

Pokroky matematiky, fyziky a astronomie

Vladimír Gregor; Jan Kuzník; Milan Odehnal; Josef Šebek
Vysokoteplotní supravodivost - revoluce ve fyzice pevné fáze

Pokroky matematiky, fyziky a astronomie, Vol. 33 (1988), No. 2, 65--80

Persistent URL: <http://dml.cz/dmlcz/137708>

Terms of use:

© Jednota českých matematiků a fyziků, 1988

Institute of Mathematics of the Academy of Sciences of the Czech Republic provides access to digitized documents strictly for personal use. Each copy of any part of this document must contain these *Terms of use*.



This paper has been digitized, optimized for electronic delivery and stamped with digital signature within the project *DML-CZ: The Czech Digital Mathematics Library* <http://project.dml.cz>

Vysokoteplotní supravodivost – revoluce ve fyzice pevné fáze

Vladimír Gregor, Jan Kuzník, Milan Odehnal, Josef Šebek, Praha

1. Obecný úvod

Supravodivost je jeden z nejpřekvapivějších jevů ve fyzice pevné fáze. Byla objevena v roce 1911 holandským fyzikem Kamerlinghem Onnesem a od té doby nepřestává překvapovat fyzikální a technickou veřejnost [1]. Na fyziky působí překvapivě svou kvantovou povahou v makroskopickém měřítku a na techniky svými obrovskými aplikačními možnostmi. Základní charakteristiky tohoto jevu jsou:

- a) prakticky nulová hodnota elektrického stejnosměrného odporu pod teplotou, které říkáme kritická teplota T_c ,
- b) vytlačení magnetické indukce z objemu supravodiče při snížení teploty vzorku pod T_c – tzv. Meissnerův-Ochsenfeldův jev,
- c) vytvoření energetické mezery $2\Delta(T)$ ve spektru jednoelektronových excitací,
- d) kvantování magnetického toku v supravodivých prstencích ve formě celistvého počtu kvant magnetického toku $\Phi_0 = h/2e = 2 \cdot 10^{-15}$ Wb, kde h je Planckova konstanta a e je elementární náboj.

To jsou velice stručně základní vlastnosti supravodiče. Z nich přímo plynou aplikace: bezztrátové vedení stejnosměrného proudu, ideální stínění, vytváření silných magnetických polí, akumulátory energie atd. [1]. To ovšem předpokládá, že supravodič kromě vysoké hodnoty T_c bude mít i velkou kritickou proudovou hustotu J_c a vysokou hodnotu kritické magnetické indukce B_c , neboť po překročení J_c nebo B_c supravodič přejde do normálního rezistivního stavu.

Po pětasedmdesátiletém výzkumu supravodičů jsou dnes běžně připravovány materiály s kritickými teplotami T_c až 23 K (Nb_3Ge), s proudovými hustotami J_c až 10^{11} A/m² v nulovém poli a s B_c až 70 T (tzv. Chevrelovy fáze). Všechny tyto tři veličiny jsou na sobě závislé a vytvářejí pro každý supravodič jakýsi kritický povrch v prostoru souřadnic T_c , J_c , B_c , který odděluje od sebe supravodivou a normální fázi. Čisté kovové prvky (obvykle jde o supravodiče I. typu s jedinou hodnotou B_c) mají obvykle malé hodnoty B_c . Teprve po objevu tzv. supravodičů II. typu v roce 1958 (tyto supravodiče mají dvě hodnoty B_c , $B_{c2} > B_{c1}$) s hodnotou $B_{c2} > 9$ T byl uskutečněn sen o realizaci magnetů s vysokým polem [2].

Zcela překvapující – a ještě mnohem více podtrhující kvantový charakter celého jevu – je supravodivost dvou slabě vázaných supravodičů – tzv. slabá supravodivost, předpověděná v roce 1962 B. Josephsonem. Supravodivé obvody, založené na Josephsonově jevu a realizované integrovanou technikou, tvoří základ supravodivé kvantové elek-

troniky – skvidy, logické obvody, paměti, kvantové detektory, počítačové obvody, převodníky, supravodivá propojení apod.

Je jasné, že fyzikové hledali všechny možné cesty, aby silnoproudou i slabou supravodivost dali do služeb energetiky a elektroniky při co nejvyšší možné pracovní teplotě. Chlazení magnetů a supravodivých obvodů kapalným héliem (při $T = 4,2$ K) je náročné na speciální nízkoteplotní techniku, na větší či menší množství kapalného hélia, které je třeba ještě mít v uzavřeném cyklu atd. Dlouho se zdálo, že přes všechno úsilí experimentálních a teoretických fyziků, metalurgů a chemiků nepřestoupí nejvyšší kritická teplota hranici 30 K.

Teorie supravodivosti dlouho pokulhávala za experimenty. Nejprve vznikly fenomenologické teorie – teorie dvou elektronových kapalin (normální a supravodivé), teorie bratří Londonů vysvětlující ideální diamagnetismus a existenci trvalých proudů v supravodivých prstencích, teorie Ginzburgova a Landauova, popisující supravodivý stav jako fázový přechod II. druhu do stavu popsaného makroskopickou funkcí $\Psi = |\Psi| \exp(i\varphi)$, kde $|\Psi|^2$ je úměrné hustotě kondenzátu elektronových párů a φ je makroskopická fáze tohoto kondenzátu, která má při transportu proudu, v Josephsonových jevech, kvantové interferenci apod. dominantní roli. Avšak nevědělo se, co se děje s elektrony v supravodiči na mikroskopické úrovni. Teprve až za 46 let po objevu supravodivosti, tj. v roce 1957, tři američtí fyzikové J. Bardeen, L. Cooper a J. R. Schrieffer podali mikroskopickou teorii, která se zkráceně nazývá teorií BCS. Tato teorie vysvětlila obrovské množství experimentálního materiálu, i když později byla dále zobecněna. Její platnost je dnes podrobována „křížovému výsledku“ u nových vysokoteplotních supravodičů s T_c nad 30 K nebo 90 K.

Tato teorie je založena na těchto jevech:

- a) existenci přitahování mezi elektrony na povrchu Fermiho koule virtuálními fonony (kvanta elastických kmitů mříže) – tzv. standardní fononový mechanismus přitahování,
- b) tvorbě elektronových dvojic – tzv. Cooperových párů (proto se v teorii BCS objevuje vždy hodnota $2e$ a nikoli e), jejichž průměr je zhruba $0,1 \mu\text{m}$,
- c) silném překrytí vlnových funkcí Cooperových párů a vytvoření společného makroskopického kondenzátu těchto párů, popsaného jedinou vlnovou funkcí $\Psi \equiv |\text{BCS}\rangle$. Teorie BCS poskytla formuli pro kritickou teplotu supravodiče (je to nejcitovanější výsledek BCS)

$$(1) \quad T_c \approx \Theta_D \exp[-1/N(E_F) \cdot V],$$

kde Θ_D je Debyeova teplota ($10^2 - 10^3$) K, $N(E_F)$ je hustota elektronových stavů na Fermiho hladině E_F a V je přitažlivý (záporný) potenciál (v BCS je aproximován pravouhloú potenciální jámou). V tomto výrazu máme všechno – mřížku (Θ_D), elektrony ($N(E_F)$), přitahování (V) i fakt, že tento výraz se nedá, díky výrazu $\exp(-1/\lambda)$, kde $\lambda = N(E_F) \cdot V$, odvodit z poruchového počtu (každý člen řady by pro $\lambda \rightarrow 0$ divergoval). Jde tedy skutečně o fázový přechod. Protože $\Theta_D \approx M^{-1/2}$, kde M je hmotnost iontu, bude T_c jiná pro různé izotopy – izotopový jev.

Z teorie BCS také plyne, že poměr energetické mezery $2\Delta(0)$ při $T = 0$ K a hodnoty $k_B T_c$ musí být

$$(2) \quad \delta = 2\Delta(0)/k_B T_c = 3,53,$$

kde k_B je Boltzmannova konstanta. Je třeba ještě říci, že teorie BCS platí pro tzv. slabou vazbu, tj. pro $\lambda < 0,3$. Pro větší hodnoty λ už platí obecnější Eliašbergova rovnice a mluvíme také o teorii tzv. silné vazby ($\lambda \geq 0,3$). Při silné vazbě mezi elektrony a fonony je třeba vzít v úvahu doby života kvazielektronů, způzdovací jevy v elektron-fononové interakci a coulombovskou interakci. Rozbor této zobecněné teorie, která je důležitá pro současné teorie vysokoteplotní supravodivosti, nebudeme provádět [1].

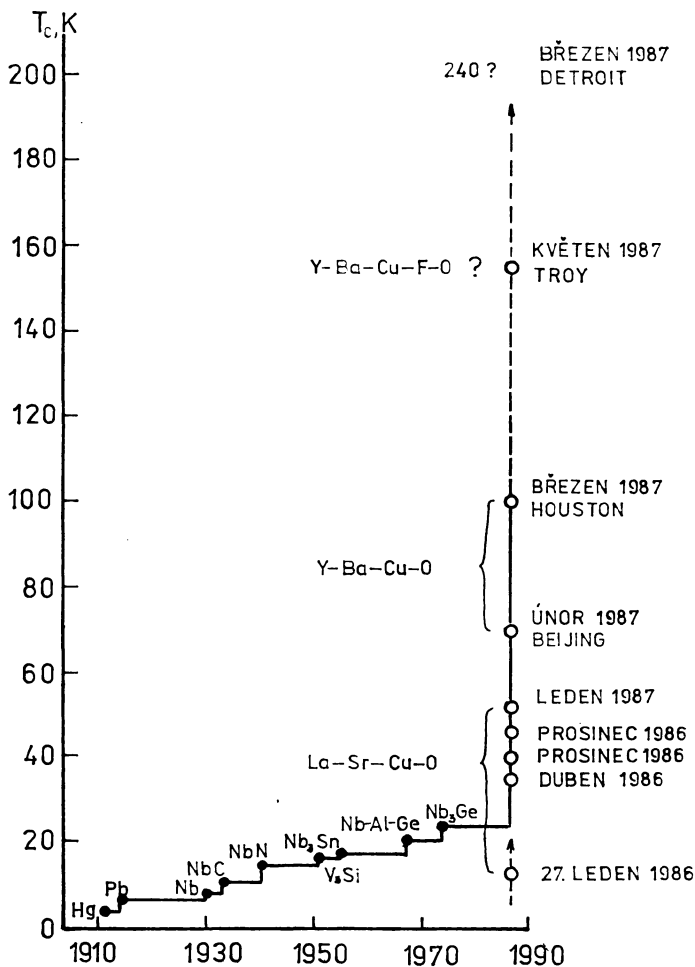
Pro $\Theta_D = 500$ K, $\lambda = 1/3$ bude podle (1) hodnota $T_c \sim 25$ K. Teorie BCS vedly tedy v prvním přiblížení k tomu, že T_c je mnohem menší než Θ_D . Pečlivější analýza vedla k závěru, že fononový mechanismus může dát $T_c \sim (30-40)$ K. Proto se hledaly jiné než fononové mechanismy přitahování mezi elektrony: plasmony, excitony, paramagnony, vlny nábojové hustoty apod.

V roce 1964 přišel A. Little s návrhem na realizaci vysokoteplotních supravodičů ve vodivých kvazijednorozměrných organických materiálech. Podstatou dalšího návrhu V. I. Ginzburga byly vrstevnaté sendviče z tenkých kovových vrstev oddělených dielektrickými vrstvami. V případě takové „dielektrické“ supravodivosti mohla by ve výrazu (1) místo Θ_D vystupovat hodnota $E_e/k_B \sim (10^3 - 10^5)$ K, kde E_e je energie excitonů, což by pomohlo zvýšit T_c o značnou hodnotu.

V literatuře o supravodivosti se často objevovaly zprávy o objevení vysokoteplotních supravodivých fází, které se pak ukázaly planým poplachem. To do jisté míry ochladilo zájem fyziků o další podobné informace. Již v roce 1946 americký chemik R. Ogg mluvil o supravodivosti při teplotě bodu varu kapalného dusíku (77 K) v rychle zamrzlých roztocích čpavku. Je zajímavé, že ve svých pracích mluvil o kondenzaci spárovaných elektronů. To byla správná idea, které si ovšem nikdo nevšiml. Mnohonásobné ověření jeho experimentů ukázalo velký pokles elektrického odporu, ale nikdy ne až na nulu a vzorky nevykazovaly Meissnerův-Ochsenfeldův jev. Potom přišla senzace s experimenty s kvazijednorozměrnými organickými sloučeninami TTF – TCNQ (tetrathiofulvalen – tetrakyanochinodimetan), při nichž se objevoval prudký pokles odporu při 60 K, ale při dalším poklesu teploty došlo k dielektrickému přechodu. Také v soustavě CuCl při vysokém tlaku byla ohlašována vysokoteplotní supravodivost při 70 K, ale výsledky se nereprodukovaly a později byly vysvětleny experimentální chybou.

Supravodivost byla zjištěna v celé řadě exotických materiálů: v organických soustavách, v polymerech typu $(SN)_x$, v polovodičích, v nerovnovázných soustavách, v materiálech, které jsou supravodivé, např. při 9 K a pod teplotou 1 K přejdou do magnetického stavu ($ErRh_4B_4$), v Chevrelových fázích s rekordními B_c kolem (50–70) T, v oxidech s nízkou hustotou elektronů ($BaPb_{1-x}B_xO_3$, $LiTi_2O_4$), v soustavách s těžkými fermiony s anomálně velikým měrným teplem elektronů ($CeSi_2Cu_2$, UBe_{13} , UPt_3 atd.), v amorfních slitinách, v granulárních soustavách, v materiálech, v nichž je supravodivost indukována vnějším polem ($Eu_xSn_{1-x}MoS_8$) atd.

V roce 1986 se slavilo 75 let objevu supravodivosti celou řadou konferencí po celém světě. Tento rok se také odvděčil revolučním objevem tolik očekávaných vysokoteplotních supravodičů. Na obr. 1 je vidět vývoj kritické teploty supravodičů v čase. Tento vývoj není ještě ukončen a je možné, že v době vyjití článku budou námi uváděná data a výsledky již zastaralé.



Obr. 1. Historický vývoj nejvyšší kritické teploty supravodičů. Údaje o vzorku La—Sr—Cu—O jsou práce z Zürichu.

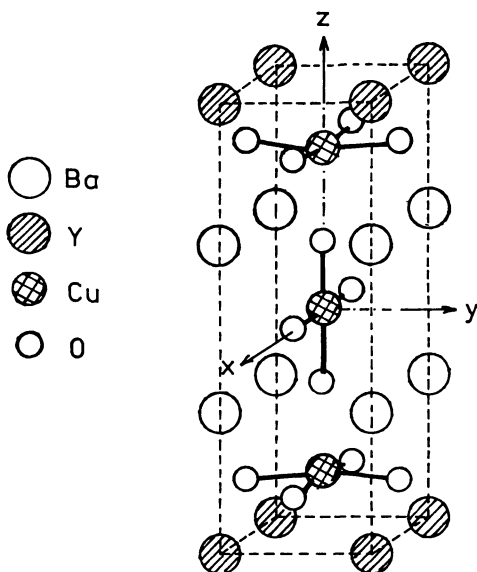
2. O historii objevu vysokoteplotní supravodivosti

V loňském zářijovém čísle *Zeitschrift für Physik B* vyšla práce J. G. Bednorze a K. A. Müllera nazvaná skromně *Možná vysokoteplotní supravodivost v soustavě Ba—La—Cu—O* [2]. Autoři, pracovníci Curyšské výzkumné laboratoře firmy IBM ve švýcarském Rüşchlikonu, v ní předložili výsledky studia polykrystalického vícefázového systému La—Ba—Cu—O, u něhož v určitém oboru koncentrací pozorovali podle chování elektrického odporu přechod do supravodivého stavu začínající při teplotě 35 K. V té době nejvyšší kritická teplota T_c byla 23,2 K (Nb₃Ge). Článek o novém supravodiči byl publikován až pět měsíců po tom, kdy jej obdržela redakce, a zpočátku ne-

vzbudil zaslouženou pozornost; nejspíš proto, že odborná veřejnost byla již několikrát zklamána mylnými zprávami, naposledy v dubnu 1986 v případě NbGeAlO [3].*)

Obrat nastal až počátkem prosince 1986, když na konferenci v Bostonu byla prezentována práce tokijské univerzity, jejíž pracovníci identifikovali vysokoteplotní supravodivou fázi v uvedeném systému jako $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ ($x = 0,15$) s vrstevnatou perovskitovou strukturou typu K_2NiF_4 [4]. Tyto práce rovněž potvrdily existenci supravodivosti v objemu materiálu měřením Meissnerova-Ochsenfeldova jevu. Ke stejnému závěru došli již dříve Bednorz et al. [5]. V té době dostaly již události prudký spád. Nahrazení barya stronciem přineslo další zvýšení kritické teploty až ke 40 K [6]. Ještě zajímavější však byl výsledek působení ultravysokých tlaků [7]. U sloučeniny $(\text{La}_{0,9}\text{Ba}_{0,1})_2\text{CuO}_{4-y}$ (y je určeno počtem kyslíkových vakancí) zjistil tým vědců z univerzity v Houstonu a Alabamské univerzity v Huntsvillu v USA začátek supravodivého přechodu u 52 K při

Obr. 2.
Krystalografická
struktura
 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$.



hydrostatickém tlaku 1,68 GPa [7]. Od tohoto výsledku byl už jen krok k substituci lantanu yttriem. Uvedený tým, vedený prof. Chu, zjistil, že systém o nominálním složení $(\text{Y}_{1-x}\text{Ba}_x)_2\text{CuO}_{4-y}$ ($x = 0,4$) je vícefázový, neobsahuje fázi se strukturou K_2NiF_4 a přechází do supravodivého stavu při 93 K při normálním tlaku [8]. Působení vysokého tlaku u této látky již nemá na T_c podstatný vliv [9]. Poprvé v historii supravodivosti tak byl nalezen materiál, který je *plně supravodivý nad teplotou varu kapalného dusíku*.

Identifikaci supravodivé fáze v trojném systému Y–Ba–Cu–O se zabývala řada laboratoří [10]. Shodně se zjistilo, že vysokoteplotní supravodivou fází je $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$. Struktura této fáze je ortorombická, odvozená od struktury perovskitu s uspořádanými kyslíkovými vakancemi a mírně distortovaná. Dvě třetiny atomů Cu mezi rovinami

*) Není bez zajímavosti, že tento významný objev byl učiněn v laboratoři, jejíž jiní dva pracovníci G. Binnig a H. Rohrer obdrželi v témže roce Nobelovu cenu za fyziku, a to za konstrukci řádkovacího tunelového mikroskopu.

Y a Ba jsou koordinovány pěti kyslíky v rozích pravidelných jehlanů. Zbývající třetina atomů Cu je koordinována čtyřmi atomy O v rozích čtverců tvořících jednorozměrné řetězce ve směru osy x – obr. 2. Významný rys této struktury – roviny CuO_2 mezi rovinami Y a Ba – je společný oběma skupinám nových supravodičů jak $\text{La}_2\text{CuO}_{4-y}$, tak $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$. Zdá se, že supravodivost devadesátikelvinových materiálů úzce souvisí s jednorozměrnými řetězci $\text{Cu}-\text{O}$ [11].

Substituce Y kovy vzácných zemin vedla k objevu dalších supravodičů typu $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$, které jsou supravodivé s kritickými teplotami kolem 90 K [12]. Nejzajímavější je v této souvislosti vysokoteplotní supravodivost u $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ vzhledem k magnetickému momentu kationtů Gd.

Vzorky těchto nových supravodičů se většinou připravují keramickou technologií z výchozích práškových sloučenin, v případě $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ z Y_2O_3 , BaCO_3 a CuO_2 . Velmi čisté prášky se promísí v příslušném poměru kationtů a vzniklá směs se kalcinuje při teplotě kolem 950 °C v proudu O_2 po dobu několika hodin. Po slisování za studena následuje žíhání v kyslíku při 700–900 °C opět po dobu několika hodin. Důležité je následné pomalé chladnutí rychlostí asi 200 °C/hod.

Pro praktické aplikace nových supravodičů jsou kromě kritické teploty důležité i další parametry zejména horní kritická magnetická indukce B_{c2} (jde o supravodiče II. typu) a kritická proudová hustota J_c . Pokud jde o B_{c2} , ukazují předběžná měření na velmi vysoké hodnoty kolem 100 T. Složitější je otázka kritických proudových hustot. Ty jsou silně ovlivněny vlastnostmi kontaktů mezi jednotlivými zrny. Zatímco se první hodnoty proudových hustot pohybovaly kolem $1,7 \cdot 10^6 \text{ A/m}^2$, dnešní hodnoty J_c u keramických vzorků jsou více než $1,1 \cdot 10^7 \text{ A/m}^2$ při 77 K a v nulovém poli. Současná nejvyšší kritická proudová hustota byla naměřena v týchž podmínkách u epitaxních tenkých vrstev $\text{Y}-\text{Ba}-\text{Cu}-\text{O}$ a dosahuje hodnoty 10^9 A/m^2 , což je již hodnota téměř srovnatelná s klasickými supravodiči.

V době, kdy vzniká tento článek, je nejvyšší kritická teplota příslušná *plně* supravodivému materiálu a publikovaná v odborném tisku 93 K. O ještě vyšší kritické teplotě $T_c = 155 \text{ K}$ u jedné z fází vzorku $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{F}_2\text{O}_y$ referuje práce [13]. Není samozřejmě vyloučeno, že se mohou objevit materiály s ještě vyššími T_c . Na určité anomálie v chování odporu i v magnetických vlastnostech systému $\text{Y}-\text{Ba}-\text{Cu}-\text{O}$, popř. $\text{RE}-\text{Ba}-\text{Cu}-\text{O}$ při teplotách (225–240) K poukazují některé publikované práce například [14] i zprávy z tisku [15]. U těchto materiálů byl pro $T < 240 \text{ K}$ pozorován i inverzní Josephsonův jev [16].

Identifikace vysokoteplotních fází a příprava jednofázových materiálů umožnila provádět výzkum na dobře definovaných vzorcích obou typů nových supravodičů. Byly např. měřeny závislosti T_c na tlaku (u $\text{La}-\text{Ba}-\text{Cu}-\text{O}$ je tato závislost veliká, u $\text{Y}-\text{Ba}-\text{Cu}-\text{O}$ nepatrná), odrazivost v dalekém infračerveném oboru, EPR, JMR jader Cu, hloubka vniku magnetického pole (1400 nm), koncentrace nositelů náboje (kolem $0,6 \cdot 10^{22}$ nositelů/ cm^3), izotopový jev při záměně izotopu ^{16}O na ^{18}O , měrná tepla apod. Řada výsledků vykazuje odchylky od teorie BCS, některé jsou s ní v přímém rozporu. Pro materiál $\text{La}-\text{Ba}-\text{Cu}-\text{O}$ některé práce ukazují na celkem dobrý souhlas s teorií BCS (do 40 K). V současné době však nelze z těchto výsledků činit definitivní závěry.

Tenké vrstvy supravodivých oxidů byly zatím připraveny jen na několika pracovištích, a to napařováním [17] nebo naprašováním [18] z více zdrojů. Byly rovněž publikovány zprávy o přípravě keramických materiálů ve formě drátů a první výsledky získané na supravodivých cívkách navinutých z těchto materiálů [19].

3. Výzkum vysokoteplotní supravodivosti v ČSSR

V minulosti se výzkum supravodivosti v ČSSR prováděl na několika pracovištích. V oblasti silné supravodivosti stojí za zmínku, že v roce 1970 byl proměřen materiál Nb–Al–Ge s nejvyšší tehdy známou kritickou teplotou $T_c = 21$ K [20] a později byly připraveny tenké vrstvy Nb₃Ge s $T_c = 22,5$ K. Pro aplikace byla vyvinuta technologie výroby mnohožilových supravodičů NbTi a Nb₃Sn (Státní výzkumný ústav materiálů Praha) a výroba pásky Nb₃Sn, připravené depozicí z parní fáze, byla zavedena do polo-provozu (Elektrotechnický ústav SAV v Bratislavě). Bratislavské elektrotechnické závody komerčně vyrábějí supravodivé magnety a v Ústavu přístrojové techniky v Brně byly vyvinuty supravodivé solenoidy s vysokou homogenitou magnetického pole pro jadernou magnetickou rezonanci.

Nemalá část výzkumné kapacity byla věnována slabé supravodivosti. Výzkum byl zaměřen na studium vlastností Josephsonových struktur a na praktické využití kvantových čidel využívajících tento jev (měření magnetického pole lidského srdce a mozku, geofyzikální měření, JMR apod.) Vedoucími laboratoři byly Elektrotechnický ústav SAV, Ústav merania a meracej techniky SAV a Fyzikální ústav ČSAV. Základní zařízení magnetometru s Josephsonovským čidlem (skvid) se dokonce začalo v ČSSR vyrábět (ÚMMT SAV a Tesla Vráble) [21].

Ve Fyzikálním ústavu ČSAV v Řeži byla objevena supravodivost slitiny Y₉Co₇ [22], která patří mezi exotické supravodiče. Tento materiál totiž vykazuje feromagnetické uspořádání při 6 K a pak při teplotě 2 K přechází do supravodivého stavu.

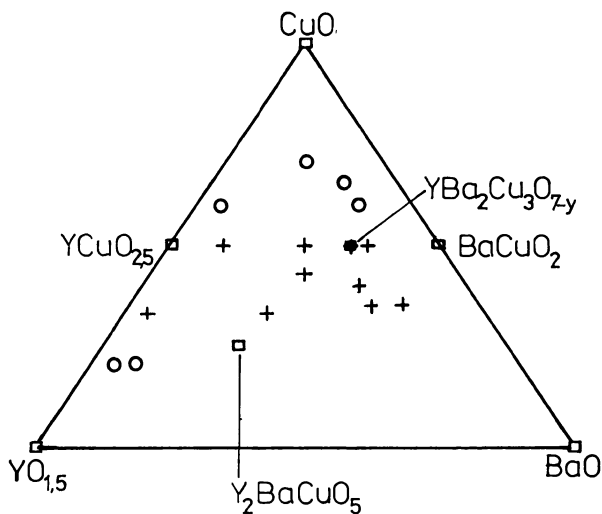
Tento experimentální základ byl velmi prospěšný při zahájení prací na nových vysokoteplotních supravodičích na čs. pracovištích. Již výše byla zmíněna relativně jednoduchá technologie jejich přípravy, proto bylo možné využít všech dřívějších zkušeností a úspěšně se zapojit do jejich výzkumu. Velkým nedostatkem byla zpožděná informovanost o světovém vývoji. Tak se nelze divit, že se práce rozběhly nejdříve tam, kde pomohly osobní styky pracovníků s pracovišti v zahraničí. Zejména účast pracovníků matematicko-fyzikální fakulty Univerzity Karlovy v Praze [23] na konferenci ve Švýcarsku koncem března pomohla přeskočit etapu výzkumu složení supravodivé fáze u systému Y–Ba–Cu–O. Již v první polovině dubna byly odeslány do redakce Čs. čas. fyz. tři původní práce dokládající úspěšné získání supravodivých materiálů v oblasti 90 K (z FzÚ ČSAV, MFF UK a Výzkumného ústavu sdělovací techniky v Praze). Tyto práce se zabývají optimalizací doby žihání vícefázového systému v kyslíku [24], vlivem lisovacího tlaku [25] a teplotní závislosti elektrického odporu a střídavé magnetické susceptibility a měřením magnetizace při 4,2 K v poli do 5 T [26]. Poslední uvedená práce uvádí rentgenogramy materiálu po kalcinaci, který ještě není supravodivý,

a po slisování a dalším žihání, kdy vznikne supravodivý materiál. Práce upozorňuje na rozštěpení linií na rentgenogramu supravodivé fáze způsobené distorzí krystalické mřížky, která se spojuje s výskytem supravodivosti.

Práce na supravodivých keramikách pokračují v několika směrech.

A. Výzkum fázového diagramu Y—Ba—Cu—O

Již v samém začátku světového výzkumu byly identifikovány fáze, které jsou stabilní: $Y_2BaCu_5O_7$ a $YBa_2Cu_3O_{7-y}$. První z nich je izolátor a druhá byla určena za nositele supravodivosti v tomto systému. Japonská skupina [27] identifikovala další supravodivou fázi $Y_2BaCu_2O_y$, která není v jiné literatuře citována. Není vyloučeno, že uvnitř fázového diagramu – viz obr. 3 – existují další fáze, které je velmi obtížné připravit vzhledem k jejich malé stabilitě. Při přípravě materiálu s jinými stechiometriemi byly objeveny další zajímavé vlastnosti – zlomy na teplotní závislosti odporu apod., které se dokonce mění v čase.



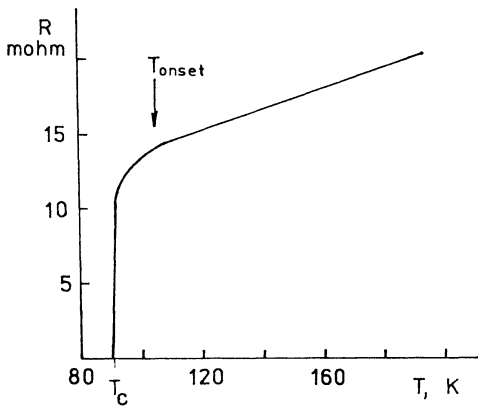
Obr. 3. Fázový diagram systému Y—Ba—Cu—O. Jednotlivé fáze, které byly identifikovány, jsou označeny malými čtverečky. Kroužky označují složení, u nichž nebyla nalezena supravodivost, a křížky složení, která jsou supravodivá, ale vícefázová.

V tomto směru probíhá výzkum, jehož hlavním nositelem je VÚEK v Hradci Králové. Na obr. 3 je znázorněn fázový diagram a v něm body označují složení, která byla připravena. Některá studovaná složení vykazují na rozdíl od publikovaných údajů supravodivost. Jak dosavadní výsledky ukazují, příprava materiálu s hledanými vlastnostmi závisí nejen na výchozím složení, ale i na zvoleném technologickém postupu. Tím se hledání stabilních fází značně komplikuje.

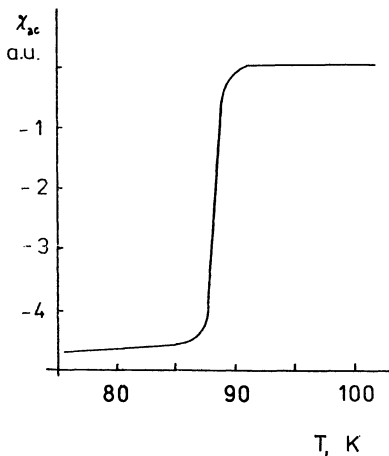
B. Jednofázový materiál — $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$

Pro fyzikální výzkum však vícefázový materiál není výhodný, protože se vlastnosti jednotlivých fází mohou překrývat a tím komplikovat vyhodnocení. Proto se věnovala značná pozornost přípravě jednofázového vzorku. Tento materiál byl připraven na různých československých pracovištích. Na obr. 4 a 5 jsou teplotní závislosti elektrického odporu a střídavé magnetické susceptibility $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ připraveného na Vysoké škole chemicko-technologické v Praze [28]. Na teplotu přechodu z normálního do stavu supravodivého mají vliv vedle chemické čistoty i další faktory, např. mechanické pnutí.

Obr. 6 dává představu o mikrokrystalické struktuře materiálu, který je tvořen spečením jednotlivých krystalků $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$. Byla provedena měření, která měla napovědět, jak při spékání drobných částeczek výchozího materiálu vzniká fáze vykazující supra-



Obr. 4. Teplotní závislost elektrického odporu $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ [28]. T_c je teplota v polovině prudkého poklesu odporu. Začátek projevu supravodivosti je označen jako T_{onset} .



Obr. 5. Teplotní závislost střídavé magnetické susceptibility $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ [28]. Susceptibilita na rozdíl od elektrického odporu dává informaci o objemových vlastnostech vzorku.



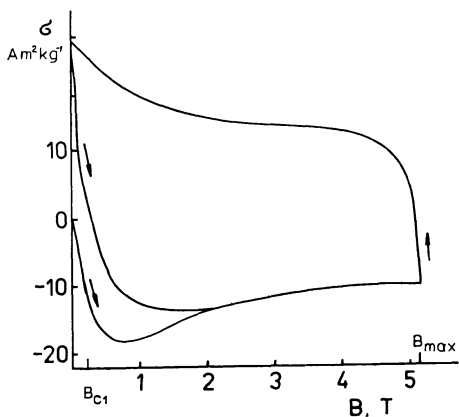
Obr. 6. Fotografie mikrokrystalické struktury keramiky $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ [28]. Úsečka v dolní části obrázku představuje měřítko 10 μm .

vodivé vlastnosti. Zdá se, že zvyšování tlaku nad 10 MPa nemá podstatný vliv na zvětšení hustoty připravených materiálů [29]. Pro vznik supravodivosti jsou důležité vrstvy atomů Cu s plně neobsazenými pozicemi kyslíku. V těchto vrstvách se vyskytují ionty mědi s alternující valencí Cu^{2+} a Cu^{3+} . Chemickými metodami byl určen poměr $\text{Cu}^{3+}/\text{Cu}^{2+} \approx 10^{-1}$ [30].

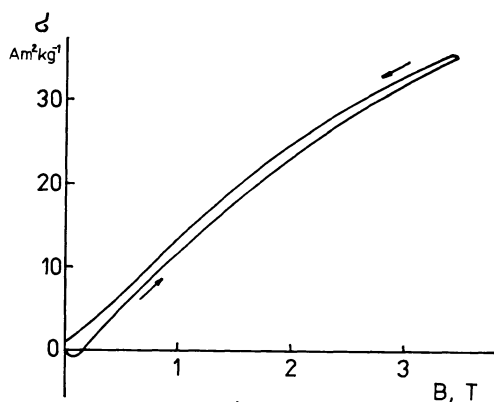
Studium infračervených spekter dává možnost určení energetické mezery. Experimentální hodnoty získané na $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ dávají hodnotu několikrát menší, než plyne z teorie BCS, což by mohlo být způsobeno silně anizotropními vlastnostmi, které se u těchto supravodičů předpokládají [31].

Zajímavé jsou i substituce, u nichž se do mřížky zabudovává prvek s magnetickým momentem. Z teorie BCS je znám negativní vliv magnetických příměsí na supravodivé vlastnosti, Bylo proto překvapující, že substituce yttria prvky vzácných zemin, které mají značný magnetický moment díky nezaplňené slupce 4f, nemají prakticky žádný vliv na T_c . Navíc vykazují zajímavou kombinaci supravodivých a magnetických vlastností.

Ve VÚST Praha byly připraveny dvě série $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ s $\text{RE} = \text{Y}, \text{Ho}, \text{Dy}, \text{Gd}, \text{Sm}, \text{Nd}$ a Ce . Všechny materiály kromě vzorku s cérem vykazují supravodivé vlastnosti ve shodě s tím, co je nyní známo z literatury. Na obr. 7 a 8 jsou měřené magnetizace $\text{Y}-\text{Ba}-\text{Cu}-\text{O}$ a $\text{Gd}-\text{Ba}-\text{Cu}-\text{O}$ měřené při 4,2 K. Naměřené křivky vzniknou kombinací dvou konkurujících si vlastností. Při malých magnetických polích se projevuje ideální diamagnetismus způsobený Meissnerovým-Ochsenfeldovým jevem, nad kterým v silnějším poli převládá paramagnetické chování iontu gadolinia. U $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$



Obr. 7. Polní závislost magnetizace $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$. B_{c1} je rovno magnetickému poli, při kterém se křivka magnetizace odkloní od přímky procházející počátkem. B_{c2} je pole, při němž je magnetizace rovna nule. Při poklesu pole z B_{max} dojde k indukování stínících proudů ve vzorku a ke kotvení magnetických tokotrubic, což se projeví přemagnetováním vzorku. Křivka začíná v počátku a další průběh je vyznačen šipkami.



Obr. 8. Polní závislost magnetizace $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$. Při malých polích se projeví diamagnetismus supravodiče, podobně jako na obr. 7. Potom začnou převládat magnetické vlastnosti iontu Gd. Příčina hystereze křivky je stejná jako na obr. 7.

byl zjištěn příspěvek k měrnému teplu, který je přisuzován přechodu do antiferomagnetického stavu s $T_N = 2,2$ K [32]. Toto zajímavé chování podporuje názor, že supravodivost v těchto materiálech není záležitostí celého krystalu, ale jen vrstvy Cu–O se silnou anizotropií supravodivých vlastností. Supravodivý Sm–Ba–Cu–O byl připraven rovněž v Ústavu experimentální fyziky SAV v Košicích [55].

V materiálech Y–Ba–Cu–O byla také započata první měření elektronové paramagnetické rezonance od teploty 77 K do 300 K [33] a měření proudových hustot v EÚ SAV v Bratislavě [56].

4. Josephsonovy a tunelové jevy

U dvou supravodičů oddělených tenkou dielektrickou vrstvou (o tloušťce ≈ 5 nm) dochází k překryvu makroskopických vlnových funkcí, což umožňuje tunelování spárovaných elektronů potenciálovou bariérou, tvořenou zakázaným pásmem dielektrika. Tunelový proud závisí na rozdílu fází obou vlnových funkcí. To je tzv. stejnosměrný Josephsonův jev. Podobný slabý přechod umístěný v supravodivém prstenci tvoří základ těch nejcitlivějších supravodivých kvantových magnetometrů, tzv. skvidů. Protože slabý přechod má malý kritický proud I_c (1 μ A až 10 mA), umožňuje jeho překročení v obvodu prstence „přesouvání“ kvant Φ_0 z prstence skvidu ven a dovnitř. Při proudu $I > I_c$ se ovšem na slabém spoji vytvoří napětí U a přechod generuje střídavý proud o kmitočtu $f_J = 2eU/h$. To je podstatou střídavého Josephsonova jevu. Při ozáření takového spoje s $I > I_c$ vnějším elektromagnetickým zářením o kmitočtu f rovném celistvému násobku f_J dojde k synchronizaci obou kmitočtů a k vytvoření proudových schodů na proudově napěťové charakteristice přechodu, tzv. Shapirových schodů. Jestliže při nulovém proudu vznikají při ozáření na tunelovém přechodu kvantovaná napětí $U = hf/2e$, mluvíme o inverzním Josephsonově jevu.

Pokud je vazba mezi dvěma supravodiči velmi slabá (např. je mezi nimi tlustá bariéra), pak nemůže dojít k tunelování Cooperových párů, ale při příslušném dostatečném napětí se na přechodu pozoruje tunelování nespárovaných elektronů. Prudký vzrůst tunelového proudu nastává při napětí rovném $2\Delta(T)/e$ supravodiče. Znalost tohoto parametru je velmi důležitá pro mikroskopický popis supravodivého stavu. Tunelové experimenty poskytují přímou hodnotu této mezery.

Měření energetické mezery tzv. mikrokontaktní spektroskopií bylo provedeno v Charkově [34] a pak s pomocí skanovacího elektronového tunelového mikroskopu celou řadou autorů [35]. Naprostá většina prací se dnes provádí touto poslední metodikou, která umožňuje využít jako bariéru vakuum mezi skanovacím hrotem a podložkou z měřeného materiálu. Naměřené hodnoty parametru $\delta = 2\Delta(0)/k_B T_c$ leží v překvapivě širokém intervalu od hodnoty 1,5 až do 13. Tyto výsledky jsou zřejmě způsobeny silnou anizotropií supravodivých vlastností supravodivých oxidů.

Důležitého výsledku se dosáhlo v Birminghamu [36]. Angličtí fyzikové prokázali na prstenci z keramiky Y–Ba–Cu–O kvantování magnetického toku. Magnetický tok se kvantuje v kvantech $\Phi_0 = h/2e$ a znova se tak potvrzuje párování elektronů s hodnotou $2e$!

Existence makroskopických kvantových jevů je spojena se základními charakteristikami supravodivosti. Josephsonovy jevy demonstrují vlnový charakter supravodivosti a makroskopickou koherenci na dálku jednoznačně. Proto je přirozené, že jejich existence v nových materiálech je mimořádně důležitá pro identifikaci supravodivých fází. Za současného stavu technologie těchto vysokoteplotních supravodičů přicházejí v úvahu především hrotové kontakty a vnitřní kontakty v perkolační struktuře vzorku. Tenké supravodivé vrstvy těchto oxidů se zatím podařilo připravit jen v několika laboratořích. Práce byly započaty ve FzÚ ČSAV v Praze a Řeži a v EÚ SAV v Bratislavě.

Jednou z prvních skupin, která získala v těchto oxidech přechody vykazující Josephsonovy jevy, byla francouzská skupina Estève et al. [37]. Jejich výsledky na vzorcích La-Ba-Cu-O a částečně i Y-Ba-Cu-O , tj. stejnosměrný a střídavý Josephsonův jev, potvrzují, že párování elektronů těchto supravodičů se neliší od singletového párování teorie BCS. Volbou supravodivých i normálních hrotů proti vodivé keramice se prokázalo, že slabé kontakty se ve skutečnosti tvoří uvnitř vzorku mezi jednotlivými krystalovými zrny nebo perkolačními ostrůvky a nikoli mezi hrotem a keramikou. Střídavý Josephsonův jev a Shapirovy schody potvrdily, že jde v obou materiálech o párování s hodnotou $2e$. Kritický proud dosahoval hodnot jen několika μA [37, 38].

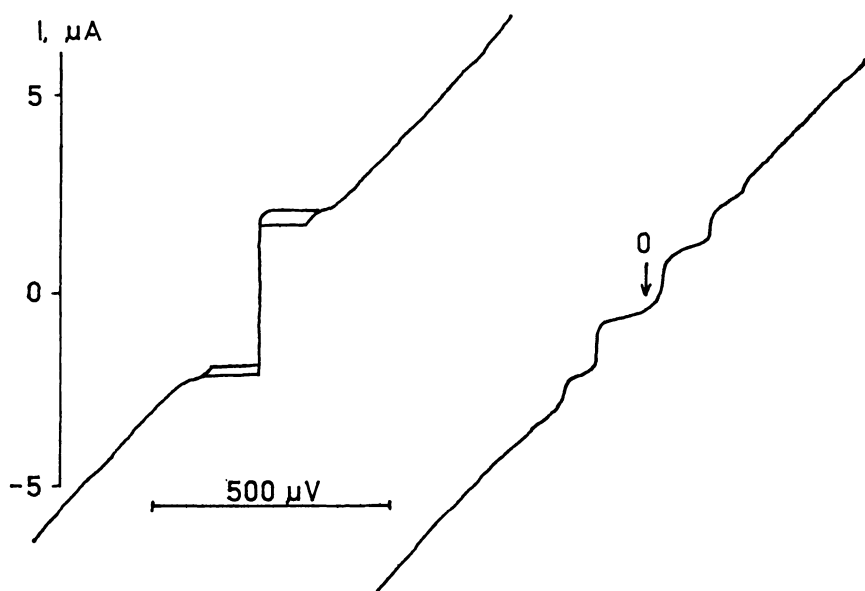
Nezávisle na výše uvedených autorech byly v oddělení nízkých teplot FzÚ ČSAV v Řeži [38] získány prakticky v téže době Josephsonovy jevy při $T = 4,2 \text{ K}$ na keramice Y-Ba-Cu-O s $T_c = 92 \text{ K}$. Ve struktuře, v níž byla keramika „obložena“ dvěma singletními supravodiči (hrot z Nb a „lůžko“ pro keramiku ze slitiny PbSn) se pozorovalo kvazičásticové tunelování mezi materiály s různou energetickou mezerou, Josephsonovo tunelování s kritickým proudem několik μA a Shapirovy schody při ozáření na kmitočtu 18,5 GHz. Vzdálenosti schodů a existence nenulového proudu Cooperových párů ukazují na párování do singletního stavu s hodnotou náboje $2e$. Měřením šumových charakteristik na těchto přechodech byl rovněž potvrzen perkolační charakter vodivosti v těchto materiálech.

V práci [39] byl také pozorován Josephsonův stejnosměrný a střídavý jev, potvrzující předcházející závěry. V této práci autoři dosáhli kritického proudu až $80 \mu\text{A}$.

Na vzorku, který měl dvě „kritické teploty“, byl také na granulární struktuře Y-Ba-Cu-O již při teplotě 240 K a pod ní pozorován inverzní Josephsonův jev. Hodnoty měřeného napětí odpovídaly součtu napětí z obrovského počtu sériově zapojených slabých přechodů [16]. Ve FzÚ ČSAV v Řeži byl také na vzorku Y-Ba-Cu-O při $T = 4,2 \text{ K}$ pozorován při ozáření na 36 GHz inverzní Josephsonův efekt a vůbec poprvé na těchto materiálech i $I-V$ charakteristiky s chaosem [40]. Rovněž na 18,5 GHz byly pozorovány Shapirovy schody a šumové nestability. Na kmitočtu 9 GHz se Shapirovy schody neobjevily [40].

Zdálo by se, že vzhledem k výše zmíněným potížím s přípravou jednoznačně definovaných Josephsonových kontaktů a supravodivých smyček nebude snadné připravit z těchto materiálů skvidy. Nezávisle na sobě bylo však v několika laboratořích zjištěno, že kvantová interference, tj. zhruba řečeno periodická závislost výstupního signálu skvidu na vnějším toku, která je základem těchto přístrojů, je pozorovatelná přímo v samotném materiálu. Josephsonovy kontakty mezi jednotlivými krystalovými zrny se totiž náhodně propojují a vytvářejí různé supravodivé smyčky, které je možné využít jako

vnitřní kvantizační smyčky. Tento jev kvantové interference byl poprvé pozorován v Charkově [41] při teplotě 68 K a pod ní. Ve FzÚ ČSAV v Řeži byl tento jev pozorován již při dusíkových teplotách a byly analyzovány parametry této stochastické kvantizační smyčky [42]. Podobně i v Glasgově [43] byl tento jev pozorován v materiálu Y–Ba–Cu–O při 77 K. Citlivost těchto skvidů s náhodnou vnitřní smyčkou je zatím podstatně horší než u klasického skvidu. Ve FzÚ ČSAV v Řeži byla naměřena citlivost $1 \cdot 10^{-9} \text{ THz}^{-1/2}$ a rozlišení $5 \cdot 10^{-3} \Phi_0 \text{ Hz}^{-1/2}$. Komerční skvidy s klasickými supravodiči mají obvykle rozlišení menší než $1 \cdot 10^{-4} \Phi_0 \text{ Hz}^{-1/2}$. Je zřejmé, že technologické problémy spojené s přípravou tenkých vrstev na bázi těchto oxidů budou časem překonány. Velmi povzbudivé zprávy přišly z laboratoří IBM v USA, kde byl již připraven skvid s takovou tenkou vrstvou, pracující však prozatím při teplotě nižší, než je teplota kapalného dusíku.



Obr. 9. Vlevo je I – V charakteristika Josephsonova přechodu se stejnosměrným kritickým proudem několik μA . Na charakteristice je vidět slabá hystereze. Výsledek byl získán na struktuře niobiový hrot– $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ –slitina PbSn při teplotě 4,2 K [38]. Vpravo je I – V charakteristika téže struktury při ozáření mikrovlnným zářením o kmitočtu 18,5 GHz. Na charakteristice jsou patrné Shapirovy schody odpovídající párování s hodnotou $2e$ ($\approx 19,3 \text{ GHz}$ na $20 \mu\text{V}$).

5. Teoretické modely a závěr

Pokud se týká teoretického objasnění pozorovaných jevů ve vysokoteplotních supravodičích, není zatím v celé věci jasno. Podle prof. N. Motta, laureáta Nobelovy ceny za fyziku, je skoro tolik teorií, kolik je teoretiků. Některé výsledky je však možné považovat za definitivní. Výsledky experimentu s kvantováním magnetického toku v supravodivém Y–Ba–Cu–O [36], které prokázaly, že magnetický tok se kvantuje po

kvantech $\Phi_0 = h/2e$ a nikoli h/e , jednoznačně ukazují na existenci párování v tomto materiálu. Podobně i experimentální výsledky měření stejnosměrného Josephsonova jevu a existence Shapiroových schodů s kvantovými hodnotami napětí $V = nhf/2e$, kde f je kmitočet a n je celé číslo, jak v La–Ba–Cu–O, tak v Y–Ba–Cu–O ukazují na singletové párování do stavů s hodnotou náboje $2e$ [37–39]. Domníváme se, že všechny teorie, které jsou v rozporu s těmito experimentálními fakty, je možné již nyní vyloučit.

K supravodivosti v těchto oxidech dochází v blízkosti přechodu kov - izolátor, což je pro řadu teorií velice důležité. Elektronová struktura supravodivých oxidů má dvourozměrný charakter. Dopováním dvojmocnými prvky a změnou hustoty kyslíkových vakancí se mění poměr smíšených valencí mědi $\text{Cu}^{3+}/\text{Cu}^{2+}$, který je důležitý pro vznik supravodivosti. Stav se smíšenou valencí je odpovědný za kovovou vodivost těchto oxidů. Hodnota T_c je funkcí poměru $\text{Cu}^{3+}/\text{Cu}^{2+}$ [47, 51]. Důležitý je tedy výpočet pásové dvourozměrné elektronové struktury polovodivých, kovových a supravodivých fází těchto materiálů.

Protože se ukazuje, že parametr elektron-fononové interakce λ bude mnohem větší než 0,3, je otázka, zdali modifikovaná teorie BCS se silnou vazbou nemůže vysvětlit tak vysoké hodnoty T_c . Rozbor nových teorií supravodivosti těchto materiálů by si vyžádal nejméně celý článek stejného rozsahu. Proto se omezíme jen na jakýsi výčet navrhovaných mechanismů, a to fononových i nefononových. Vylučujeme ovšem již teorie s tripletovým párováním a bez párování.

a) Konvenční fononový mechanismus se silnou vazbou ($\lambda \gg 0,3$) s příspěvkem od nízkofrekvenčních fononů a optických fononů. Hodnota $N(E_F)$ je podle výpočtů pásové elektronové struktury [44] relativně malá. Malá hmotnost kmitajících atomů kyslíku však může značně zvýšit hodnotu T_c [45].

b) Dvourozměrná supravodivost v jedné rovině atomů Cu–O a kvazijednorozměrná supravodivost v řetězcích Cu–O v jiné rovině. Kyslíkové vakance mají pro tuto supravodivost rozhodující význam [46, 47]. Snížení dimenzionality z třírozměrné supravodivosti na dvourozměrnou zvýrazní singularity ve fononovém spektru a zvýší T_c . Dojde ke změně výrazu $\exp(-1/\lambda)$ v (1) na $\exp(-1/\lambda^{1/2})$ [47].

c) Mechanismus polaronové a biopolaronové supravodivosti v důsledku existence lokalizovaných i delokalizovaných jahn-tellerovských polaronů v limitě silné vazby [48].

d) Mechanismus elektron-elektronové supravodivosti s antiferomagnetickou výměnnou interakcí. Magnetické singletové elektronové páry se mohou pohybovat nebo rezonovat (viz Paulingovy chemické rezonanční struktury) ve struktuře izolátoru. Při určitém stupni dopování se mohou stát nabitými Cooperovými páry, které mohou zkonenzovat do supravodivého stavu. Důležitá je přítomnost smíšených valenčních stavů Cu^{2+} a Cu^{3+} . Tato teorie je založena na „zpola zaplněném Hubbardově modelu“ se středně velkou repulsní energií a s antiferomagnetickou interakcí. Díky této interakci mezi elektrony by mohlo T_c vzrůst až na Néelovu teplotu $T_N \gg T_c$. Tento přístup, nazývaný teorií rezonujících valenčních vazebních stavů (resonating valence bond state) rozvíjí laureát Nobelovy ceny P. W. Anderson. K podobným závěrům dospěl i prof. M. Noga z MFF Bratislavě. Mechanismus supravodivosti není tedy fononový, i když slabá fononová interakce může tento stav zesílit a stabilizovat. [49].

- e) Párování elektronů s účastí excitonů [46] a plasmonů [50].
- f) Zvýšení T_c díky spinovým vlnám [52].
- g) Hybridizace širokých a úzkých pásů elektronů s lokálními a itinerantními elektronovými páry [53].
- h) Zvýšení T_c díky anomální fraktální dynamice na percolační struktuře polykrystalických oxidů [54].
- i) Vzhledem k silné granularitě připravovaných vzorků je hodně rozvíjena teorie granulární supravodivosti s josephsonovskými vazbami mezi zrny nebo doménami, která je velice blízká teorii spinového skla.

Problémů je zde nemálo a řečeno slovy P. W. Andersona „v 1 kg vzorku jsou ukryty dva kilogramy anomálií“. Jde o bohatou směs supravodivosti, strukturních změn, smíšených valencí, přechodů izolátor – kov, magnetismu, fononových anomálií, mřížkových nestabilit, dvourozměrné pásové elektronové struktury, kyslíkových vakancí apod.

Vysokoteplotní supravodivost otevřela ve fyzice pevné fáze „láhev s džinem“.*) Jak roste kritická teplota T_c nových materiálů, tak jako horečka roste aktivita po celém světě v kruzích chemiků, technologů, elektroniků, metalurgů, ale i politiků. Dopad těchto objevů na celosvětový energetický systém a na mikroelektroniku je nezanedbatelný a musí být vzat v úvahu. Aplikační možnosti jsou obrovské a energetická krize není v nekonečnu. Bylo řečeno již dávno, že supravodivost znamená pro lidstvo asi tolik co vynález kola. Začíná se toto kolo dnes skutečně otáčet? Celá vědecká fronta by měla pomoci, aby se hnulo z místa. I bez nadsázky se může vliv těchto objevů dotýkat nás všech. Problémů je nemálo a toto „keramické kolo“ je zatím křehké.

Autoři se omlouvají všem těm, jejichž práce a úsilí byly v tomto přehledu opomenuty. Vina padá na naši hlavu. Jsme si vědomi i toho, že psát v této době přehled o supravodivosti je nerozum a troufalost.

Literatura

- [1] TAKÁCS, S., CESNAK, L.: *Supravodivost*. Bratislava, Alfa 1979.
- [2] BEDNORZ, J. G., MÜLLER, K. A.: *Z. Phys. B64* (1986), 189.
- [3] OGUSHI, T., OSONO, Y.: *Appl. Phys. Lett.* 48 (1986), 1167.
- [4] TAKAGI, H. et al.: *Jap. Phys. A J. Appl. Phys.* 26 (1987), 1123.
- [4] BEDNORZ, J. G., TAKASHIGE, M., MÜLLER, K. A.: *Europhys. Letters*, 3 (1987), 379.
- [6] CAVA, R. J. et al.: *Phys. Rev. Lett.* 58, (1987), 408.
- [7] CHU, C. W. et al.: *Science* 235 (1987), 567.
- [8] WU, M. K. et al.: *Phys. Rev. Lett.* 58 (1987), 908.
- [9] HOR, P. H. et al.: *Phys. Rev. Lett.* 58 (1987), 911.
- [10] viz např. DAVID, W. I. F. et al.: *Nature* 327 (1987), 310.
- [11] SCHULLER, I. K. et al.: zasláno do *Solid State Comm.*
- [12] FISK, J. et al.: zasláno do *Solid State Comm.*
- [13] OVSHINSKI, S. R. et al.: *Phys. Rev. Lett.* 58 (1987), 2579.
- [14] ODA, Y. et al.: zasláno do *Jap. J. Appl. Phys.*
- [15] *New Scientist* 4. 6. 1987.
- [16] CHEN, J. T. et al.: *Phys. Rev. Lett.* 58 (1987), 1972.

*) Někteří fyzikové otevřeli při té příležitosti i láhev s ginem (pozn. recenzenta).

- [17] LAIBOWITZ, R. B. et al.: preprint
- [18] SOMEKH, R. E. et al.: *Nature* 326 (1987), 858.
- [19] YOSHINO, M. et al.: preprint.
- [20] RŮŽIČKA, J.: *Z. Phys.* 237 (1970), 432.
- [21] viz např. Proc. of IV-th Czechosl. Symp. on Weak Supercond., Smolenice, 7—11 April 1986.
- [22] ŠEBEK, J. et al.: *Solid State Commun.* 40 (1982), 457.
- [23] SECHOVSKÝ, V., HAVELA L.: soukromá sdělení.
- [24] RŮŽIČKA, J. et al.: *Czech. J. Phys.* B37 (1987).
- [25] POLLERT, E. et al.: *Czech. J. Phys.* B37 (1987).
- [26] ŠEBEK, J. et al.: *Czech. J. Phys.* B37 (1987), 661.
- [27] NAKADA, I. et al.: zasláno do *Jap. J. Appl. Phys.*
- [28] SMRČKOVÁ, O., ŠYKOROVÁ, D.: soukromé sdělení.
- [29] POLLERT, E., KAMARÁD, J.: soukromé sdělení.
- [30] POLLERT, E., ZEMANOVÁ, D.: soukromé sdělení.
- [31] PETZELT, J.: soukromé sdělení.
- [32] DE BOER, F. R.: soukromé sdělení.
- [33] ROSA, J., VACEK, K., KOHL, M.: soukromé sdělení.
- [34] JANSON, I. K., et al.: *Fiz. Niz. Temp.* 13 (1987), 557.
- [35] VAN BENTUM, P. J. M., preprint
 PAN, S. et al.: *Phys. Rev.* B35 (1987), 7220.
 KIRK, M. D. et al.: preprint.
 EKINO, T. et al.: *Solid State Commun.* 62 (1987), 535.
 KIRTHLEY, J. R. et al.: *Phys. Rev.* B35 (1987), 7216.
 NAITO, M. et al.: *Phys. Rev.* B35 (1987), 7228.
- [36] COUGH, G. E. et al.: *Nature* 326, (1987), 855.
- [37] ESTÈVE, D. et al.: *Europhysics Lett.* 3 (1987), 1237.
- [38] KUZNÍK, J. et al.: *J. of Low Temp. Phys.* 3/4 (1987), bude publikováno.
- [39] TSAI, J. S., KUBO, Y., TABUCHI, J.: *Phys. Rev. Lett.* 58 (1987), 1979.
- [40] KUZNÍK, J.: ústní sdělení.
- [41] VERKIN, B. I. et al.: zasláno do *Fiz. Niz. Temp.*
- [42] TICHÝ, R. et al.: zasláno do *J. of Low Temp. Phys.*
- [43] DONALDSON, G. B. et al.: soukromé sdělení.
- [44] MATTHEISS, L. F., HAMANN, D. R.: zasláno do *Sol. State Commun.*
- [45] MASSIDA, S. et al.: *Phys. Lett.* (1987), v tisku.
 YU, J. et al.: *Phys. Lett.* (1987), v tisku.
 BARIŠIČ, S. et al.: *Europhys. Lett.* 3 (1987), 1231.
- [46] SCHÜTTLER, H. B., JARRELL, M., SCALAPINO, D. J.: *Phys. Rev. Lett.* 58 (1987), 1147.
 DE LEEUW, D. M. et al.: preprint.
- [47] LABBÉ, J. BOK, J.: zasláno do *Europhys. Lett.* (1987).
- [48] ALEXANDROV, A. S., RANNINGER, J., ROBASZKIEWICZ, S.: *Phys. Rev.* B33 (1986), 4526.
 HÖCK, K. H., THOMAS, H., preprint.
- [49] ANDERSON, P. W.: *Science* 235 (1987), 1196.
 BASKARAN, G., ZOU, Z., ANDERSON, P. W.: zasláno do *Sol. State Commun.*
 CYROT, M.: preprint.
- [50] LEE, D. H., IHM, J.: *Solid State Commun.*, v tisku.
- [51] ALP, E. E. et al.: *Phys. Rev.* B35 (1987), 7199.
- [52] MACHIDA, K., KATO, M.: zasláno do *Jap. J. Appl. Phys.*
- [53] MÍCNAS, R., RANNINGER, J., ROBASZKIEWICZ, S.: preprint.
- [54] FONTANA, M. P., CASSI: preprint.
- [55] DIKO et al.: zasláno do *Czech. J. Phys.*
- [56] POLÁK, M.: ústní sdělení.
- [57] BEŇAČKA, Š.: ústní sdělení.