерное распределение положительного заряда внутри молекул TTF приводит к понижению электростатического взаимодействия зарядов ¹⁶ и соответствующему смягчению решетки. Величины фононных частот связаны с безразмерным параметром электрон-фононного взаимодействия λ_Q

соотношением

$$\lambda_Q = \frac{N(0) I_Q^2}{M \omega_Q^2}, \quad (6)$$

где $N(0)$ — плотность состояния на молекулу TMTSF, M — масса катионов, ω_Q — частота фонона. Матричный элемент I_Q содержит вклад от межмолекулярных колебаний (он пропорционален производной от резонансного интеграла по расстоянию между молекулами вдоль цепочек) и вклад от внутримолекулярных колебаний, зависящий от структуры молекул. Для TTF—TCNQ эти вклады по порядку величины одинаковы (см. гл. 7⁵). При переходе от TTF—TCNQ к соединениям (TMTSF)₂X величина $\omega_Q^2 \sim \theta_D^2$ возрастет в четыре раза, величина M меняется незначительно, и можно думать, что изменение матричного элемента I_Q не столь велико, как изменение ω_Q . В результате λ_Q уменьшается, разность $\lambda_Q - V(Q) N(0)$ становится отрицательной, и в соединениях (TMTSF)₂X наблюдается неустойчивость типа ВСП, а не ВЗП.

Таким образом, кристаллы TTF—TCNQ оказываются довольно мягкими в фононном отношении из-за их одномерности, параметр λ в них велик, но как раз из-за сильной одномерности электронного спектра в них наблюдается диэлектрический пайерлсовский переход, а не переход в сверхпроводящее состояние.

Перейдя к соединениям (TMTSF)₂X, мы получили более компактную (двумерную), но и более жесткую систему с меньшим параметром λ . В условиях, когда анизотропия электронного спектра близка к одномерной или двумерной, а электрон-фононное взаимодействие ослаблено по сравнению с кулоновским, соединения (TMTSF)₂X проявляют склонность к слабой диэлектризации типа ВСП. Температуры перехода ВСП оказываются довольно низкими, но тем не менее они превышают величину $T_{co} \approx 2-3$ К. Подавление ВСП химическим или механическим сжатием дает дополнительное снижение параметра λ , и в итоге T_c падает до значений 1–1,3 К.

Относительно изменения свойств солей (BEDT—TTF)X с изменением аниона X пока известно немного, но можно думать, что переход от ReO₄ к I также приводит к химическому сжатию и устранению диэлектрического перехода. Из производной $(dT_c/dP)P_{OD} = -0,3$ К/кбар следует, что $T_{co} \approx 4$ К.

Изложенные соображения о роли смягчения фононов в определении T_c могут быть проверены, если провести измерения теплоемкости в ряде соединений (TMTSF)₂X, позволяющие найти $N(0)$ и θ_D в зависимости от X выше T_g . Согласно Макмиллану⁷⁷ (см. гл. 4⁵), параметр λ электрон-фононного взаимодействия, от которого зависит T_{co} , и сама величина T_{co} определяют

$$\lambda = \frac{N(0) \langle I^2 \rangle}{M \langle \omega^2 \rangle}, \quad T_{co} = \frac{\theta_D}{1,45} \exp \left(-\frac{1+\lambda}{\lambda-\mu^*} \right), \quad (7)$$

где μ^* — параметр, определяющий подавление T_{co} из-за кулоновского отталкивания электронов. В ряду соединений (TMTSF)₂X с разными X величина M неизменна, величины a и, следовательно, $N(0)$ и I_Q в (6) меняются слабо и немонотонно с ростом размера аниона. Поэтому рост λ и T_{co} с ростом размера аниона должен быть связан с падением величины $\langle \omega^2 \rangle \sim \theta_D^2$.

Видимо, есть основания думать, что при синтезе органических сверхпроводников мы сталкиваемся с альтернативой: мягкая решетка с большими значениями λ , но со склонностью к диэлектрической неустойчивости при понижении температуры либо стабильная, но жесткая решетка с не очень большим значением λ . Эта альтернатива известна и для обычных металлических сверхпроводников (см. гл. 4⁵). Возможности синтеза новых проводящих органических кристаллов позволяют надеяться на приближение к оптимальной (с точки зрения T_c) структуре.

В заключение отметим, что в целом органические сверхпроводники хорошо описываются моделью БКШ, и сейчас нет четких экспериментальных доказательств наличия у них каких-либо уникальных сверхпроводящих свойств. Однако у нас практически нет никакой информации о том, какие фононы существенны для определения параметра λ , а также о том, как влияет кулоновское взаимодействие на T_c . Выполнение туннельных измерений позволило бы получить ответы на эти вопросы и понять возможности повышения T_c в органических сверхпроводниках.

Авторы благодарят Л. П. Горькова, И. Ф. Щеголева и Э. Б. Ягубского за обсуждение вопросов, затронутых в статье, и за критические замечания при чтении статьи в рукописи.

Физический институт им. П. Н. Лебедева
АН СССР

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Jerome D., Mazaud A., Ribault M., Bechgaard K. — J. de Phys. Lett., 1980, t. 41, p. L95.
2. Bechgaard K., Carneiro K., Olsen M., Rasmussen F. B., Jacobsen C. S. — Phys. Rev. Lett., 1981, v. 46, p. 852.
3. Parkin S. S. P., Ribault M., Jerome D., Bechgaard K. — J. Phys. Ser. C, 1981, v. 14, p. 5305.
4. Little W. A. — Phys. Rev. Ser. A, 1964, v. 134, p. 1416.
5. Проблема высокотемпературной сверхпроводимости/Под ред. В. Л. Гинзбурга, Д. А. Киржница. — М.: Наука, 1971.
6. Schchegolev T. F. — Phys. Stat. Sol. Ser. a, 1972, v. 12, p. 9.
7. Coleman L. B., Cohen M. J., Sandman M. J., Yamagushi D. J., Garito A. F., Heeger A. J. — Sol. State Comm., 1973, v. 12, p. 1125.
8. Ferraris J. P., Cowan D. O., Walatka V. V., Perlstein J. H. — J. Am. Chem. Soc., 1973, v. 95, p. 948.
9. Green P. L., Street G. B., Suter L. J. — Phys. Rev. Lett., 1975, v. 34, p. 577.
10. Parkin S. S. P., Engler E. M., Schumaker R. R., Layier R., Lee V. Y., Scott J. C., Greene R. L. — Ibid., 1983, v. 50, p. 270.
11. Ягубский Э. Б., Щеголев И. Ф., Лаухин В. Н., Конопович П. А., Кирцовник М. В., Зварькина А. В., Бураков Л. И. — Письма ЖЭТФ, 1984, т. 39, с. 12.
12. Ягубский Э. Б., Щеголев И. Ф., Песоцкий С. М. и др. — Ibid., с. 275.
13. Jacobsen C. S., Mortensen K., Thorup N., Tanner D. B., Weger M., Bechgaard K. — Chem. Scripta, 1981, v. 17, p. 103.
14. Jacobsen C. S., Tanner D. B., Bechgaard K. — Phys. Rev. Lett., 1981, v. 46, p. 1142.
15. Garoche P., Brusetti R., Bechgaard K. — Ibid., 1982, v. 49, p. 1346.
16. Wudl F. — J. Am. Chem. Soc., 1981, v. 103, p. 7064.
17. Bechgaard K., Carneiro K., Eg O., Olsen M., Rasmussen F. B., Jacobsen C., Rindorf G. — Mol. Cryst. — Liq. Cryst., 1982.
18. Green R. L., Haen P., Huang S. Z., Engler E. M., Choi M. Y., Chaikin P. M. — Ibid., v. 79, p. 539.
19. Soda G., Jerome D., Weyer M., Aliron J., Gallice J., Robert H., Fabre J. M., Giral L. — J. de Phys., 1977, t. 38, p. 931.
20. Буздин А. И., Булаевский Л. Н. — ЖЭТФ, 1979, т. 76, с. 1431.
21. Azevedo L. J. — J. de Phys., 1983, t. 44, p. C3-813.
22. Azevedo L. J., Shirber J. E., Scott J. C. — Phys. Rev. Lett., 1982, v. 49, p. 826.
23. Jerome D., Schulz H. J. — Adv. Phys., 1982, v. 31, p. 299.
24. Grant P. M. — Phys. Rev. Ser. B, 1983, v. 27, p. 3934.
25. Thorup N., Rindorf G., Soling H., Bechgaard K. — Acta Cryst. Ser. B, 1981, v. 37, p. 1236.
26. Булаевский Л. Н. — УФН, 1975, т. 116, с. 449; 1976, т. 120, с. 259.
27. Moret R., Pouget J. P., Comes R., Bechgaard K. — J. de Phys., 1983, t. 44, p. C3-957.
28. Emery V. J. — Ibid., p. C3-977.
29. Булаевский Л. Н. — УФН, 1975, т. 115, с. 263.
30. Tombs G. A. — Phys. Rept. Ser. C, 1978, v. 40, p. 181.
31. Horovitz B., Gutfreund H., Weger M. — Phys. Rev. Ser. B, 1975, v. 12, p. 3174.

32. Parkin S. S. P., Jerome D., Bechgaard K. — *Mol. Cryst. — Liq. Cryst.*, 1982, v. 79, p. 213.
33. Richard J., Monceau P. — *Sol. State Comm.*, 1980, v. 33, p. 635.
34. Pouget J. P., Miret R., Comes R., Shirane G., Bechgaard K., Fabre J. M. — *J. de Phys.*, 1983, t. 44, p. C3-813.
35. Ribault M., Pouget J. P., Jerome D., Bechgaard K. — *J. de Phys.*, 1980, t. 41, p. L-607.
36. Andrieux A., Jerome D., Bechgaard K. — *Ibid.*, 1981, v. 42, p. L-87.
37. Scott J. C., Pedersen H. J., Bechgaard K. — *Phys. Rev. Ser. B*, 1981, v. 24, p. 475.
38. Takahashi T., Jerome D., Bechgaard K. — *J. de Phys.*, 1983, t. 44, p. C3-805.
39. Pedersen H. J., Scott J. C., Bechgaard K. — *Sol. State Comm.*, 1980, v. 35, p. 207.
40. Mortensen K., Tomkiewicz Y., Bechgaard K. — *Phys. Rev. Ser. B*, 1982, v. 25, p. 3319.
41. Scott J. C., Pedersen H. J., Bechgaard K. — *Chem. Scripta*, 1981, v. 17, p. 55.
42. Torrance J. B., Pedersen H. J., Bechgaard K. — *Phys. Rev. Lett.*, 1982, v. 49, p. 881.
43. Walsh W. M., Wudl F., Sharon-Shalom E., Rupp L. W., Vandenberg J. M., Andres K., Torrance J. B. — *Ibid.*, p. 885.
44. Murata K., Ukachi T., Anzai H., Saito G., Kahijimura K., Ishiguro T. — *J. Phys. Soc. Japan*, 1982, v. 51, p. 695.
45. Ishiguro T., Murata K., Kazimura K., Kinoshita N., Tokumoto H., Ukachi T., Anzai H., Saito G. — *J. de Phys.*, 1983, t. 44, p. C3-831.
46. Gubser D. U., Fuller W. W., Poehler T. O., Cowan D. O., Lee M., Potember R. S., Chiang L. Y., Bloch A. N. — *Phys. Rev. Ser. B*, 1981, v. 24, p. 478.
47. Fenton E. W., Psaltakis G. C. — *J. de Phys.*, 1983, t. 44, p. C3-1129.
48. Горьков Л. П. — УФН, 1984, т. 144, с. 381 (в этом номере журнала).
49. Brusetti R., Ribault M., Jerome D., Bechgaard K. — *J. de Phys.*, 1982, t. 43, p. 801.
50. Сан-Жам Л., Сарма Г., Томас Е. Сверхпроводимость второго рода. — М.: Мир, 1970.
51. Schulz H. J., Bourbonnais C. — *Phys. Rev. Ser. B*, 1983, v. 27, p. 5856.
52. Bulaevskii L. N., Buzdin A. I. — *Chem. Scripta*, 1981, v. 17, p. 67.
53. Бuzдин А. И., Булаевский Л. Н. — Письма ЖЭТФ, 1980, т. 31, с. 750.
54. Kwak J. F. — *J. de Phys.*, 1983, t. 44, p. C3-839.
55. More C., Royer G., Sorbier J. P., Jerome D., Ribault M., Bechgaard K. — *J. de Phys. Lett.*, 1981, t. 42, p. 2313.
56. Maruyama Y., Hirose R., Saito G., Inokuchi H. — *Sol. State Comm.*, 1983, v. 47, p. 273.
57. Klemm R. A., Luther A., Beasley M. R. — *Phys. Rev. Ser. B*, 1975, v. 12, p. 877.
58. Coleman R. V., Eiserman G. K., Hillenius S. J., Mutchell A. T., Vicent J. L. — *Ibid.*, 1983, v. 27, p. 125.
59. Абрикосов А. А., Горьков Л. П. — ЖЭТФ, 1960, т. 39, с. 1781.
60. Бычков Ю. А., Горьков А. П., Дзялошинский И. Е. — ЖЭТФ, 1966, т. 50, с. 738.
61. Solyom J. — *Adv. Phys.*, 1979, v. 28, p. 201.
62. Горьков Л. П. — Письма ЖЭТФ, 1981, т. 34, с. 602.
63. Ефетов К. Б. — ЖЭТФ, 1981, т. 81, с. 1099, т. 81, с. 2258.
64. Barisic S., Brazovskii S. — In: *Recent Developments in Condensed Matter Physics*/Ed. J. T. Devreese. — N. Y.: Plenum Press, 1981, v. 1, p. 327.
65. Larkin A. I., Sak J. — *Phys. Rev. Lett.*, 1978, v. 41, p. 6053.
66. Пригодин В. Н., Фирсов А. А. — ЖЭТФ, 1979, т. 49, с. 813.
67. Bilbro G., MacMillan W. L. — *Phys. Rev. Ser. B*, 1976, v. 14, p. 1887.
68. Bergman G., Rainer D. — *Zs. Phys.*, 1973, Bd. 263, S. 59.
69. Machida K. — *J. Phys. Soc. Japan*, 1981, v. 50, p. 2195.
70. Machida K., Matsubara T. — *Ibid.*, p. 3231.
71. Green R. L., Engler E. M. — *Phys. Rev. Lett.*, 1980, v. 45, p. 1587.
72. Schultz H. J., Jerome D., Ribault M., Maraud A., Bechgaard K. — *J. de Phys. Lett.*, 1981, t. 42, p. L-51.
73. Sarkissian B. V. B. — *J. Appl. Phys.*, 1982, v. 53, p. 8070.
74. Nishihara Y., Yamagushi Y., Waki S., Kohara T. — *J. Phys. Soc. Japan*, 1983, v. 52, p. 2301.
75. Felner T., Nowik M. — *Sol. State Comm.*, 1983, v. 47, p. 831.
76. Wei T., Etemad S., Garito A. G., Heeger A. J. — *Phys. Lett. Ser. A*, 1979, v. 45, p. 269.

77. MacMillan W. L. — *Phys. Rev.*, 1968, v. 167, p. 331.
78. Azevedo L. J., Clark W. G., Deutscher G., Greene R. L., Street G. B., Suter L. J. — *Sol. State Comm.*, 1976, v. 19, p. 197.
79. Chaikin P. M., Green R. L. — *J. de Phys.*, 1983, v. 44, p. C3-783.
80. Lee P. A., Rice T. M., Anderson P. W. — *Sol. State Comm.*, 1974, v. 14, 703.
81. Bergman D. J., Rice T. M., Lee P. A. — *Phys. Rev. Ser. B*, 1977, v. 15, p. 1706.
82. Горбачевич А. А., Конаев Ю. В., Тугушев В. В. — *ФТТ*, 1982, т. 24, с. 406.
83. Ефетов К. Б. — *ЖЭТФ*, 1979, т. 76, с. 1781.
84. Gill W. D., Green R. L., Street G. B., Little W. A. — *Phys. Rev. Lett.*, 1975, v. 35, p. 1732.
85. Lacroe R. C., Chaikin P. M., Wudl F., Aharon-Shalom. — *J. de Phys.*, 1983, t. 44, p. C3-767.
86. Williams J. M., Beno M. A., Sullivan Q., Banovetz L. M., Braam J. M., Blackman G. S., Carison C. D., Greer D. L., Loesing D. M., Carneiro K. — *Phys. Rev. Ser. B*, 1983, v. 28, p. 2873.
87. Friedel J., Jerome D. — *Contemp. Phys.*, 1982, v. 23, p. 583.
88. Chan S. K., Heine V., — *J. Phys. Ser. F*, 1973, v. 3, p. 795.
89. Максимов Е. Г. — *ЖЭТФ*, 1975, т. 69, с. 2236.
90. Fenton E. W. — In: *Proc. of 6th Toniguchi Symposium of «Magnetic and Exotic Superconductors»*. — Berlin; Heidelberg; New York; Tokyo: Springer-Verlag, 1984.
91. Yamaji K. — *Ibid.*
92. Schulz H. J., Jerome D., Bechgaard K. — *Phys. Rev. Ser. B*, 1983, v. 28, p. 6560.
93. Kwak J. F. — *Ibid.*, p. 6564.
94. Schwenk H., Andres K., Wudl F. — *Ibid.*, v. 29, p. 500.
95. Abrikosov A. A. — *J. Low Temp. Phys.*, 1983, v. 53, p. 359.
96. Ларкин А. И. — *Письма ЖЭТФ*, 1963, т. 2, с. 205.

