

УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУКФИЗИКА НАШИХ ДНЕЙ

СВЕРХПРОВОДЯЩИЕ МАТЕРИАЛЫ *)

М. Р. Бисли, Т. Х. Геболл

Физики, занимающиеся проблемами твердого тела, исследуют необычные электрические и магнитные свойства сверхпроводников с целью не только обнаружить новые удивительные материалы, но и для того, чтобы понять и использовать новые экзотические физические явления.

Развитие исследований по сверхпроводимости почти с момента ее обнаружения зависело от степени взаимодействия материаловедения и физики конденсированного состояния. Это взаимодействие неослабно продолжается и сегодня. По-видимому, неизменное очарование явлением сверхпроводимости обусловлено эффектными электрическими и магнитными свойствами сверхпроводников — нулевым электросопротивлением, эффектом Мейсснера и различными макроскопическими квантовыми аспектами сверхпроводимости. Для практических приложений важно также, что эти замечательные электрические и магнитные свойства позволяют легко обнаруживать сверхпроводимость. Коротче говоря, даже небольшие следы сверхпроводимости как бы широко оповещают о себе.

С другой стороны, понять истинную микроскопическую природу и источник сверхпроводимости в особенно интересном материале не так просто. Например, почему одни материалы обладают намного более высокими температурами перехода, чем другие? Среди каких материалов можно обнаружить больше новых сверхпроводников? К счастью, задачу облегчает все более и более мощное оборудование, доступное для синтеза, характеристики материалов и измерений их физических свойств. Оно также позволяет получать больше количественных данных, что в свою очередь повышает роль теории в понимании реальных сверхпроводящих материалов и в поиске новых сверхпроводников.

Большинство сверхпроводников может быть понято на основе стандартных предсказаний теории Бардина — Купера — Шриффера и элементарной физики твердого тела¹. Более интересны те, которые не описываются так просто. В данной статье мы сконцентрируем внимание на необычном поведении сверхпроводников, что почти неизменно свидетельствует об интересной физике. Кроме того, различные технологии, основанные на использовании сверхпроводников, ставят важные проблемы перед сверх-

*) Beasley M. R., Geballe T. H. Superconducting Materials. — Phys. Today, 1984, v. 37, No. 10, pp. 60—68. — Перевод А. И. Головашкина.

Малькольм Р. Бисли и Теодор Х. Геболл — профессора Отдела прикладной физики Стэнфордского университета (Стэнфорд, шт. Калифорния, США), Т. Х. Геболл — также член технического персонала (часть времени) Исследовательского центра фирмы «Bell Communications Research» (Меррей-Хилл, шт. Нью-Джерси).

© American Institute of Physics 1984

© Перевод на русский язык, издательство «Наука». Главная редакция физико-математической литературы, «Успехи физических наук», 1986

проводниковым материаловедением, и неправомерно было бы не упомянуть также эти проблемы. Наконец, исследователи, интересующиеся явлениями сверхпроводимости в «чистом» виде, все чаще обращаются к новым сверхпроводящим материалам и методам приготовления в поисках более интересных физических структур и интервалов изменений параметров материалов, где пытаются найти модельные системы различных типов. Под модельными системами мы подразумеваем системы, в которых интересующее нас явление проявляется особенно ясно с минимумом усложняющих деталей. Взаимодействие людей с разными точками зрения, сложившееся сейчас в этой области, представляет собой интересное социологическое обстоятельство, которое обеспечит в результате ее повышенную живучесть и дружеское соревнование среди исследователей с различными подходами.

НОВЫЕ И ЭКЗОТИЧЕСКИЕ СВЕРХПРОВОДНИКИ

Одной из наиболее прочных традиций, установленных в сверхпроводимости Берндом Маттиасом и Джоном Хьюмом, является поиск новых сверхпроводящих материалов берет свое начало большинство известных в настоящее время и интересных с научной и технологической точек зрения сверхпроводников. По-видимому, наиболее интересны сейчас так называемые экзотические сверхпроводники. Под экзотическими мы подразумеваем такие сверхпроводники, у которых обнаруживаются неожиданные свойства, в результате чего возникают нерешенные вопросы теоретической интерпретации. Такие материалы, как правило, непривычны, поэтому важная часть исследования — это синтез новых членов соответствующего класса. Каждый новый член дает дополнительный ключ к пониманию, выявляя изменение свойств при систематическом изменении компонент материала и его параметров. Появляется также возможность создания еще более необычных материалов. Сегодня, подтверждая указанную традицию, имеется несколько классов таких материалов.

Сверхпроводники с тяжелыми фермионами

Первый сверхпроводник с тяжелой электронной ферми-жидкостью CeCu_2Si_2 ($T_c = 0,5\text{K}$) был открыт в работе Стеглича с сотрудниками² в 1979 г. Название удачно отражает тот факт, что электронная эффективная масса (найденная по коэффициенту линейного с температурой члена теплоемкости металла в нормальном состоянии) более, чем на два порядка превышает массу свободного электрона. Стеглич нашел соответствующее значительное увеличение скачка электронной теплоемкости при температуре перехода в сверхпроводящее состояние, которое может возникать, только если все «тяжелые электроны» (квазичастицы) вовлечены в сверхпроводимость. Этот результат был весьма важен для установления факта существования новой фазы; в противном случае оставалась бы возможность, что за сверхпроводимость ответственны ничтожные следы второй фазы. Эффект Мейсснера (выталкивание магнитного потока при охлаждении образца в постоянном магнитном поле) подтверждает объемный характер сверхпроводимости.

Тем не менее, поведение CeCu_2Si_2 зависит от качества образца. Сама сверхпроводимость сильно меняется при слабом изменении состава вблизи стехиометрии, в частности при изменении степени заполнения состояний Cu. Поэтому дальнейшим подтверждением наблюдаемого явления служит обнаружение факта сверхпроводимости двух интерметаллических соединений урана URu_2Si_2 и UPt_3 , которые являются системами с тяжелой электронной ферми-жидкостью. Недавно в работе³ сделан обзор необычных характеристик как этих соединений, так и других несверхпроводящих металлов с тяжелой электронной ферми-жидкостью. На рис. 2 показана необычная температурная зависимость удельного сопротивления этих материалов.

Существуют достаточно убедительные доказательства, что во всех известных сверхпроводниках (возможно, за исключением сверхпроводников с тяжелыми фермионами) происходит конденсация куперовских пар, т. е. пар

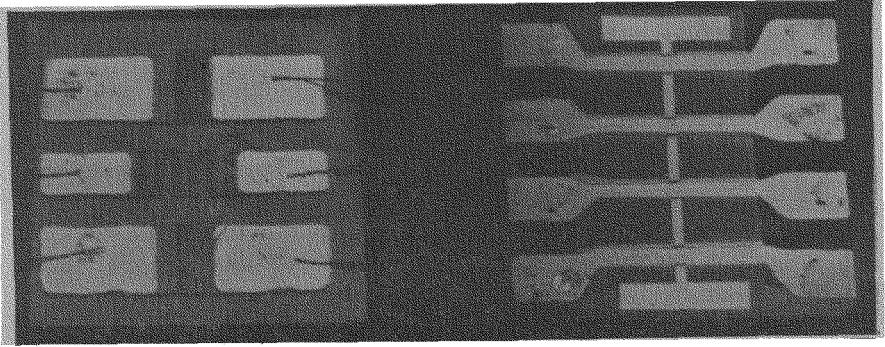


Рис. 1. Два подхода к проведению количественных измерений свойств материалов в сверхпроводящем и нормальном состояниях.

Образцы — тонкие пленки, осажденные на сапфировые подложки размером $6 \times 6 \text{ мм}^2$. Слева — образец аморфного MoGe толщиной 1 мкм , помещенный на ультрачувствительный болометр для измерения теплоемкости. Видны нагреватель (в центре) и два термометра, приготовленные имплантацией в кремниевое покрытие на задней стороне сапфира, а также электрические подводы. Пленка MoGe кажется серой при рассматривании через сапфир. Справа — 4 туннельных перехода, приготовленные на основе пленок V_3Ga . Переходы включают в себя также барьеры из тонкого окисленного аморфного Si и полоски тонких пленок Pb , нанесенных поверх них. Измерения теплоемкости, которые дают информацию о полном объеме пленки, и туннельная спектроскопия, которая затрагивает область $\sim 50 \text{ \AA}$ около поверхности, могут быть выполнены на одной и той же пленке или на пленках, приготовленных в процессе одного осаждения

обращенных во времени квазичастиц с нулевым орбитальным моментом и противоположными спинами (так называемый s-тип спаривания). В то же

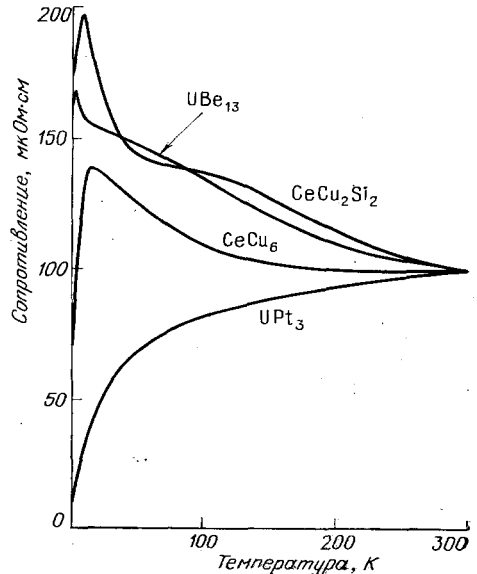


Рис. 2. Температурная зависимость электрического сопротивления для четырех соединений с тяжелыми фермионами.

Не является сверхпроводником лишь CeCu_6 . Все кривые нормализованы приблизительно на $100 \text{ мкОм} \cdot \text{см}$ при комнатной температуре. Предполагается уширение f -зоны в следующей последовательности: UBe_{13} , CeCu_2Si_2 , CeCu_6 , UPt_3 . (Рисунок приведен с любезного согласия Д. Л. Смита, Национальная лаборатория в Лос-Аламосе)

время мы знаем, что в гелии-3, который является ферми-жидкостью и переходит в сверхтекучее состояние, пары квазичастиц (в данном случае — взаимодействующих атомов) обладают и спином, и орбитальными моментами (p-тип спаривания). Как следствие, гелий-3 обнаруживает сложный дальний порядок, что ведет к многообразию низкотемпературных конденсированных состояний с причудливыми свойствами. Имеются определенные факты в пользу

возможности р-типа спаривания в некоторых из сверхпроводников с тяжелой электронной ферми-жидкостью. Если такая возможность осуществляется, то возникает дополнительный вопрос, с чем связано притяжение квазичастиц, вызывается ли это взаимодействием фононами (что, по-видимому, имеет место для всех других сверхпроводников) или на микроскопическом уровне за сверхпроводимость ответственно другое взаимодействие, возможно локализованные флуктуации спинов.

Кажется удивительным, что симметрия параметра порядка и сам микроскопический механизм спаривания не проявляются каким-либо ясным образом. Одним из «очевидных» экспериментов, который можно предложить, является наблюдение туннелирования куперовских пар (т. е. эффекта Джозефсона) при использовании известного сверхпроводника с s-типом спаривания в качестве второго электрода. Высказывались аргументы в пользу того, что из-за симметрии при этом не должно существовать тока пар. В любом случае сверхпроводники с тяжелыми фермионами представляют собой чрезвычайно интересный класс материалов, поведение которых отражает очень сильные электронные корреляции.

Сверхпроводники с низкой электронной концентрацией

Полной противоположностью системам с тяжелыми фермионами служат сверхпроводники с низкой концентрацией электронов. То, что сверхпроводимость зависит от концентрации носителей, было известно со времени ее обнаружения в вырожденных полупроводниках. Как видно из рис. 3, наблюдается общий рост T_c при увеличении концентрации электронов от ее значения в полупроводниках до соответствующей величины в металлах.

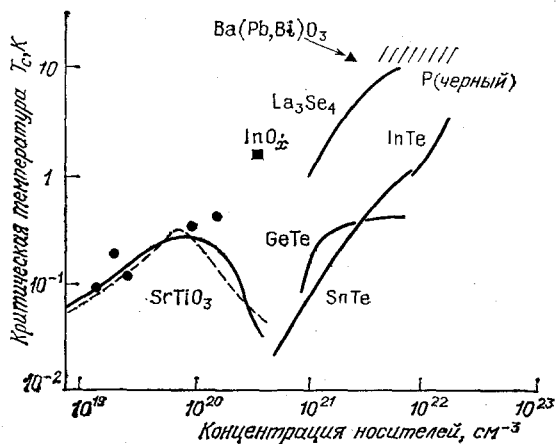


Рис. 3. Температура перехода в сверхпроводящее состояние как функция концентрации носителей.

Три группы данных для SrTiO_3 получены для трех разных методов легирования. Падение T_c в SrTiO_3 при концентрациях, превышающих 10^{20} носителей/ см^3 , связывают с парамагнитными дефектами. Интервал концентраций носителей для черного фосфора указан предположительно.

Хотя отмеченная корреляция интуитивно может быть понята, многие из таких материалов порождают интересные фундаментальные вопросы. Удивительным, например, является то, что система $\text{Ba}(\text{Bi}_{1-x}\text{Pb}_x)\text{O}_3$ становится сверхпроводящей при температуре столь высокой, как 13К. Еще более интересной эту систему делает факт, что максимальные T_c наблюдаются в ней для составов вблизи перехода в полупроводниковую фазу⁴. Отмеченная величина T_c , которая недавно была достигнута также с черным фосфором, подвергнутым высокому давлению, на 4К превышает максимальное значение критической температуры всех других сверхпроводников, зоны проводимости которых образованы только от s- и p-орбиталей. (Расчеты зонной структуры для окисла барий—висмут—свинец показывают, что его поверхность Ферми соответствует в основном 2p-состояниям кислорода.) Низкая плотность

электронных состояний и трудности с приготовлением однофазного образца создали проблемы с установлением характера сверхпроводимости в этом материале: является ли сверхпроводимость объемным эффектом или возникает на границах между фазами. В соответствии с низкой плотностью электронных состояний наблюдается слабый, а в некоторых случаях недетектируемый, скачок теплоемкости при температуре перехода в сверхпроводящее состояние. В туннельной спектроскопии, которая чувствительна к фононной плотности состояний, была обнаружена структура при очень низких энергиях порядка самой энергетической щели сверхпроводника. Появление такой необычной структуры связывается с обилием фононов низких энергий, что может объяснить высокую T_c этого материала. Сейчас совершенно очевидно, что полного понимания природы сверхпроводимости этого материала еще не достигнуто, и он остается весьма интересным объектом. Гранулированные пленки $Ba(Bi_{1-x}Pb_x)O_3$, полученные методом катодного распыления, естественно ведут себя как совокупность джозефсоновских переходов и демонстрируют возможность их использования в качестве приборов, о чем мы упомянем ниже. Недавно были получены также эпитаксиальные пленки.

Неорганические сверхпроводники с низкой размерностью

Исследование систем с пониженной размерностью (двумерных, одномерных и даже нуль-мерных) — одно из главных направлений современной физики конденсированного состояния. Исторически значительный интерес к этой области возник из-за того, что в системах с размерностью более низкой, чем три, обеспечить притягательное взаимодействие между парами электронов, а значит, привести к сверхпроводимости, могут, кроме фононов, и другие возбуждения. Особый интерес вызывал так называемый экситонный механизм сверхпроводимости, при котором притягательное взаимодействие, необходимое для спаривания электронов, обеспечивается благодаря высокой диэлектрической поляризуемости. Одномерная модель В. Литтла и двумерная модель В. Л. Гинзбурга предсказывали на основе такого механизма возможность достижения очень высоких T_c , несмотря на хорошо известные теоремы, которые для систем с размерностью более низкой, чем два, запрещают существование дальнего порядка при неравных нулю температурах. Эти теоремы не исключают существования сверхпроводников с преобладанием одномерного или двумерного характера, но в пространствах пониженной размерности флуктуации в конечном счете становятся достаточно большими, чтобы сделать систему трехмерной. Хотя экситонный сверхпроводник такого типа еще необходимо обнаружить, сверхпроводники с низкой размерностью уже стали прямо рогом изобилия интересных конкурирующих эффектов (волн зарядовой плотности, волн спиновой плотности и сверхпроводимости), что связано с хорошо известной предрасположенностью поверхности Ферми в системах с пониженной размерностью к нестабильности. Фактически, существование волн зарядовой плотности впервые было обнаружено именно в сверхпроводящих квазидвумерных слоистых дихалькогенидах переходных металлов, обладающих вкладывающимися участками поверхности Ферми. Когда образование волны зарядовой плотности подавляется с помощью физических или химических методов, например, интеркаляцией разнообразных амидов и аминов, наблюдается увеличение T_c .

Эффекты, природа которых связана с низкой размерностью, найдены также в интеркалированных соединениях графита и даже в структурах, состоящих из полимероподобных цепочек серы и азота (SN)_x. Интеркалированные графиты — это структуры, в которых между слоями углерода помещаются либо катионы, например, щелочные металлы, либо анионы типа брома. Из-за передачи заряда при этом получают металлы с высокой проводимостью, которые (при введении катионов) иногда оказываются сверхпроводя-

щими. Соединение, образующееся при введении КНг между каждым вторым слоем углерода (двуслойная интеркаляция), является более анизотропным и обладает более высокой T_c , чем соединение, которое формируется при введении КНг между каждым слоем углерода (однослойная интеркаляция). Этот неожиданный результат еще ждет своего объяснения.

Интерес к сверхпроводникам с пониженной размерностью был вызван, помимо наличия в них конкурирующих на микроскопическом уровне взаимодействий и потенциально более высоких критических температур, также не известными ранее физическими свойствами, которые они обнаруживают. Здесь, однако, главную роль сыграли не системы, существующие в естественных условиях, а искусственно структурированные материалы, приготовленные с помощью недавно развитой методики осаждения из газовой фазы. Например, были успешно приготовлены высококачественные квазидвумерные многослойные системы, состоящие из чередующихся слоев (почти

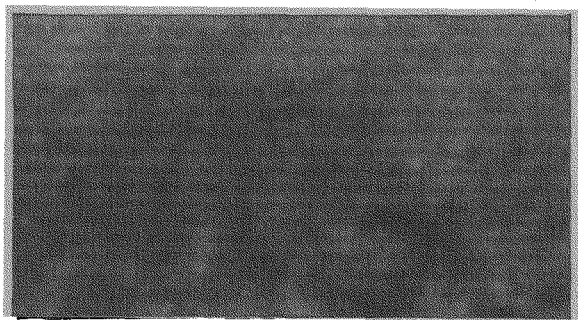


Рис. 4. Микрофотография поперечного сечения сверхрешетки, состоящей из чередующихся слоев Та толщиной 7\AA и Nb толщиной 25\AA , полученная на просвечивающем электронном микроскопе с увеличением 10^6 раз.

Такие металлические сверхрешетки выращиваются в виде макроскопических монокристаллов; их рентгеновские дифракционные максимумы имеют ширины менее $0,1^\circ$, что соответствует когерентности после многих периодов сверхрешетки. Показанные на рисунке кристаллы выращены на плоскостях (110) ГЦК-решетки. Монокристаллические сверхрешетки подобного качества выращены также на плоскостях (100), (111) и (211). (С любезного согласия К. П. Флинна, Иллинойский университет в Урбана-Чампейн)

атомной толщины) сверхпроводников, разделенных слоем несверхпроводящего материала и связанных джозефсоновским взаимодействием. Такие многослойные структуры служат модельными системами для изучения изменений свойств при изменении размерности системы, что может достигаться при варьировании температуры и силы связи между слоями. Были созданы также монокристаллические сверхрешетки Nb/Ta (рис. 4) и даже с целью их исследования приготовлены туннельные переходы на их основе. Это новая область, но результаты, полученные к настоящему времени, показывают, что преимущества методики осаждения из газовой фазы при формировании искусственно структурированных материалов с заданными свойствами (методики, уже известной из полупроводникового материаловедения) могут быть эффективно использованы и для создания сверхпроводников, хотя конкретные пути, возможно, и будут различаться.

Другой класс материалов, в которых обнаружены новые явления, это трихалькогениды ниобия и тантала. В этих материалах, структура которых напоминает линейные цепочки, взаимодействие атомов переходного металла носит преимущественно одномерный характер. Несоизмеримая волна зарядовой плотности (периодическое распределение заряда, не согласованное с периодом решетки), которая формируется в NbSe_3 , может ускоряться умеренными электрическими полями, так что ток будет переноситься такой скользящей волной плотности заряда. Это состояние обнаруживает нелинейную частотно-зависящую проводимость и узкополосный шум. Явления,

наблюдающиеся в NbSe_3 , до сих пор представляют очень большой интерес для физики твердого тела. Недавно в соединении TaSe_3 , структура которого близка к структуре NbSe_3 и которое становится сверхпроводником при 2,3 К, найдено интересное явление при переходе в сверхпроводящее состояние, сильно зависящее от тока⁵. Вместо монотонного уменьшения сопротивления с понижением температуры, которое ожидается для любой флуктуационной модели, при малых токах перед обращением сопротивления в нуль в этом соединении наблюдался большой максимум сопротивления. Остается выяснить, связан ли этот максимум с переходом металл — диэлектрик — сверхпроводник в пределе слабого поля, как предполагают авторы, или возможно менее эффективное объяснение.

О р г а н и ч е с к и е с в е р х п р о в о д н и к и

Обнаружение металлической проводимости органических кристаллов исследователями в Дюпонт в начале 60-х годов открыло обширное поле приложения органической химии к физике металлов. Эти кристаллы содержат стопки плоских кольцеобразных молекул тетрацианохинодиметана (TCNQ). Они являются солями, в которых заряд переходит от связанных с ними доноров электронов (оснований Льюиса) в зону проводимости, образованную перекрывающимися состояниями π -электронов этих плоских кольцеобразных молекул. Уже исследовано довольно большое число систем, обладающих хорошей проводимостью вдоль цепочек, образованных сложенными в стопки плоскими органическими кольцеобразными молекулами, связанными через π -электроны. Эти материалы так же как и неорганические сверхпроводники с низкой размерностью, обнаруживают склонность к нестабильности при низких температурах. Наиболее известным примером такой нестабильности является пайерлсовский переход металл — диэлектрик, который, как казалось в течение определенного времени, должен препятствовать возможности возникновения псевдоодномерной органической сверхпроводимости. Однако К. Бехгорд в Копенгагене синтезировал класс солей, основанных на содержащей селен кольцеобразной молекуле тетраметил — тетраселенафульвалена в комбинации с неорганическими анионами. Его французские коллеги Д. Жером и М. Рибо нашли, что эти соли становятся сверхпроводящими. Сверхпроводимость была найдена также в ряде других таких солей, называемых солями Бехгорда $(\text{TMTSF})_2\text{X}$, где X — это PF_6 , ClO_4 , ReO_4 или FSO_3 , а кроме того, в соединении ReO_4 с кольцеобразной молекулой, содержащей серу⁶. Наивысшее значение T_c , опубликованное до сего дня, составляет 2,5 К. Конкуренция между различными основными состояниями, — диэлектрическим, возникающим из-за волн спиновой или зарядовой плотности, и металлическим, — является довольно деликатной. Например, в соединении с ClO_4 основное состояние может быть либо сверхпроводящим, либо диэлектрическим магнитным состоянием. Когда образец быстро охлаждается от комнатной температуры, ионы ClO_4 остаются разупорядоченными вдоль оси цепочки молекул, и получается диэлектрическое состояние. Когда охлаждение происходит медленно, анионы упорядочиваются, и возникает сверхпроводящее состояние. Другим, возможно даже более интересным примером упорядочения при такой конкуренции, является переход этого материала из металлического немагнитного в полуметаллическое магнитное состояние под влиянием магнитного поля.

НЕВОСПРОИЗВОДИМЫЕ СВЕРХПРОВОДНИКИ

Известно немало случаев, может быть, не всегда заслуживающих доверия, когда у некоторых материалов обнаруживали эффективные, но, к сожалению, невозпроизводимые свойства, которые связывали со сверхпроводимостью. Дело вкуса, веры и доступных средств — пытаются повторить такие

наблюдения или игнорировать их. Упоминания заслуживают, по-видимому, такие материалы, как CuCl ⁷, CdS ⁸ и NbSi ⁹. Если CuCl подвергается умеренному давлению, то термодинамически вполне возможно, что могли бы образовываться микрокластеры металлической меди и занимать, скажем, ~ 1% внутреннего объема образца. Сопротивление предположительно могло бы при этом измениться на 0,1%, скажем, от 10^9 до $9,99 \cdot 10^8$ Ом. С другой стороны, если бы эти микрокластеры становились сверхпроводящими, изменение в сопротивлении было бы примерно той же величины.

Несколько лет назад такое небольшое уменьшение сопротивления было найдено при резком изменении температуры образца CuCl , подвергнутого давлению. При этом наблюдался диамагнитный сигнал, более чем на порядок превышавший изменение, которое ожидалось от обычного диамагнетизма (и эквивалентный сигналу, возникавшему бы при переходе нескольких процентов объема образца в сверхпроводящее состояние).

Одновременно исследователи в России опубликовали результаты наблюдений полного диамагнитного экранирования в CuCl в той же самой температурной области (около 170 К). При этом также использовался процесс быстрой температурной закалки CuCl , подвергнутой давлению. К сожалению, эта работа не была подтверждена ни самими авторами, ни кем-нибудь еще.

В более поздних работах ⁸, ⁹ наблюдалось поведение CdS и NbSi , которое можно было бы связать со сверхпроводимостью этих образцов при очень высоких температурах. Образцы CdS получались (иногда) «закалкой» легированного хлором материала от высокого давления; образцы NbSi (также иногда) — закалкой очень тонких пленок. В обеих системах существует возможность образования фазовых границ металла с полуметаллом. При «закалке» давлением образца CdS некоторая часть материала остается в той структуре (типа каменной соли), которую он имеет при высоких давлениях. Пленки NbSi толщиной 300 Å обнаруживают (иногда) резкое увеличение проводимости вблизи температуры 200К, которое сильно зависит от тока и магнитного поля. При дальнейшем понижении температуры, как сообщается, какое-либо измеримое сопротивление исчезает при 30К. К сожалению, не были установлены необходимые условия осаждения пленок, и переходы наблюдались лишь в нескольких процентах образцов. Неоднородность этих материалов также усложняет интерпретацию их свойств.

ИЗВЕСТНЫЕ СВЕРХПРОВОДНИКИ

Сверхпроводники типа A15

Среди более известных сверхпроводящих материалов нужно отметить интерметаллические соединения со структурой A15, которые в течение длительного времени ставили перед физикой твердого тела проблемы, представлявшие прямой вызов ¹⁰. Они продолжают это делать и до сих пор. В этом классе материалов находятся все сверхпроводники с наивысшими известными T_c . Такие соединения имеют идеальный состав Nb_3X или V_3X , где элемент X является непреходным металлом.

Атомы непреходного элемента в такой структуре расположены в узлах объемно-центрированной кубической решетки, а атомы Nb и V образуют непресекающиеся цепочки, тесно расположенные на каждой грани куба. Кроме высоких критических температур, в этих соединениях обнаруживают аномалии в температурных зависимостях таких свойств, как сопротивление, магнитная восприимчивость, сдвиг Найта, ядерная магнитная релаксация, и другие постоянные сдвига, а также наблюдают необычное размягчение акустических и оптических мод. Монокристаллы Nb_3Sn ($T_c = 18\text{K}$) и V_3Si ($T_c = 17\text{K}$) подвергаются слабой структурной перестройке из кубической модификации в тетрагональную при температурах, несколько превышающих T_c .

Было предложено несколько различных моделей для объяснения этих нестандартных характеристик. Многие из таких моделей берут за основу «размытие» очень резких особенностей в энергетической зонной структуре, которое происходит при повышении температуры, когда величина kT становится сравнимой с энергетическим интервалом этих резких особенностей. Такое температурное «размытие», как отмечали много лет назад А. Клогстон и В. Джаккарино, объясняет температурную зависимость электрического сопротивления и магнитной восприимчивости. Расчеты зонной структуры дают очень плоские зоны в импульсном пространстве вблизи энергии Ферми, которые определяют резкую структуру плотности состояний. Физическая природа этих плоских зон связана с наличием цепочек атомов переходных металлов, характерных для решетки типа A15. Однако расчеты в приближении сильной связи показывают, что имеется значительное межцепочечное перекрытие волновых функций, поэтому популярные когда-то одномерные модели, по-видимому, не соответствуют действительности.

Совершенно другая модель была предложена недавно К. Ю и Ф. Андерсоном¹¹ для объяснения аномалий сопротивления, которые наблюдаются во всех соединениях Nb_3X и V_3X . Она исходит из наличия очень сильно связанной электрон-фононной системы и присущих такой системе нелинейных свойств. Фактически в их модели энергия связи есть доминирующая энергия, электроны и фононы связаны даже в нулевом порядке. Ю и Андерсон рассматривают сверхупрощенную систему, состоящую из локального осциллятора, погруженного в электронный газ, в которой при высоких температурах возникает потенциальная яма с двумя минимумами. Интересной особенностью этой модели является большая температурно-зависящая перенормировка, которая эффективно уменьшает связь и устраняет двойную потенциальную яму при понижении температуры, что в конце концов приводит к основному состоянию с большой энергией, соответствующей нулевому смещению. Таким образом, эта модель является альтернативой модели температурного размытия для объяснения температурно-зависящих электронных свойств.

Единственно известные сверхпроводники с $T_c > 18,5K$ — это метастабильные соединения типа A15. Их формулу часто записывают как Nb_3X , где $X = Al, Ge$ или Ga , несмотря на то, что в равновесном состоянии они существуют лишь в виде материалов, обогащенных ниобием, с низкими T_c . Состав с высокой T_c нестабилен по отношению к химическому разложению или распаду на две фазы: одну, более богатую ниобием и имеющую низкую T_c , и другую, богатую элементом X (часто несверхпроводящую).

Вопрос о том, что ответственно за исключительно высокую критическую температуру, наблюдаемую в системе A15, был предметом и теоретических, и экспериментальных исследований, но пока без определенного ответа. Многие из предлагавшихся моделей объясняли увеличение T_c исключительно наличием пиков электронной плотности состояний вблизи энергии Ферми. Однако, если идеи Ю и Андерсона окажутся корректными, станет уже невозможно исходить из этого единственного объяснения.

Недавно стало возможным экспериментально фабриковать хорошие туннельные переходы, включающие метастабильные материалы типа A15, и, используя туннельную спектроскопию, систематически изучать спектральную плотность парного взаимодействия, так называемую величину $\alpha^2F(\omega)$ или функцию Элиашберга. Результаты для переходов, изготовленных и изученных независимо в Карлсруэ, лаборатории фирмы «Белл» и Стенфорде, находятся в согласии. Когда повышается количество элемента X в образце, то наблюдается общее увеличение электрон-фононного взаимодействия и усиление его на низких частотах (т. е. смягчение спектра) (рис. 5). Остается актуальным вопрос, какое из этих двух изменений дает основной вклад в повышение T_c .

Тем не менее, широко распространенное подозрение о наличии корреляции между нестабильностью системы и высокими T_c подкрепляется тем фактом, что, чем менее стабильным является состав, тем выше его T_c . Можно предполагать, что неравновесные системы способны лучше приспосабливать сильное электрон-фононное взаимодействие, чем равновесные фазы. Современные методы синтеза материалов (такие как эпитаксиальный рост при осаждении из газовой фазы) позволяют проводить систематические исследования этих метастабильных соединений.

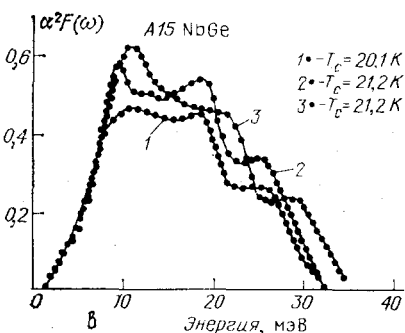
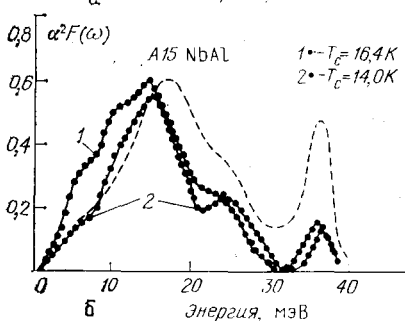
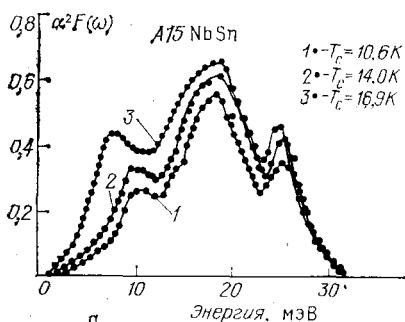


Рис. 5. Спектральная плотность парного взаимодействия $\alpha^2 F(\omega)$, полученная методом туннельной спектроскопии для сверхпроводников со структурой A15: NbSn (а), NbAl (б), NbGe (в).

Фононное размягчение (рост $\alpha^2 F(\omega)$ при низких ω) во всех случаях коррелирует с увеличением T_c и с ростом нестабильности. На рис. 6 штриховой линией показана фононная плотность состояний, полученная из эксперимента на нейтронном времяпролетном спектрометре

имеется хорошая связь электронов с атомами водорода и почему PdH является одним из немногих гидридов, которые становятся сверхпроводниками. Но и в этом случае количественного понимания на микроуровне не достигнуто.

Сверхпроводники типа В1

Большое число сверхпроводников, включая некоторые с T_c до 18К, кристаллизуется в кубической структуре типа В1 (NaCl). Членами этого семейства являются также соединения с наивысшими известными температурами плавления. И вновь максимальные критические температуры находят в соединениях, содержащих ниобий, таких как NbN. Вакансии часто обнаруживают на местах как металлических, так и неметаллических атомов. Соединения В1, в отличие от соединений А15, проявляют значительно большую стойкость к беспорядку; их сверхпроводимость менее чувствительна также к механическим нарушениям. Таким образом, как и соединения А15, они обладают интересными, до конца еще непонятыми свойствами и в нормальном, и в сверхпроводящем состояниях. Более того, на основе расчетов зонной структуры было сделано предположение¹², что соединение MoN (со структурой В1, которая не является его равновесной формой) должно иметь особенно высокую T_c . Ожидание высоких T_c , конечно, стимулировало исследования. Несколько лабораторий сообщили о синтезе MoN в фазе В1, хотя высоких T_c пока найдено не было.

Соединение PdH стехиометрического состава также имеет структуру В1. Это соединение можно синтезировать с помощью имплантации водорода в палладий при низких температурах. Оно представляет собой метастабильный сверхпроводник с высокой T_c , достигающей 17К в сплаве с Ag. Водородная зона в соединении частично заполнена, этим, по-видимому, и можно объяснить то, почему

Тройные сверхпроводники

Существует большой класс многокомпонентных сверхпроводящих соединений, структуры которых имеют более, чем два неэквивалентных состояния в элементарной ячейке. По-видимому, наиболее хорошо известными примерами являются так называемые фазы Шевреля $R\text{Mo}_6\text{X}_8$ (где R — катион, а X — атом халькогена) и редкоземельные бориды родия. Свое название весь класс получил именно из-за того, что эти соединения тройные. Характерная физика, — а именно, конкурирующие и иногда сосуществующие типы дальнего порядка (особенно сверхпроводимость и магнетизм), — возникает из-за того, что магнетизм может доминировать на одной группе состояний, а сверхпроводимость — на другой, причем взаимодействие между неэквивалентными состояниями является слабым. Таким образом, в системах, которые имеют более, чем одно состояние, могут возникать упорядочивающие взаимодействия, локализованные в пределах элементарной ячейки. Отметим, что сложность элементарной ячейки вносит не просто усложнения, но часто и новую физику. В фазах Шевреля сверхпроводящие электроны ограничены главным образом кластерами Mo_6X_8 , тогда как природа магнетизма связана с наличием магнитного момента у катиона R . Обмен между магнитным ионом и носителями, участвующими в проводимости, является слабым. Сложные фазовые диаграммы таких систем с возможными переходами между состояниями различного рода магнитного и сверхпроводящего упорядочения можно изучать, анализируя эффекты, возникающие при химических замещениях атомов, находящихся в различных позициях элементарной ячейки¹³. В общем найдено, что сверхпроводимость и антиферромагнетизм могут сосуществовать и что каждый тип упорядочения может предшествовать другому при охлаждении образца. Чисто ферромагнитное упорядочение будет разрушать сверхпроводимость, но, как было найдено, спиральный магнитный порядок и сверхпроводимость могут сосуществовать. Одним из наиболее ярких примеров нового типа поведения, возможного для таких материалов, служит проходящая сверхпроводимость, когда сверхпроводящее упорядочение устанавливается, чтобы при более низких температурах быть разрушенным магнитным упорядочением. Оригинальный пример сверхпроводимости, которая включается магнитным полем, показан на рис. 6.

АМОРФНЫЕ И ГРАНУЛИРОВАННЫЕ СИСТЕМЫ

Первые исследования аморфных металлов были выполнены на сверхпроводящих пленках непереходных металлов, приготовленных конденсацией паров висмута, галлия и олова на подложках, охлажденных до гелиевых температур. Позже изучение пленок аморфных переходных металлов показало, что сверхпроводимость — симметричная функция заполнения d -зоны, причем максимальная T_c достигается в металлах с наполовину заполненной зоной. Такое поведение контрастирует с поведением кристаллических сплавов, где наоборот наблюдается минимум T_c , когда зона заполнена примерно наполовину (это служит основанием правила Маттиса для существования сверхпроводимости в металлах с d -зонами). Наблюдаемый факт, что отсутствие пространственной периодичности в аморфных металлах, когда кристаллический импульс перестает быть хорошим квантовым числом, не сильно модифицирует сверхпроводимость, был объяснен Андерсоном. Он предположил, что куперовские пары (для s -типа спаривания) могут быть построены из пар электронов с обращенной во времени симметрией, независимо от того, как сложны их волновые функции. Фактически, отсутствие эффектов зонной структуры упрощает систематику. Теория сильной связи, которая включает неортогональное перекрытие орбиталей соседних атомов, дает хорошее описание поведения T_c и указывает на электронную плотность состояний

как на решающий фактор¹⁴. Однако роль локализации и влияние увеличенного кулоновского взаимодействия, которые, несомненно, присутствуют в таких материалах, еще не были рассмотрены достаточно полно. Имеются основания считать, что они заметно понижают T_c .

Кроме того, аморфные (и мелкозернистые) сверхпроводники обладают такими характерными свойствами, которые позволяют им служить модельными системами. При соответствующих условиях их можно приготовить чрезвычайно однородными вплоть до очень мелкой (если не атомной) шкалы. Их состав можно варьировать непрерывным образом и изготавливать очень тонкие пленки с очень высоким сопротивлением на квадрат. В настоящее время такие пленки используются для исследований фазового перехода Костерлица—Таулесса, коллективных аспектов пиннинга слабого потока (имеющих отношение к модели Изинга для хаотических магнитных моментов) и конкуренции сверхпроводимости и локализации. Сверхпроводники с крупными гранулами, по-видимому, могут обеспечивать широкие возможности для проверки теории перколяции, $x-y$ -модели случайных распределений и роли зарядовых эффектов в системах с джозефсоновскими связями — проблема, которая эквивалентна проблеме квантовых флуктуаций фазы параметра порядка сверхпроводников.

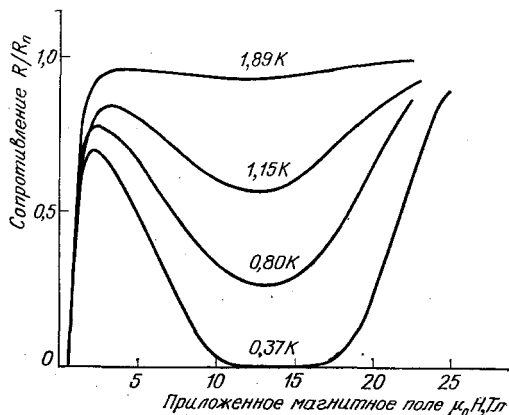


Рис. 6. Зависимость нормированного сопротивления образца $\text{Eu}_{0,75}\text{Sn}_{0,25}\text{Mo}_6(\text{S}, \text{Se})_8$ от магнитного поля.

Обращает на себя внимание драматическое повторное появление сверхпроводящего состояния при температуре 0,37 К. Прямому эффекту разрушения сверхпроводимости приложенным полем противодействует эффект упорядочения магнитных моментов ионов европия в полях 10–15 Тл

зарядовых эффектов в системах с джозефсоновскими связями — проблема, которая эквивалентна проблеме квантовых флуктуаций фазы параметра порядка сверхпроводников.

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ

Технологические приложения, основанные на использовании сверхпроводников, главным образом сверхпроводящие магниты и сверхпроводниковая электроника, также открывают возможности для исследования сверхпроводящих материалов. Основная часть таких исследований связана с оптимизацией свойств специфических материалов, наиболее широко используемых в настоящее время для приложений сверхпроводимости: в области высоких магнитных полей и сильных токов — сплавы NbTi , Nb_3Sn и V_3Ga ; для сверхпроводниковой электроники — сплавы свинца и ниобий. Эта деятельность абсолютно необходима для прогресса сверхпроводниковой технологии. Однако сейчас нас в большей степени интересуют перспективные или даже революционизирующие технологию материалы, а также наиболее важные научные проблемы использования основных материалов, связанных с этой технологией.

Очевидно, что наиболее многообещающими для новой сверхпроводниковой технологии являются сверхпроводники с более высокими температурами перехода. Нарастающее увеличение T_c также окажется важным, но необходимо помнить, что Nb_3Ge , материал с максимальной в настоящее время T_c , равной 23,3 К, еще не используется в приложениях за пределами исследовательских лабораторий. Главные проблемы, которые возникают сейчас при использовании существующих материалов, связаны с недостаточной эластичностью сверхпроводников типа A15, применяемых для получения высоких магнитных полей и передачи сильных токов, и трудностями создания такого

материала для сверхпроводниковой электроники, который сочетал бы хорошие механические свойства с наличием стабильного, точно контролируемого туннельного барьера. Не говоря о более высоких критических температурах, любой революционизирующий материал должен был бы обращаться к этим проблемам. Конечно, для исследовательских магнитов всегда интересны материалы, которые остаются сверхпроводящими в более высоких магнитных полях. К сожалению, приходится констатировать явную малочисленность исследований в США даже доступных сегодня материалов с наивысшими полями, например, фаз Шевреля, величина критических полей которых может достигать примерно 800 кЭ.

Существует еще несколько важных для сверхпроводниковой технологии областей исследования сверхпроводящих материалов. Фундаментальное понимание механизмов пиннинга потока в сверхпроводниках II рода, в которые магнитное поле проникает в виде квантов потока (вихрей), по-видимому, является решающим для широкого развития высокополевой сверхпроводимости. (Пиннинг потока означает закрепление на дефектах и неоднородностях материала решетки вихрей при действии на них силы Лоренца [JB]: это важнейший процесс, приводящий к нулевому сопротивлению в высоких полях.) Для прогресса в этой области потребуются детальное описание металлургических дефектов и понимание физики взаимодействия вихрей с дефектами в плотных системах с сильным пиннингом. Эта проблема по сути находится на стыке направлений. В действительности междисциплинарный характер этой проблемы и связанная с этим необходимость коллективных исследований, может быть, являются большей помехой для прогресса, чем сама техническая сложность проблемы. В США работа по изучению пиннинга потока в настоящее время находится на низком уровне. Значительно большие усилия предпринимаются в Европе и Японии.

Исследование материалов для сверхпроводниковой электроники до последнего времени проводилось очень активно и сделало значительные успехи. Первые проблемы изготовления переходов ниобий — сплав свинца в основном решены, причем с помощью различных методик. Сейчас такие переходы, как более предпочтительные элементы больших интегральных схем, вытесняют контакты, сделанные лишь на основе сплавов свинца. Было открыто новое направление — создание искусственных туннельных барьеров. Отметим, что несмотря на значительное уменьшение исследований по программе джозефсоновских компьютеров в IBM, такая работа в широких масштабах продолжается в Японии. Прогноз для создания криогенных компьютеров все еще является благоприятным, хотя предполагаемая временная шкала, по-видимому, удлинилась. И, конечно, по-прежнему высок интерес к таким более специализированным, менее масштабным приложениям сверхпроводников, как хорошо известные датчики типа СКВИД, сместители для радиоастрономии, скоростные аналого-цифровые преобразователи и приборы для высокоскоростной обработки аналоговых и цифровых сигналов.

Важный, пока безответный вызов — это трудности создания туннельного перехода, в котором оба электрода состояли бы из высокотемпературных сверхпроводящих материалов и который оперировал бы при высоких температурах. Проблема в том, чтобы сформировать качественную пленку высокотемпературного сверхпроводника поверх очень хрупкого туннельного барьера. Однако конкуренция здесь является острой, и нужно ожидать прогресса. Например, в Японии были изготовлены туннельные переходы с двумя электродами из NbN; они даже были использованы в довольно сложных интегральных цепях, но, поскольку эти переходы содержали двойные слои Nb/NbN (с целью уменьшения глубины проникновения магнитного поля), они не работали при температурах, превышающих T_c ниобия ($\sim 9\text{K}$). Однако джозефсоновские контакты типа микромостика, включающие высокотемпературные сверхпроводники, были успешно изготовлены как в гранулярной форме, так и в виде мостиков типа сверхпроводник — нормальный металл —

сверхпроводник (SNS-мостики). На исследовательском уровне некоторые из таких контактов недавно были включены в прототипы интегральных схем (СКВИДы постоянного тока и цепочки джозефсоновских переходов), способные работать в области температур, превышающих 10К, где доступны не большие и недорогие криогенные рефрижераторы.

Наконец, вернемся к вопросу о новых материалах для новых приборов. В сверхпроводниковой электронике растет интерес к созданию новых типов приборов, дополняющих обычные джозефсоновские устройства. Особый интерес проявляется к прибору, имеющему характеристики, подобные характеристикам транзисторов. До последнего времени этим направлениям уделялось очень слабое внимание. Возможно улучшение нашего понимания реальных туннельных барьеров приведет к новым концепциям приборов.

Недавно в Японии был разработан также новый перспективный инфракрасный детектор, использующий гранулированный образец $\text{Ba}(\text{Pb} - \text{Bi})\text{O}_3$. В основе работы этого прибора, как полагают, лежат неравновесные процессы сверхпроводника. Такие процессы в этом материале значительно сильнее, чем в обычных сверхпроводниках, из-за очень низкой плотности электронов в нем. На основе этого нового материала, вероятно, могут быть созданы и другие приборы; в любом случае этот пример демонстрирует важность внимательного отношения к возможностям, предоставляемым материалами с необычными физическими свойствами.

БУДУЩИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

Мы уже останавливались на некоторых фундаментальных вопросах, возникающих из-за необычного поведения, которое наблюдается для некоторых классов сверхпроводников. Проявляются ли новые типы спаривания в сверхпроводниках с тяжелыми фермионами? Как природа выбирает между разными формами нестабильности, которые возникают при понижении температуры и уменьшении роли энтропии? Какова роль размерности в этом процессе выбора, и как использовать его для нашей выгоды? Будет ли любое получаемое при этом преимущество нейтрализовано эффектами локализации? К какому новому физическому явлению ведет пониженная размерность? Действует ли механизм сверхпроводимости, основанный не на электрон-фононном взаимодействии, в каких-либо известных материалах или хотя бы дает частичный вклад? Можно ли в конце концов хорошо понять и, следовательно, определить количественно эмпирические корреляции между наличием мягких мод, метастабильностью и высокой T_c , найденные, например, в сверхпроводниках типа A15 и, возможно, в $\text{Ba}(\text{Pb} - \text{Bi})\text{O}_3$? Можно ли такие метастабильные материалы изготовить контролируемым образом? Можно ли эффективнее использовать мощь органической химии для синтеза более хороших сверхпроводников? Обнаружения каких новых явлений нужно ожидать в тройных материалах со сложными элементарными ячейками? Какие новые модельные системы станут доступными, благодаря всем этим богатым возможностям? Какие будут новые приборы и технологии? Ответы на эти и подобные им вопросы будут иметь далеко идущие последствия для сверхпроводимости, почти определенно для физики конденсированного состояния и, возможно, для науки и технологии в целом.

Проблемы, стоящие перед нами, ясны. Они вытекают из всего того, что уже известно, даже если и не понято. Соблазнительно, конечно, заглянуть дальше в будущее. Окажется ли справедливым известное старое изречение: «Готовься к неожиданному», — вопрос, относящийся, по существу, к области веры. Разрешите не пытаться здесь угадать, что будет найдено, а лишь сделать предположения о том, где и как полезно было бы вести поиск.

Мы полагаем, что синтез композитных пленок находится лишь в самом начале пути. Осаждение из газовой фазы становится все более и более мощным методом, который опирается на улучшения в вакуумной технологии

и прекрасные методики характеристики пленок *in situ* («на месте») в процессе роста. Поскольку существует, по-видимому, бесконечное число поддающихся контролю параметров, количество новых неорганических и промежуточных металлических фаз, которые предположительно можно будет синтезировать в течение следующих одной или двух декад, превысит, вероятно, полное число всех таких фаз, известных сегодня. Твердотельные реакции стало уже возможным осуществлять при любой температуре от жидкого гелия до точек плавления наиболее тугоплавких металлов, за интервалы, длящиеся от долей микросекунд до дней и более. Можно выбирать скорости и последовательности осаждения веществ так, чтобы получать атомно-диспергированные смеси или многослойные пленки с разнообразными границами раздела как атомно резкими, так и размытыми, с постепенным изменением состава. Можно выбирать элементы, которые образуют взаимные твердые растворы или которые нерастворимы друг в друге даже в виде жидкостей (такие как Nb и La). Подвижности атомов в поверхностном слое, образующемся в процессе роста пленки, на порядки величин превосходят подвижности в массивном материале, что позволяет соединениям, изготовляемым осаждением, достигать их истинно равновесного состояния, недостижимого в традиционных методиках из-за кинетических ограничений. Специально приготовленные поверхности, границы раздела или кластеры атомов, которые изменяют поверхность энергии, дают возможность смещать равновесие и образовывать зародыш метастабильных фаз. По-видимому, возможны модельные системы исключительной чистоты, включающие простые двойные слои и периодические или даже аperiodические многослойные структуры. Современная литографическая техника обещает еще большие возможности.

Новое поколение оборудования, которое требуется для реализации возможностей методики осаждения из газовой фазы, уже достаточно хорошо развито для тетраэдрических полупроводников. Для сверхпроводников, содержащих металлические компоненты с высокими температурами плавления, можно привести некоторые дополнительные соображения. Например, их границы раздела невозможно сделать такими же совершенными, как в случае полупроводников с направленными ковалентными связями. К счастью, для многих целей они и не должны быть так идеальны. В любом случае взаимодействие между сверхпроводниковым материаловедением и физикой конденсированного состояния, упомянутое в начале этой статьи, будет продолжаться. Туннельные исследования, например, которые становятся все в большей степени рутинной процедурой, дают информацию с глубины порядка длины когерентности сверхпроводника (типичный порядок 100 Å или меньше) и чувствительны на атомном уровне к самому барьеру. Окажется или нет возможной экситонная сверхпроводимость, можно будет понять при изучении сверхпроводящего отклика в присутствии границ раздела, включающих широкий класс поляризуемых сред на различной шкале длин. Имеются новые характеристики, которые могут быть использованы. Например, в металлах с переменной валентностью, таких как самарий, радиусы могут варьировать при изменении доли заполнения f -уровня. Возможно, что на некоторых правильно выбранных и специально приготовленных границах раздела могут быть введены дополнительные источники потенциальной энергии упругой деформации, химпотенциала или поляризуемости, что значительно увеличит сверхпроводимость. Учитывая современный уровень знаний, кажется также возможным обнаружение новых метастабильных соединений, температуры перехода которых в сверхпроводящее состояние будут превышать известные сейчас максимальные значения или которые будут обладать другими радикально превосходящими характеристиками в сверхпроводящем состоянии.

Остается вопрос, как двигаться через это обширное море экспериментальных возможностей, доступных в настоящее время. Ясно, что это в небольшой степени вопрос стиля и интуиции. Одна, несомненно желательная цель, однако, это заставить процесс в целом идти быстрее — синтезировать, обследо-

довать и понимать новые материалы более эффективно и использовать результирующие знания и понимание, чтобы сделать следующий шаг. До сих пор открытие нового сверхпроводника и глубокое понимание его свойств были разделены во времени, так что оба эти процесса слабо влияли друг на друга. Мы видим, что сейчас этот разрыв уменьшается. Доступные в настоящее время экспериментальные установки и теоретические методы делают, по-видимому, более вероятным понимание «реальных» сверхпроводящих материалов в «реальном» времени. Весьма вероятно, что сверхпроводниковое материаловедение, которое вводит новые обычаи и новые формы сотрудничества, совместно с удивительно успешной теорией откроют еще чрезвычайно интересные области.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Вонсовский С. В., Изюмеv Ю. А., Курмаев Э. З. Сверхпроводимость переходных металлов, их сплавов и соединений.— М.: Наука, 1977.
2. Steglich F., Aarts J., Bredl C. D., Lieke W., Meschede D., Franz W., Schafer J.— Phys. Rev. Lett., 1979, v. 43, p. 1892.
3. Stewart G. R.— Rev. Mod. Phys., 1984, v. 56, p. 755.
4. Mattheiss L. F., Hamann D. R.— In: Superconductivity in d- and f-Band Metals/Eds W. Buckel, W. Weber.— Karlsruhe: Kernforschungszentrum, 1982, p. 405.
Methfessel C., Methfessel S.— Ibidem, p. 393.
Batlogg B., Remeika J. P., Dynes R. C., Barz H., Cooper A. S., Garno J. P.— Ibidem, p. 401.
5. Tajima Y., Yamaya K.— J. Phys. Soc. Japan, 1984, v. 53, p. 495.
6. Jerome D., Schulz H. J.— Adv. Phys., 1982, v. 31, p. 299.
Chaikin P. M., Choi M. Y., Greene R. L.— J. de Phys., 1983, Colloq. C3, p. 783.
7. Geballe T. H., Chu C. W.— Comm. Sol. State Phys., 1979, v. 9, p. 115.
8. Cote P. J., Homan C. G., Moffatt W. C., Block S., Piermarini G. P., McCrone R. K.— Phys. Rev. Ser. B, 1983, v. 28, p. 5041.
9. Ogushi T., Obara K., Anayama T.— Japan. J. Appl. Phys., 1983, v. 22, p. L523.
10. Тестарди Л., Вегер М., Гольдберг И. Сверхпроводящие соединения со структурой β -вольфрама/Под ред. Л. П. Горькова.— М.: Мир, 1977.
Muller J.— Rept. Progr. Phys., 1980, v. 43, p. 641.
11. Yu C., Anderson P. W.— Phys. Rev. Ser. B, 1984, v. 29, p. 6165.
12. Klein B. M., Pickett W. E.— In ⁴, p. 97.
13. Liuken G., Smithey R., Meyer O.— J. Phys. Ser. F, 1984, v. 14, p. L113.
14. Shirane S.— In: Superconductivity in Ternary Compounds. II: Superconductivity and Magnetism/Eds M. B. Maple, O. Fischer.— Berlin; Heidelberg; New York: Springer-Verlag, 1983.
15. Bergmann G.— Phys. Rept. Ser. C, 1976, v. 27, p. 161.
16. Tsuei C. C.— In: Superconducting Materials Science/Eds. S. Foner, B. Schwartz.— N.Y.: Plenum Press, 1981, p. 735;
Johnson W. L.— In: Glassy Metals. I/Eds H.-J. Guntherodt, H. Beck.— Berlin; Heidelberg; New York: Springer-Verlag, 1981.
17. Varma C. M., Dynes R. C.— In: Superconductivity in d- and f-Band Metals/Ed. D. H. Douglass.— N.Y.: Plenum Press, 1976, p. 507.