

Új szupravezetők: kerámiák, amelyek ellenállás nélkül vezetnek

SZÁSZ ANDRÁS *

Az igény

Immár több mint öt év telt el azóta, hogy szupravezető anyagok egy új csoportja tört be a tudományos életbe, amelyeket azóta magas hőmérsékletű szupravezetőknek hívunk. Természetesen ez a betörés nem előzmény nélküli. Mégis mindenkit meglepetésként ért, hogy az új szupravezetők a kerámiák anyagcsoportjából, vagyis a szigetelő anyagok közül kerültek ki. Azóta hatalmas fejlődésnek indult ez a terület.

Példátlan méretű eszköz és kutatási-erő koncentráció zajlott le az utóbbi időben a magas hőmérsékletű szupravezetés körül. Példátlan méretű lelkesedés fogadta az újabb és újabb eredményeket, és talán szintén példátlan az, hogy rangos tudományos folyóiratokban nagyon sok olyan eredmény is napvilágot látott, amelyik kísérletileg csak részben vagy egyáltalán nem volt reprodukálható.

Ez az euforisztikus hangulat teremtett alapot egy másik világméretű szenzációnak, mely később nem volt igazolható, a szobahőmérsékletű fúzióknak. Mindkét jelenségben a hőmérsékleti határ emberközeli vagyis könnyen kezelhető vágya volt a mozgató rugó: az igen magas hőmérsékleten lezajló energiatermelő fúziós folyamatok, illetve az igen alacsony hőmérsékleteken lezajló veszteség nélküli energiaszállítás volt a cél. A „hideg” fúzió (bár sok kutatóintézet pozitív eredményt publikált róla) egyelőre csak fikció, elérhetetlen álmok maradt; de a „meleg” szupravezetés elérhető közelbe került. Minden ünneprontás nélkül azonban meg kell jegyeznünk, hogy ennek a hétköznapi életben történő felhasználása, a jelenségek széleskörű technikai alkalmazása még mindig nagyon messzinek tűnik.

Jelen közleményünkben áttekintjük a magas hőmérsékletű szupravezetés legfontosabb eredményeit és a terület jelenlegi helyzetét.

A probléma

Annak ellenére, hogy az új szupravezető anyagok felfedezése előtt úgy véltük, hogy a szupravezetés elmélete kompakt egészként ki van dolgozva, a magas hőmérsékletű szupravezetők új típusú problémákat vetettek fel. Kiderült az a meglepő tény is, hogy a Bardeen-Cooper-Schriffer által kidolgozott, brilliáns és átfogó erejű, nagyhatású elmélet (BCS elmélet) esetleg nem minden esetben alkalmazható, illetve rá kellett döbbernünk, hogy az elmélet dacára a

szupravezetés alapjelenségeit sem értettük eddig teljes egészében.

Jelenleg a magashőmérsékletű szupravezetés magyarázatában csak egyetlen dologban egyeznek az elméleti fizikusok: abban, hogy nem egyeznek az elképzeléseik a megoldás irányában sem [1]. A terület olyan figyelmet és támogatást kapott a tudományos életben, ami a rák és az AIDS gyógyításának világméretű erőfeszítéseivel vethető össze csupán, ennek ellenére a rejtély, a magashőmérsékletű szupravezetés magyarázata nem oldódott meg. Az ellentmondás és probléma ténylegesen sok, és mi kutatók egyre inkább szegyenkezhetünk a megoldás hiánya miatt.

A történet

Különböző tiszta fémek elektromos vezetőképességének alacsony hőmérsékletű vizsgálatai során a holland Heike Kamerlingh Onnes 1911-ben észrevette, hogy a higanyból készült drót ellenállása 4,2 Kelvin alatt hirtelen lecsökkent [2]. Kamerlingh Onnes hamar felismerte, hogy az anyag egy új fizikai állapotról van szó, és szisztematikus kísérletekbe kezdett. Kísérletei során az ón és az ólom új vezetési állapotát is kimutatta. Erről 1913-ban számolt be először. Kamerlingh Onnes technikailag alkalmazta a jelenséget, és észrevette azt is, hogy a szupravezető anyagú tekercsel készített elektromágnesek egy bizonyos mágneses tér (kritikus mágneses tér) elérése után elveszítik mágneses tulajdonságukat és normál vezetőkkel alakulnak át. A szupravezető anyagok tehát a rajtuk átfolyó áram mágneses terében elvesztik szupravezető képességüket, ha a tér egy kritikus értéknél nagyobb. Ez természetesen a szállítható áram mennyiségét (sűrűségét) korlátozza, és kialakít egy kisebb áramot (kritikus áram), melynél nagyobb értéket az adott anyagú vezetőkön nem lehet szupravezetési állapotban szállítani.

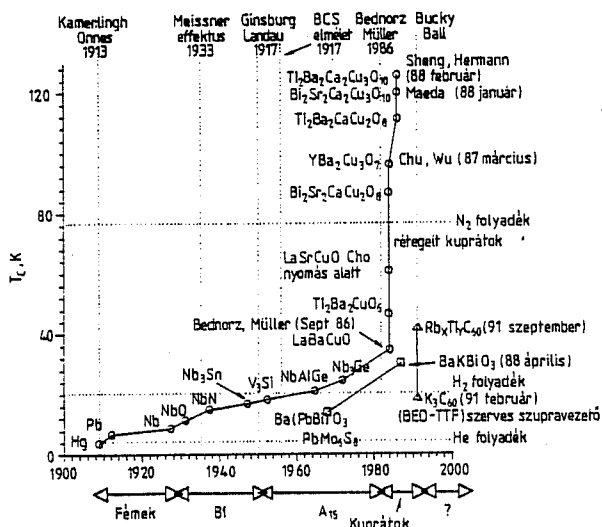
Vagyis a szupravezetés alkalmazási igényei már a felfedezéskor bekerültek az anyagtulajdonságoktól meghatározóan függő két lényeges paraméter javításának követelményeibe: a szupravezető kritikus hőmérséklet növelése, illetve a szállítható kritikus áram növelése merült fel mint igény.

Világos volt már a szupravezetésnek ebben a nagyon korai időszakában is, hogy a téma technikailag komoly alkalmazások lehetőségét hordozza magában. Ugyanakkor azt is megtudták hamar, hogy az új technika megvalósítása nem egyszerű, a szupravezető állapot fenntartása megfelelő háttértudást igényel, valamint igényli a szupravezetés folyamatának megér-

* ELTE, Atomfizikai Tanszék, Rétegfizikai Laboratórium, Budapest

tését. Ennek komolyságát mutatja, hogy amíg *Kamerlingh Onnes* és munkatársai kb. 0,1 Tesla kritikus mágneses teret tudtak elérni szupravezető mágnesekkel, addig 50 évnek kellett eltelnie, hogy a szupravezető anyagok új osztálya jöjjön létre, amelyek kritikus tere elegendően magas nagy mágneses terek eléréséhez, vagyis jelentős energiaátviteli, illetve mágneses alkalmazások kivitelezéséhez is.

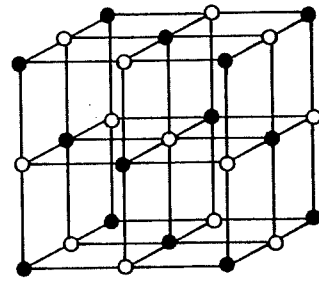
A szupravezető anyagok kutatásában lényegében az első periódus a tisztafémek vizsgálatával telt el. Ebben az időben kb. 10 K hőmérsékletig, tehát a folyékony hélium hőmérséklete fölött, de még a folyékony hidrogén alatti tartományokban érték el a szupravezetési hőmérsékletet. (A teljes fejlődési folyamatot az 1. ábrán mutatjuk be.) Ebben a periódusban úgy tűnt, hogy az anyagoknak lényegében a fémis tulajdonsága határozza meg a szupravezető állapotot, bár nem volt összefüggés a fém szupravezető hőmérséklete és a normális állapotú vezetőképessége között, sőt ugyan érdekes volt, hogy a rossz vezetők (ólom, higany) magasabb kritikus hőmérséklettel rendelkeztek, mint a jó vezetők, melyeknek sokáig ki sem tudták mutatni szupravezetési állapotukat.



1. ábra. A szupravezető anyagok és a szupravezetés történeti fejlődésének vázlatja

1933-ban a nióbbium-oxid majd különböző más oxidok és nitridek kerültek a vizsgálatok előterébe. A szupravezetési kritikus hőmérséklet 10 K fölé emelkedett. Ebben a szakaszban kitűnt, hogy az anyag strukturális tulajdonságai jelentős szerepet játszhatnak a jelenségkör kialakításában. Azt találták, hogy az ún. B1-es strukturájú (2. ábra) anyagok az optimálisak a szupravezetés szempontjából és nem feltétlenül szükséges, hogy az anyag a normál állapotban jó vezető legyen, hiszen a normál állapotban szigetelő jellegű anyagok (nitridek, karbidok) is mutattak szupravezető állapotot.

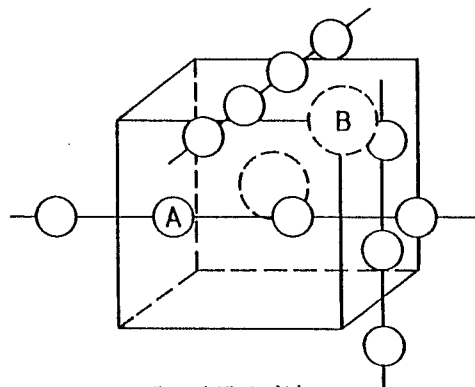
A B1-korszak kezdetén egy meghatározó elméleti felfedezés is született. 1933-ban *Meissner* és *Ochsenfeld* felfedezte, hogy a mágneses tér kizáródik a szupravezető anyagból, a szupravezető tökéletes diamágnes. A szupravezető anyag körül változó mágneses tér



2. ábra. B1 struktúra

az anyagban irányáramokat kelt, melynek következményeként a szupravezető a külső mágneses térben lebeg (*Meissner-effektus*, *Meissner-lebegés* [3]). *F. Londonnak* és *H. Londonnak* sikerült először egyenletben leírni matematikailag (1935-ben) a zérus ellenállású és *Meissner-effektust* mutató anyag tulajdonságait [4].

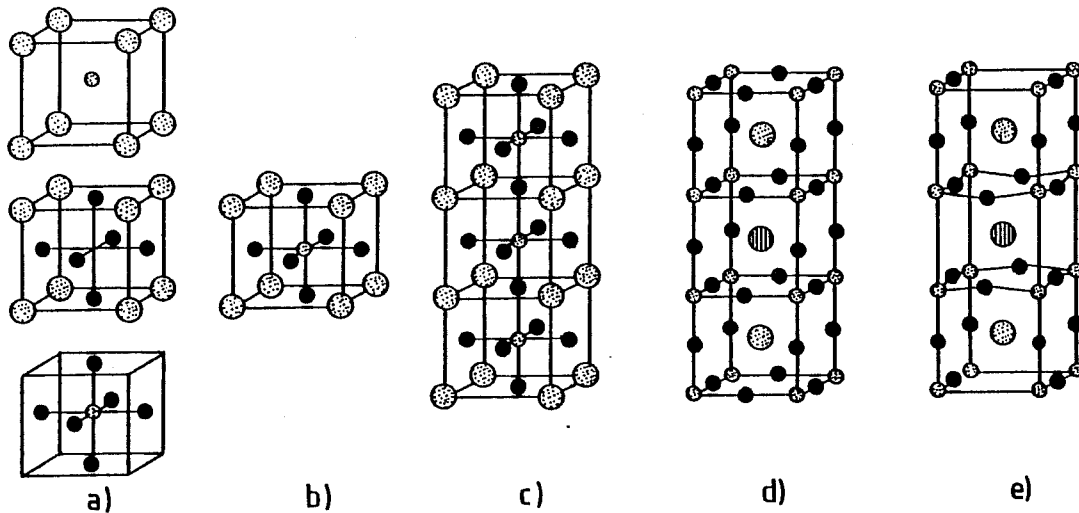
Ezek után komoly anyagtudományi lépés csak az ötvenes évek elején következett be. Egy új anyagcsoport, az A15-ös strukturájú anyagok léptek előtérbe. Magas kritikus szupravezető hőmérsékletük, jó stabilitásuk és viszonylag magas kritikus terük rendkívüli módon perspektívikussá tették ezeket az anyagokat. Az A15-ös struktúra, az ún. β -Volfram-struktúra volt az 1985-ig terjedő időszakban a magas hőmérsékletű szupravezetés kutatásának alapanyaga (3. ábra). Igen sok anyagtudományi megfontolás látott napvilágot ebben az időben, és elsősorban az A15 szerkezet egyszemélyes, láncokból álló strukturáját elemezték a szupravezetés szempontjából, mint azt a strukturális specifikumot, ami a különleges tulajdonságokat adja [5]. Sok elméleti megfontolás az alacsonyabb dimenziójú instabilitásokra helyezte a hangsúlyt [6].



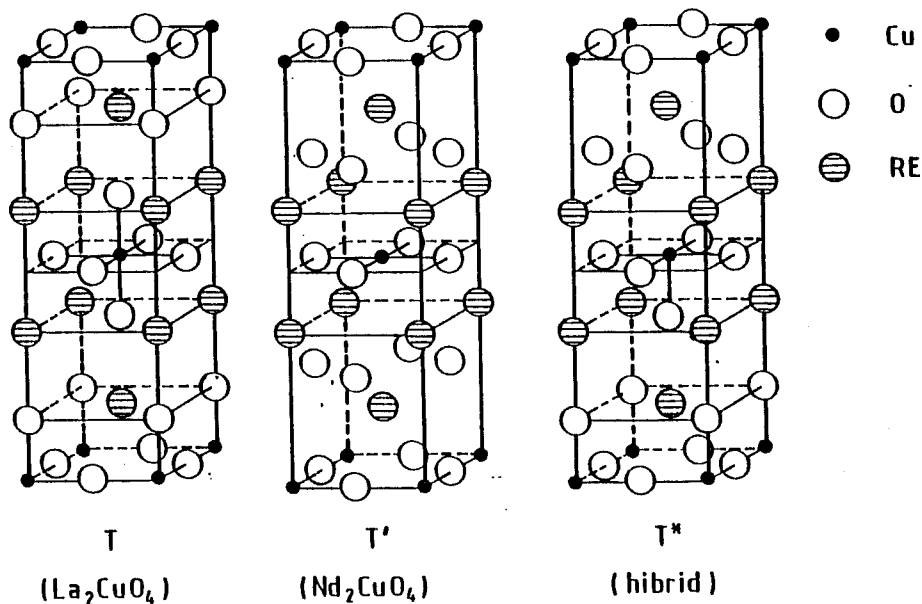
3. ábra. A15 struktúra

Ugyancsak az 50-es évek elején megszületett az első kvantummechanikai leírás is. *Ginsburg* és *Landau* kidolgozott egy modellt, amelynek alapján fenomenologikusan le lehetett írni a szupravezető anyag tulajdonságait [7].

Az elméleti magyarázatban a tényleges áttörést 1957 jelentette, amikor *Bardeen*, *Cooper* és *Schiffer* publikálta elméletét, a BCS-elméletet [8]. Az elmélet lényege, hogy az elektronok párokat alkotnak (ún. Cooper-párokat), amelyek tulajdonságai alapvetően különböznek az egyes elektronokétól. Az új tulajdonság alapja, hogy a Cooper-párok a Bose-Einstein-



4. ábra. Az $YBa_2Cu_3O_7$ kerámia struktúrájának kialakulási mechanizmusa [62]



5. ábra. T, T' és T* fázisok, a magashőmérsékletű szupravezető kerámiák alaptípusai [32]

statisztika alapján képesek egyetlen kvantummechanikai állapotban (alapállapot) kondenzálódni. Minden Cooper-pár alapállapotú energiát vehet föl egyszerre, ami maga a szupravezető állapot. A szupravezetést ennek alapján gyakran makroszkópikus kvantumjelenségnek is hívják.

A BCS-elméletet két alapvető kísérleti tény támasztotta alá: az egyik a kritikus hőmérséklet izotóptömegtől való függése [9], ami pontosan megfelelt a BCS-elmélet jelzett és megkövetelt összefüggésének; a másik pedig a szupravezetés jelenségében megnyilvánuló, kísérletileg kimutatott energia-gap, amit a BCS-elmélet egyértelműen magyarázni tudott [10].

A hatvanas években komoly kísérletek kezdődtek a kritikus hőmérséklet növelésére, ugyanakkor nem látzott reális lehetőség arra, hogy jelentősen előrelépjenek. *Bendt Matthias*, a szupravezető anyagok technológiájának akkori vezető tudósa a következőket mon-

dotta 1971-ben: „Annak ellenére, hogy a szobahőmérsékletű szupravezetés mindig csak elérhetetlen álom marad, a 20–30 K-es szupravezetés reális lehetőség, és ez egy technológiai forradalmat fog elindítani.” [11].

A 70-es évek elejére a nióbbium–germánium rendszerrel elérték a 21 K-t és a kritikus tér 0,4 T volt [12].

Közben a 70-es évek elejétől új rendszerek kifejlesztése is napirenden volt, elsősorban az ún. szerves szupravezetők voltak nagyon ígéretesek. 1980-ban *Jerome* és munkatársai mutatták be az első szerves szupravezetőt, amelynek kritikus hőmérséklete 1 K körüli volt [13].

Már az 1950-es évek elején több szakember jelezte, hogy szerves vegyületekben magas hőmérsékletű szupravezetést vár [14], amelyet elsősorban biokémiai reakciókban véltek felfedezni [15]. A mechanizmus alapján az elméletileg elképzelhető legmaga-

sabb kritikus hőmérsékletet 2000 K körülinek tartották [15].

1971–72-ben alapvetően új szupravezető anyagoknak (új struktúrák) tartották az ún. Chevrel-fázisokat [16], amelyek legmagasabb hőmérsékletű tagja a PbMo_6S_8 15 K-es hőmérséklettel és 80 Tesla kritikus térrel rendelkezett. A késő 70-es években felfedezték az ún. nehéz-fermion szupravezetőket, CeCu_2Si_2 , 0,5 K kritikus hőmérséklettel [17], illetve új oxidok felfedezésére is sor került, melyek kritikus hőmérséklete magas, 13 K-t is elérő volt. Ilyen a lítium-titanát és a bárium-ólom-bizmut-oxid [18, 19], melyek már az új, magas hőmérsékletű szupravezető kerámiák előfutárai.

1986-ig, az új szupravezető-robbanást közvetlen megelőzően a legmagasabb szupravezető-hőmérséklet 23,3 K volt, amelyet a Nb_3Ge A15-ös rendszerrel érték el [20].

Új anyagok

Nagyon ígéretes osztályát nyitotta meg már 1975-ben *Magneli* és *Hack*, az úgynevezett volfrámbronzoknak: Na_xWO_3 [21], amelyek közül a hexagonális volfrámbronzok, A_xWO_3 (A = rubídium vagy cézium) [22, 23] elérték a 6,7 K szupravezető hőmérsékletet is.

1. táblázat

A magas hőmérsékletű oxidkerámia szupravezetők jellemző csoportjai

Vegyület	T_c , K
$\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$	30
$(\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x)\text{CuO}_4$	40
$(\text{Nd}, \text{Ce}, \text{Sr})_2\text{CuO}_4$	28
$(\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x)\text{CuO}_4$	24
$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$	90
$\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$	80
$\text{Y}_2\text{BaCu}_7\text{O}_{14}$	40
$\text{Pd}_2\text{Sr}_2\text{NdCu}_3\text{O}_8$	70
$\text{TlBa}_2\text{CaCu}_2\text{O}_7$	103
$\text{TlBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_2\text{O}_9$	120
$\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CuO}_6$	90
$\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$	112
$\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$	125

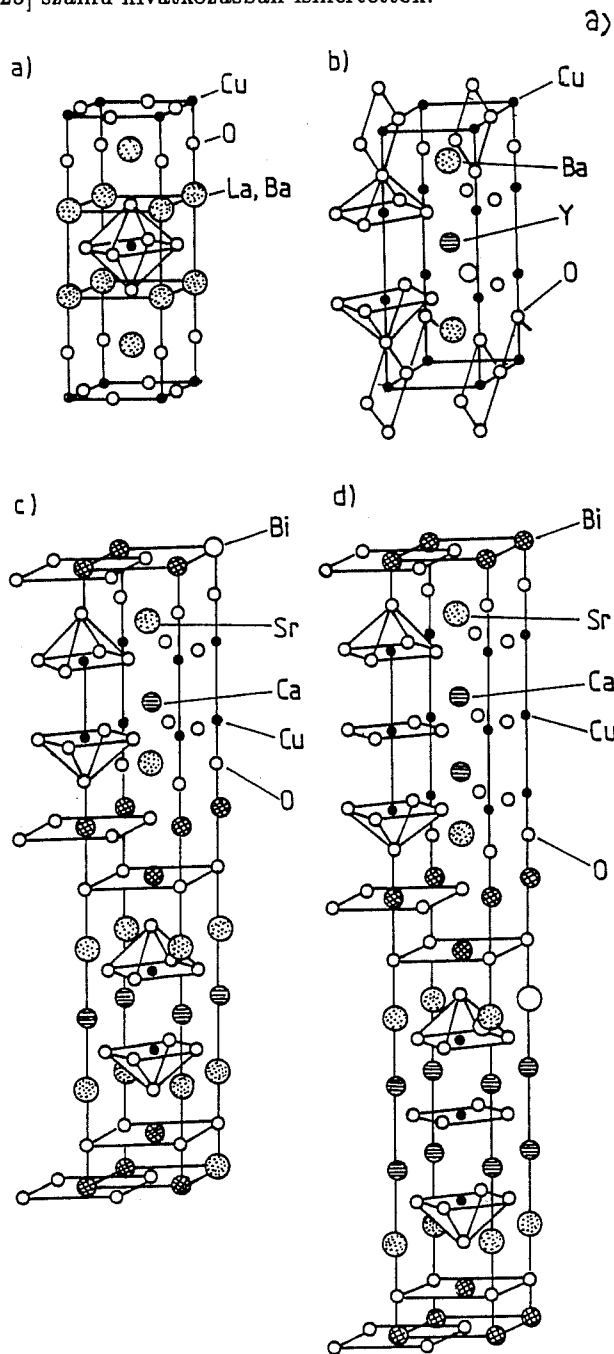
Az első perovszkrite struktúrájú szupravezetőt *Schlecht* fedezte föl 1975-ben ($\text{BaPB}_{1-x}\text{Bi}_x$) O_3 [24].

Lényegében 1986-ig az 5 K fölötti kritikus hőmérséklettel rendelkező oxidok a következő négy kategóriába sorolhatók:

- Kőbös struktúrájú spinel szerkezet, tipikusan LiTi_2O_4 , kritikus hőmérséklet 13 K;
- tetragonális szerkezet, tipikusan $\text{Ba}(\text{Pb}_{1-x}\text{Bi}_x)\text{O}_3$, kritikus hőmérséklet 12 K;
- kőbös szerkezet, tipikusan $\text{Fe}_3\text{B}_3\text{C}$ struktúra, kritikus hőmérséklet 12 K;

– hexagonális szerkezet, tipikusan A_xWO_3 bronz struktúra, kritikus hőmérséklete 6 K, mikor $\text{A} = \text{Rb}$.

Ezeknek az oxidoknak a történeti összefoglalását a [25] számú hivatkozásban ismertették.

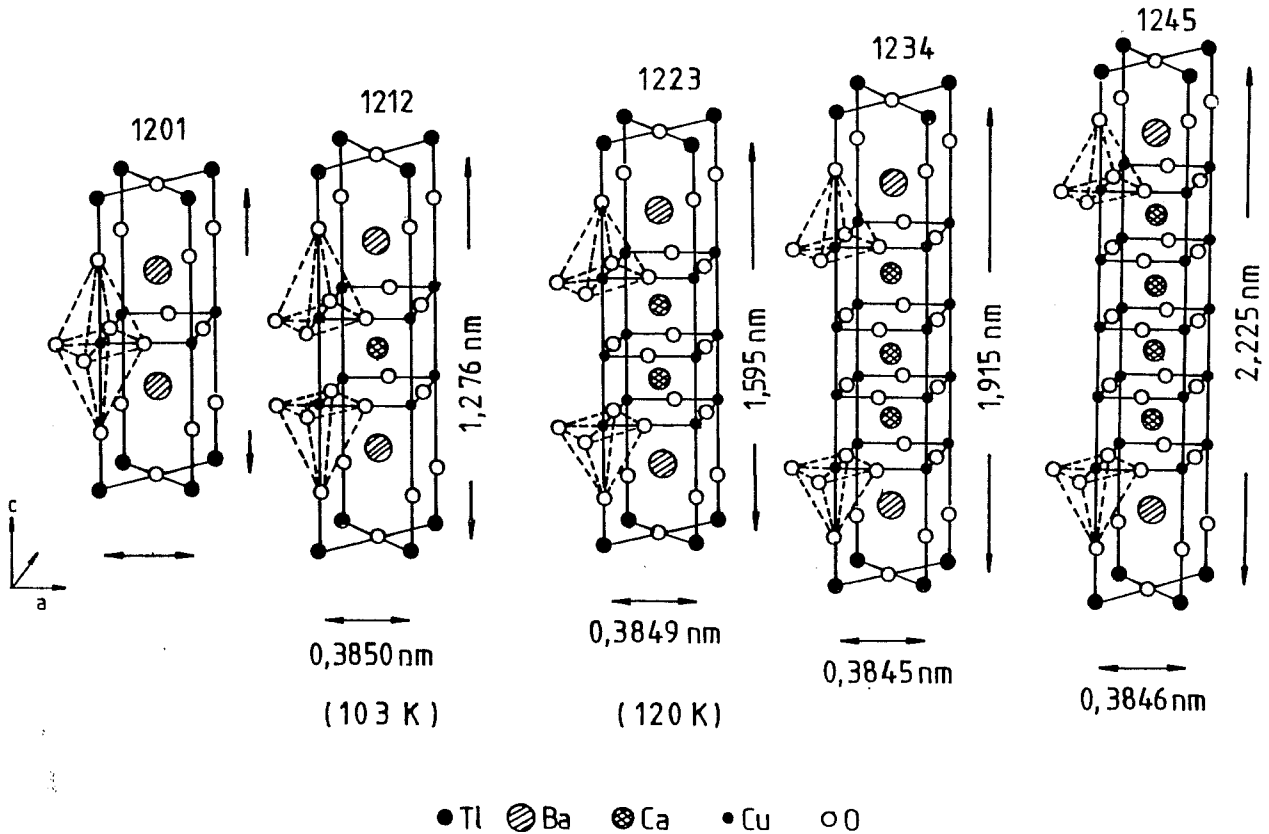


6/a. ábra. Tipikus szupravezető oxidkerámiák [62, 63]

Az igazi áttörést azonban 1986 jelentette, amikor *Bednorz* és *Müller* megjelentette publikációját a lantan-bárium-réz-oxid rendszerről, melynek kritikus hőmérséklete 30 K (!) volt [26]. Ez már igazán magas hőmérséklet volt ahhoz képest, amit eddig elképzelni lehetett.

És ez még csak a kezdet! Hamar kidolgozták a mai napig is egyik legkutatottabb és legszélesebb körben alkalmazott rendszert az $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ -t (YBCO, T_c

b)



6/b. ábra. Tipikus szupravezető oxidkerámiák [62, 69]

= 93 K [27]), illetve a hasonló $\text{La}_1(\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x)\text{Cu}_3\text{O}_7$ anyagot ($T_c = 80$ K [28]). Rendkívül gyorsan és határozottan nőtt a kritikus hőmérséklet, és mára már elérte a 127 K-t [29], ahol jelenleg is tartunk. Ez a vegyület a $\text{Ta}_{1,7}\text{Ba}_2\text{Ca}_{2,3}\text{Cu}_3\text{O}_x$ összetételű réz-oxid. (Időközben többször felmerült magasabb kritikus hőmérsékletű anyag létezése is, de ezeket széles körben reprodukálni nem tudták eddig.)

Kifejlődött a perovszkrite szupravezető szerkezetek egy hatalmas csoportja, amelyben jelenleg ternér, quaternér és magasabb számú alkotókból álló vegyületek és ötvözetek szerepelnek [30] (1. táblázat). A legelterjedtebb $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ anyag egyszerűsített strukturális kialakulását a 4. ábra mutatja. A legtipikusabb ternér rendszerek három különböző fázisa az ún. T, T' és T* fázisok (lásd az 5. ábrát) [31, 32]. Ezek a perovszkrite struktúrák lényegében réteges szerkezetek [31]. A tipikus La-Ba-Cu-O, Y-Ba-Cu-O, Bi-Sr-Ca-Cu-O és Tl-Ba-Ca-Cu-O szerkezeteket a 6. ábrán mutatjuk be, ahol az a) ábrán a $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ (30 K); az $\text{YBa}_2\text{Cu}_8\text{O}_7$ (93 K) és a $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{m-1}\text{Cu}_m\text{O}_{2m+4}$ ($m=2-3$), (80–110 K), a b) ábrán a $\text{TlBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+3}$ ($n=1-5$), (103–120 K) szerkezeteket szemléltetjük.

Először úgy tűnt, hogy a réz oxidjai mutatják csupán ezt a különleges magas hőmérsékletű szupravezetést. Azonban az új anyagok iránti kutatás nem állt meg, és kiderült, hogy nem a réz-oxidok korszakát jelenti csupán a magas hőmérsékletű szupravezetés jelenlegi periódusa. 1991-ben egy egészen különleges szupravezető anyagról számoltak be [33]; amely egy

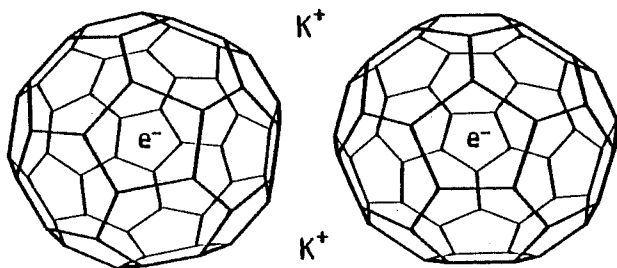
60 szénatomot tartalmazó labdaszerű klaszter (C_{60}) káliummal történő ötvözéséből jött létre és 18 K volt a kritikus hőmérséklete. Ez az új struktúra nem tartalmaz sem rétegeket, sem változó valenciájú elemet, sőt oxigént sem [34] (7. ábra). Ez egy teljesen új anyagcsoport fejlesztését indította el, és ma már ez az ún. bucky-ball rendszer 42 K-es kritikus hőmérsékletnél tart [35].

A bucky-ball szupravezetés felfedezése megint izgalmomba hozta a tudományos világot. Nemcsak az kellett szokatlan érdeklődést, hogy egy különleges tulajdonságú szupravezetőt figyeltek meg, hanem azért is lelkesedtek a kutatók, mert egy olyan szénvegyület szupravezetéséről van szó, amelyik leginkább a benzolgyűrűhöz hasonlít, de háromdimenziós. Ez a zárt és stabil egység egy új szerkesztés, a reális háromdimenziós gömbökkel dolgozó szénvegyületek kémiajának is alapja lehet egyben.

Bednorz és Müller publikációja után úgy véltük, hogy a B1-es és az A15-ös korszak után a réz-oxidok korszaka jött el, de a bucky-ball rendszerek azt mutatják, hogy nem az oxidok, hanem valami egészen más, új anyagrendszer tárult fel előttünk. A bucky-ball rendszerek, amelyek nem csak a szupravezetésben, de a szerves kémiában is forradalmasították a gondolkodás irányát valószínűleg nem az utolsó olyan anyagosztály, amely ilyen meglepő tulajdonságokkal rendelkezik. Az 1986-tal, Bednorz és Müller publikációjával elindult újabb forradalom a magas hőmérsékletű szupravezetésben úgy tűnik, széles, nagy területet nyitott meg az új anyagok irányában.

1 H																	2 He				
3 Li 8,6	4 Be 4,0	Ellenállás 20°C-on, $\mu\Omega\text{cm}$														5 B $1,8 \times 10^{12}$	6 C $1,4 \times 10^3$	7 N	8 O	9 F	10 Ne
11 Na 4,2	12 Mg 4,5	Tömbi szupravezető kritikus hőmérséklet														13 Al 2,7 1,19	14 Si 10,0 7,10	15 P $1,0 \times 10^{17}$	16 S $2,0 \times 10^{23}$	17 Cl	18 Ar
19 K 62	20 Ca 39	21 Sc 61,0	22 Ti 42,0 0,39	23 V 25,4 5,15	24 Cr 12,9	25 Mn $1,9 \times 10^2$	26 Fe 9,7	27 Co 6,2	28 Ni 6,8	29 Cu 1,7	30 Zn 59 0,86	31 Ga 17,4 1,09	32 Ge $4,6 \times 10^7$ 5,00	33 As 33,4	34 Se 12,1 6,80	35 Br	36 Kr				
37 Rb 12,5	38 Sr 23,0	39 Y 57,0	40 Zr 40,0 0,55	41 Nb 12,5 9,17	42 Mo 5,3 0,92	43 Tc	44 Ru 7,6 0,49	45 Rh 4,5	46 Pd 10,8	47 Ag 1,6	48 Cd 6,8 0,55	49 In 8,4 3,40	50 Sn 11,0 3,72	51 Sb 39,0	52 Te $4,4 \times 10^5$ 3,30	53 I $1,3 \times 10^6$	54 Xe				
55 Cs 200	56 Ba	57 La 57 5,50	72 Hf 35,1 0,16	73 Ta 12,5 4,42	74 W 5,7 0,01	75 Re 19,3 1,70	76 Os 9,5 0,66	77 Ir 5,3 0,14	78 Pt 10,6	79 Au 2,4	80 Hg 98,1 4,00	81 Tl 8,1 2,37	82 Pb 20,6 7,23	83 Bi $1,1 \times 10^2$ 3,90	84 Po	85 At	86 Rn				
87 Fr	88 Ra	89 Ac																			
			58 Ce 75,0 1,70	59 Pr 68,0	60 Nd 64,0	61 Pm	62 Sm 88,0	63 Eu 90,0	64 Gd $1,4 \times 10^2$	65 Tb	66 Dy 57,0	67 Ho 87,0	68 Er $1,1 \times 10^2$	69 Tm 79,0	70 Yb 29,0	71 Lu 79,0					
			90 Th 13,0 1,37	91 Pa 1,40	92 U 30,0 1,00	93 Np	94 Pu $1,4 \times 10^2$	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lw					

8. ábra. Az elemek szupravezető hőmérséklete a periódusos rendszerben [61]



7. ábra. A K_3C_{60} bucky-ball (fullerene) szupravezető szerkezete [94]

Az elmélet

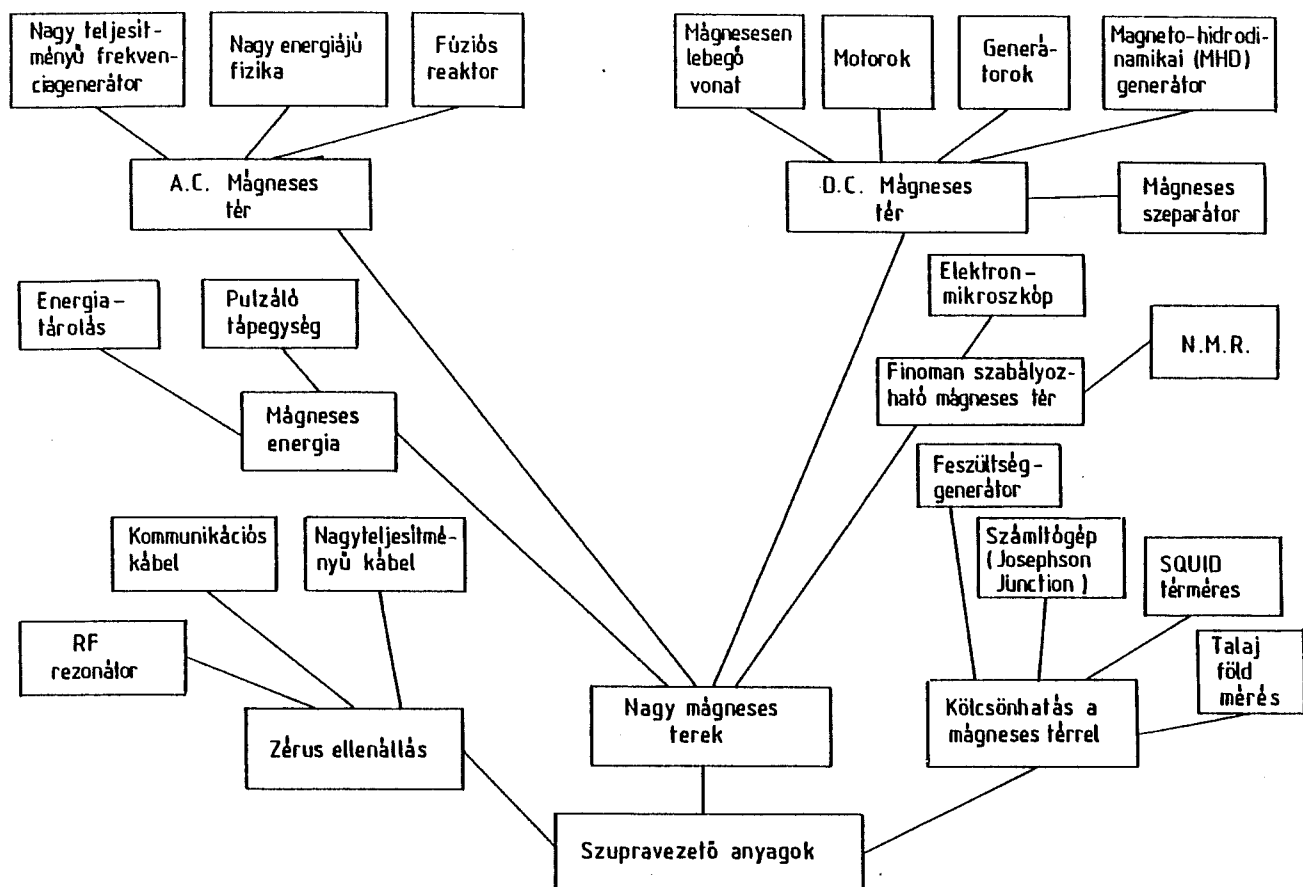
A kémiai elemek jelentős része elemi állapotban és normál körülmények között szupravezető (8. ábra). Az elemek között a legmagasabb szupravezető hőmérséklete normálállapotban a nióbiumnak van (9 K).

Ha nincs a kezünkben előállítási módszer és elmélet a magashőmérsékletű szupravezetésről, akkor az anyagok próbálgatásával, experimentális ráérzéssel érhetünk el eredményt. Lényegében így született az eddigi legbehatóbban vizsgált oxid, a $Y_1B_2Cu_3O_{7-\delta}$ ($0 \leq \delta \leq 0,5$) is. Azonban, ha az oxid-vegyületeket nézzük, a próbálgatás már nehezen elvégezhető. Jelenleg kb. 24 000 szerves vegyületet ismerünk, amelyből kb. 16 000 binér vagy pszeudobinér, és 8 000 ternér vagy pszeudoternér rendszer [36]. Ha ehhez még az ismert szerves vegyületeket is hozzávesszük, a szupravezetés szempontjából végigpróbálható vegyületek száma beláthatatlanul nagy.

Az új szupravezető anyagoknak ez a sokszínűség és változatosság maga után vontja természetesen az elméleti magyarázat igényét is. A BCS-elmélet csodálatos konstrukciójával az anyag olyan alapállapotát határozta meg, amelyben a szupravezetés értelmezhető volt. Sajnos az elmélet briliáns és lényegében egyszerű egysége határozottan háttérbe szorította a valamikor meglévő anyagtudományi gondolkodásmódot, mely az alapjelenség magyarázatán túlmenően az anyag kiválasztására koncentrált.

Az új szupravezetésnek még nincs kialakult elmélete, de sokan dolgoznak azon, hogy egységes elmélet és magyarázat születessen ezekre az igazán izgalmas, technikai szempontból is felhasználható eredményekre.

A szupravezetők tulajdonságának magyarázatában 1956-tól (a BCS-elmélet megismerésétől) az anyagra vonatkozó speciális megfontolások nem játszottak meghatározó szerepet. Ez volt az oka annak, hogy az új anyagok felfedezésével az elméleti fizikusokat váratlanul érte az új szupravezető tulajdonságok megfigyelése. A BCS-elmélet nem tudta megjósolni, hogy konkrétan milyen anyag, milyen vegyület az, amelyben a legmagasabb T_c érhető el; a jósolatoknak csak a jelenség létezésére vonatkozó általános elméleti ereje volt. A magas hőmérsékletű szupravezető anyagok megjelenésével a BCS-elmélet használhatósága a nem fémek normál állapot, a fonon-spektrumok nehéz kezelhetősége és általában az eddig megszokott egyértelmű kísérleti adatok ellentmondásai miatt jelentősen megcsappant. A BCS-elmélet elfogadása az új



9. ábra. A szupravezetés alkalmazásainak áttekintése

szupravezetőkre ma már messze nem általános, egy kompakt álommal ismét szegényebbek lettünk.

Az új jelenség leírására rendkívül sok elméleti magyarázat született. Talán az első ezek közül *P. W. Anderson* rezonáló vegyérték-kötés elmélete (RVB) [37], amely az anyagnak új, egzotikus állapotát tette fel. Ezen az elméleti alapon indultak el sokan a mágneses tulajdonságú modellek felé, és írták le az új szupravezető tulajdonságokat az ún. Hubbard-modell alkalmazásával [38]. Más megközelítéssel dolgozott *Schiffer*, a BCS-elmélet egyik megalkotója és munkatársa, akik kidolgozták a spin-csomag modellt [39]. Kialakultak plazmon-hatáson alapuló elméletek [40], valamint az exciton-mechanizmuson alapuló elméletek is [41]. Gyengén csatolt s-állapotú Cooper-elektron- vagy lyukpárok által létrehozott szupravezetést vagyis lényegében a BCS-elmélet alapján működő modellt dolgozott ki *Little* a legfontosabbnak vélt kísérleti adatok alapján [42]. Ugyancsak érdekes elméleti rendszert alkot azoknak a tábora, akik az úgynevezett „lone-pair”, vagyis magányos pár elektronkötés alapján magyarázzák a magas hőmérsékletű szupravezetést [43]. (Ennek a történeti gyökerei még a negyvenes évekre nyúlnak vissza [44]).

Több elmélet az anyag instabil, metastabil állapotából indul ki. Ilyen az úgynevezett nagy-polaronok elmélete a szakirodalomban [45]. Külön nagy fejezetet alkot az elméletek terén az úgynevezett hibahely erősítésű párképzés [46]. Ugyancsak kialakult egy, a

metastabil, instabil tulajdonságokon alapuló frusztrációs elmélet is [47, 48].

Az elméletek áttekintése alapján egyáltalán nem lehet arról beszélni, hogy ezek akármilyen fokon egységesednének. Jelenleg nincs kielégítően, mindenki által elfogadott elmélet a jelenség magyarázatára.

Az már önmagában is elengedően bosszantó, hogy egy általunk komplettnek vélt alapelvetek takaró elméletet nem tudunk egyértelműen alkalmazni az új jelenségekre, hát még akkor milyen komoly problémáink vannak, amikor kiderül, hogy az új jelenségek nagyon egyértelmű gazdasági haszonhoz kötődhetnek. Olyan felhasználások jelennek meg, amelyek új technikai és technológiai jelenségeket takarnak.

Alkalmazások

A szupravezetés alkalmazásai igen széleskörűek (9. ábra és 2. táblázat) [49]. Lássunk néhány eredményt.

Kezdetben a kritikus tér értéke rendkívül alacsony volt, és a kritikus áramsűrűség értéke nem érte el az 1000 A/m^2 -t, így ezek az anyagok nagy áramok szállítására alkalmatlanok voltak. Mára már kereskedelmi forgalomban kapható kábelek, pl. a Sumimoto ezüsterősítésű texturált $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ kábele zérus értékeknél eléri, folyékony nitrogén hőmérsékletén a 10^8 A/m^2 -t is, de meghaladja a 10^7 A/m^2 -t 1 Tesla térerősség mellett is. A Fukivara bizmut alapú oxidkerámiájának szupravezető kritikus árama még

A szupravezetés jelenségének és anyagainak néhány jellemző alkalmazása

<p><i>Szupravezető mágnesek</i> MHD (magnetohidrodinamikai mágnesek) NMR (felmérés, tanulmány csupán) Szupravezető hibridmágnesek kifejlesztése nagyon nagy terekre</p> <p><i>Szupravezető és kriogén (mélyhűtési) anyagok</i> Szupravezető anyagok mágnesek számára Szupravezető anyagok szenzorok és eszközök számára Termikus és elektromos szigetelőanyagok és kriogén folyadékok</p> <p><i>Kriogén elemek, generátorok és speciális kriosztátok</i> Kriogenerátorok Speciális kriosztátok tervezése és kifejlesztése Fizikai paraméterek mérése alacsony hőmérsékleten, kriogén és szupravezető állapot kontrollálása</p> <p><i>Szupravezető készülékek a biomágnesesség területén</i> Mágneses multiérzékelők fejlesztése és kivitelezése a környezeti mágneses zajok kizárásának optimalizálása Az elektronikus detektálás optimalizálása, a jelek analóg szűrésének és az adatszerzés és jelfeldolgozás fejlesztése és kivitelezése</p> <p><i>Szupravezető eszközök</i> Mikrohullámú eszközök D. C. SQUIDS (Superconducting Quantum Interference Devices) és SQUID rendszerek Kriogén mérés technológia Sugárzásdetektorok Anyagok és eljárások szupravezető eszközök gyártására</p>
--

23 T mágneses térerősség mellett is 10^4 A/m². Hasonló eredményt ért el Németországban a Vacuumschmelze és Nagy-Britanniában is produkáltak hasonlókat. Természetesen további eredmények is várhatók. A Bi₂Sr₂Ca₁Cu₂O₈ szalagokon folyékony hélium hőmérsékletén elérték a konvencionális szupravezető kritikus áramot nagy mágneses terekben is. Jelenleg is intenzíven dolgoznak nagy terű, szupravezető mágneseken az új szupravezető anyagokból. A cél, hogy 23 és 30 Tesla közötti vagy afölötti szupravezető mágneset lehessen előállítani, ami rendkívül jelentős lenne nagyon sok alapvető fizikai kutatás és más területek szempontjából is. 77 K-en az Y₁Ba₂Cu₃O₇-as ötvözetrel is elérték ma már a 10^8 A/m²-t a japán Eastek központban.

A kidolgozott mágneses technika, a Meissner-lebegést kihasználva alapvetően súrlódásmentes mágneses felfüggesztés céljait szolgálja. Ma már Japánban vannak olyan sztatikus mágneses térben lebegő konvektor-szalagok, amelyek mágneseken futnak végig és akár egy embert is elbírnak lebegve.

Ez a fejlődés hatalmas gazdasági haszonnal kecsegtet, mert jelenleg is igen sok pénzt fektetnek be évente az A15-ös anyagokba, hiszen a nagymágneses kutatások, illetve a nagymágnesek alkalmazásával elért

eredmények több milliárd dollár évi haszonnal kecsegtetnek. A különböző szupravezető elektronikai felhasználásait a 3. táblázatban foglaltuk össze, míg az elektronikai vékonyrétegek jelenlegi helyzetét (csak Y₁Ba₂Cu₃O₇-ra) a 4. táblázat tartalmazza.

Az új magas hőmérsékletű szupravezető anyagok alkalmazásának legsikeresebb területe a mikrohullámú eszközök területe, ahol a folyékony nitrogén hőmérsékletén a szupravezető anyagok 100 GHz közelében már többet tudnak mint a rézvezetékek. Például mikrohullámú antennát készítettek a Birmingham-i egyetemen és nagyon széles passzív mikrohullámú alkalmazásokat beleértve a magas Q-értékű szűrőket és késleltető vonalakat készítettek, amelyeket a radar- és más fejlett kommunikációs rendszerekben használnak jelenleg is. 1992 végére az új szupravezetőkből készült passzív mikrohullámú rendszerek már felkerülnek az úrbe is különböző laboratóriumi mérésekre, és 1994-re tervezik, hogy komplett mikrohullámú integrált rendszerek kerüljenek kutatási felhasználásra magas hőmérsékletű szupravezetőkből.

Az elektronikában igényelt kritikus áramsűrűségeket, amelyek CMOS komputerekben, chipben pl. 5×10^6 A/cm², Josephson-logikában 5×10^4 A/cm² és

fluxustranzformátorban 2×10^4 A/cm², sok helyen már elérték.

3. táblázat

Szupravezetők elektronikai alkalmazásainak összefoglalása

Általános eszközök/funkciók	
Passzív elemek	Aktív elemek
<ul style="list-style-type: none"> • antenna • elektromágneses árnyékolás • rezonátor/szűrő • átviteli/késleltető vonal 	<ul style="list-style-type: none"> • Josephson átmenet – mikrohidak (S-S'-S) – gyenge kölcsönhatású (proximity) eszközök (S-N-S) – alagút eszközök
ahol S, S' – szupravezető, N – normál fém	
Funkcionális áramkörök tipikus aktív és passzív elemei	
Analog áramkörök	Digitális áramkörök
<ul style="list-style-type: none"> • converter/correlator • mágneses tér detektor (SQUID) • keverő • parametrikus erősítő • fáziseltoló** • sugárzás detektor 	<ul style="list-style-type: none"> • A/D és D/A átalakító • összeadó • logikai kapu • memória rekesz • multiplier • léptető regiszter • kapcsoló
** tanulmányozás alatt, nincs hír sikeres prototípusról	
Alkalmazási példák	
(c = elképzelés, p = működő prototípus(ok), m = kereskedelmi forgalom)	
<ul style="list-style-type: none"> • biomágneses/orvosi vizsgálatok – mágneses encefalográf – mágneses kardiográf • számítógép – ultragyors, szuperszámítógép • gigabit-es kommunikáció • képkötő rendszer (infravörös, mm-es) • műszerek: – magnetométer (SQUID alapú) – oszcilloszkóp/reflektométer • mágneses anomália detektáló • mikroprocesszor/ultragyors • radarfogó • feszültségHITELESÍTŐ 	(p/m) (p) (c) (c) (c) (m) (m) (p) (p) (c) (p/m)

A szupravezető passzív elemeknek két nagy előnye lehet. Az egyik: jelentősen kisebb a veszteségük a rádiófrekvenciás tartományban (RF-veszteség): a másik: a fázisbesség független a frekvenciaátvitel-

től, amely lehetővé teszi a majdnem diszperziómentes RF-átvitelt. Az alacsony felületi RF-ellenállás miatt nagyon jó minőségű RF-rezonátorok készíthetők. Már is jelentősen magasabb ún. jósági tényezőket (Q -értékeket) értek el ilyen rezonátorokkal, mint a hagyományos réz bevonatokkal. Elméletileg a Q határát jelenleg 10^4 nagyságrendűre várják [50]. Például a lantan-gallium-oxidra felvitt YBaCuO film 1 GHz-en 77 K-en $Q = 5000$ -t adott, ami tízszer jobb érték, mint a rézen egész alacsony tereknél 0,1 Gauss alatt [51]. H növekedésével Q lineárisan csökken a 6,6 és 19 GHz között 40 K-en a cirkon-oxidra felvitt YBCO-123 40%-kal jobb Q -t adott, mint az ekvivalens, mai technikai megoldásokban kiterjedten alkalmazott tiszta arany rezonátor [52]. Az átviteli vonalaknál 1 THz szélességű impulzusok átvitelénél, az YBCO vonal kisebb veszteségű volt, mint az ekvivalens aranyvonal egészen 50 K-ig [53].

Az árnyékoló hatást is kipróbálták ilyen magas hőmérsékletű szupravezető rétegekkel. YBCO rétegekkel az árnyékoló hatás jelenleg öt-tízszere a legjobb nem szupravezető alkalmazásoknak, de sajnos a réteg idővel romlik. Mint infravörös detektor is széleskörben használhatók a szupravezetők, amelyet már demonstráltak is [54]. Ezek detektálási érzékenysége lényegében már az elméleti határ közelében van. Az egyetlen probléma a rendkívül lassú és nemlineáris válasz. A szupravezető kvantum-interferencia eszközök, SQUID-ok a legérzékenyebb mágneses tér-detektorok, amelyeket egyáltalán ismerünk. Jelenleg RF SQUID-ot gyártanak Bi-Sr-Ca-Cu-O anyagból, és DC-SQUID-ot Tl-Bi-Ca-Cu-O anyagból [55, 56] mindkettőt 4,2 K hőmérsékleten történő használatra. Újabb anyagok szerint Y-Ba-Cu-O filmmel axiális alacsony terekben az árnyékolási faktor eléri az 500-at [57].

Miniaturizált 2,4 GHz-es keskeny sávú antenna 72 K-en elérte az azonos hőmérsékleten alkalmazott réz-antenna jóságának négyszeresét [58].

A fenti alkalmazások jelentős része már kereskedelmi forgalomban is kapható.

A jövő

Alapvetően folyamatos és gyors fejlődést várunk a magas hőmérsékletű szupravezetők területétől. Ami leginkább hiányzik, az az egységes elmélet megléte. Maga a magas hőmérsékletű szupravezetés megjelenése már sok tradicionális gátat tört szét a fizikusok, vegyészek és anyagtudományokkal foglalkozó tudósok, valamint az alkalmazásokkal foglalkozó mérnökök és fejlesztők között. A szupravezetéssel kapcsolatos fejlesztési munka ténylegesen interdiszciplináris, az egész világon az anyagtudományi szakemberek egy új generációját fejleszti ki.

Amennyiben sikerül megértenünk az új anyagok tulajdonságai alapján adódó szupravezetési mechanizmust, tudatosabban tudunk felkészülni a jövő anyagának fejlesztésére, és még alapvetőbb eredményeket tudunk elérni, talán még olyan területeken is, amelyeket jelenleg nem is látunk előre.

Az YBaCuO vékonyrétegek elektronikai felhasználási paramétereit [60]

Film-növesztés	PVD*		Sputtering**	
d, nm	10	200+100	10	200+100
T _c (R=0), K	82	92	88	>90
J _c (77 K), A/cm ²	>10 ²	8×10 ⁶	8×10 ⁶	4–5×10 ⁶
R _s (77 K), Ohm		>7×10 ⁻³		>7×10 ⁻³
f, GHz		86		86
f (R _s =αR _{sCu}), GHz				
α=0,1		73		73
α=0,01		13		13
S _Φ (77 K), Φ ₀ ² Hz ⁻¹		8×10 ⁻¹⁰		–
f, Hz		1		
Referenciák	[18, 19, 20]		[12, 15, 21]	
Epi-Szubsztrátok	SrTiO ₃	MgO	ZrO ₂ (YSZ)	LaAlO ₃
Orientáció a C ₁ síkra	(001)	(001)	(001)	(001)
ε'	1900	9,6	25	24,5–26
tan δ:				
77–80 K	6×10 ⁻²	6×10 ⁻⁵	7,5×10 ⁻³	8,3×10 ⁻⁵
4,2 K	–	1×10 ⁻⁶	2,6×10 ⁻⁴	5×10 ⁻⁶
f, GHz	10–1000	10–1000	10–1000	10–1000
Referenciák	[22]	[22] [23]	[22]	[23]

*Physical Vapor Deposition (fizikai vákuum gőzölés)

**Porlasztásos leválasztás

A magas hőmérsékletű szupravezetők hatalmas kutatási területe új kihívást jelent a fizika, a kémia és általában a természettudományok és az alkalmazott tudományok terén egyaránt. Ezek az új kihívások valószínűleg egy új tudomány kialakítására, egy integrális, interdiszciplináris és erősen anyagra koncentrált határfelületi tudományág kialakulását teremtik meg a jövőben. Az alkalmazások területén elvárható, hogy további fejlesztéseket végezzenek. Olyan alkalmazásokat is találunk majd, amelyek konvencionális anyagokkal nem valósíthatunk meg, így elsősorban az elektronika, az energia-tárolás és -továbbítás, valamint a különböző nagy érzékenységtű szenzorok területén.

IRODALOM

- [1] Anderson, P. W. – Schrieffer, J. R.: Physics Today, June (1991) p. 55.
- [2] Kamerlingh Onnes, H.: Comm. Phys. Lab. Univ. Leiden, 37 133 (1913) Suppl. 34b.
- [3] Meissner, W. – Ochsenfeld, R.: Naturwissenschaften 21 (1933) 787.
- [4] London, F. – London, H.: Z. Phys. 96 359 (1935).
- [5] Kuper, C. G.: Proc. Roy. Soc. London, Ser. A 227 214 (1955).
Labbe, J. – Friedel, J.: J. Phys. (Paris) 27 153 (1966).
Labbe, J.: Phys. Rev. 172 451 (1968).
Labbe, J. – Barisic, S. – Friedel, J.: Phys. Rev. Lett. 19 1039 (1967).
- [6] Frölich, H.: Phys. Rev. 79 845 (1950).
Frölich, H.: Proc. Roy. Soc. London Ser. A 223 296 (1954).
Testradi, L. R.: Phys. Rev. B 5 4342 (1972).
- Testradi, L. R. – Bateman, T. B.: Phys. Rev. 154 402 (1967).
- [7] Ginzburg, V. L. – Landau, L. D.: Zh. Eksp. Theor. Fiz. 20 1044 (1950).
- [8] Bardeen, J. – Cooper, L. N. – Schrieffer, J. R.: Phys. Rev. 108 1175 (1957).
- [9] Maxwell, E.: Phys. Rev. 78 477 (1950).
- [10] Daunt, J. G. – Mendelssohn, K.: Proc. Roy. Soc. London, A 185 225 (1946).
- [11] Matthias, B. T.: Phys. Today, August, 1971 p. 23.
- [12] Arrhenius, G. – Corenzwit, E. – Fitzgerald, R. – Hull Jr., G. W. – Luo, H. L. – Matthias, B. T. – Zachariasen, W. G.: Proc. Natl. Acad. Sci. US 61 621 (1968).
Foner, S. – McNiff Jr., E. J. – Mattias, B. T. – Gabelle, T. H. – Wilkens, R. H. – Corenzwit, E.: Phys. Lett. 31A, 349, (1970).
- [13] Jerome, D. – Mazaud, A. – Rivault, M. – Bechgaard, K.: J. Phys. Lett. (Paris) 41 L95 (1980).
- [14] Little, W. A.: Science 242 1390 (1988).
- [15] Goldfein, S.: Physiol. Chem. Phys. 6 261 (1974).
Wolf, A. A.: Physiol. Chem. Phys. 8 495 (1976).
Wolf, A. A. – Halpern, E. H.: Proc. IEEE, Physiol. Chem. Phys. 8 31 (1976).
Cope, F. W.: Physiol. Chem. Phys. 11 65 (1979).
- [16] Chevrel, R. – Sergent, M. – Prigent, J.: J. Solid State Chem. 3 515 (1971).
Matthias, B. T. – Marezio, M. – Corenzwit, E. – Cooper, A. S. – Barz, H. E.: Science 175 1465 (1972).
- [17] Steglich, F. – Aarts, J. – Bredl, C. D. – Lieke, W. – Meschede, D. – Franz, W.: Phys. Lett. 49 1892 (1979).
- [18] Johnston, D. C. – Prakash, H. – Zachariasen, W. H. – Wishwanathan, R.: Mater. Res. Bull. 8 777 (1973).
- [19] Sleight, A. W. – Gillson, J. L. – Bierstedt, P. E.: Solid State Commun. 17 27 (1975).
- [20] Ravenau, B. – Michel, C. – Hervieu, M. – Groult, D.: „Crystal Chemistry of High-Tc Superconducting Copper Oxides” Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg, (1991).

- [21] Hägg, A.: Z. Phys. Chem. B 29 192 (1935).
Magnéli, A.: Ark. Kemi 1 269 (1949).
- [22] Stanley, R. K. - Morris, R. C. - Moulton, W. G.: Phys. Rev. B 20 1903 (1979).
- [23] Skokan, M. R. - Moulton, W. G. - Morris, R. C.: Phys. Rev. B 20 3670 (1979).
- [24] Sleight, A. W. - Gillson, J. L. - Biersterd, P. E.: Solid State Commun. 17 27 (1975).
- [25] Raub, Ch. J.: J. Less-Common Met. 137 287 (1988).
- [26] Bednorz, J. G. - Müller, K. A.: Z. Phys. B 64 189 (1986).
- [27] Wu, M. K. et al.: Phys. Rev. Lett. 58 908 (1987).
- [28] Jorgensen, J. D., et al.: Phys. Rev. B 36 3608 (1987).
Cava, R. J., et al.: Phys. Rev. Lett. 58 1667 (1987).
- [29] Kaneko, T. - Ymauchi, H. - Tanaka, S.: Physica C 176.
- [30] Chu, C. W. - Xue, Y. Y. - Sun, Y. Y. - Meng, R. L. - Tao, Y. K. - Gao, L. - Huang, Z. J. - Bechtold, J. - Hor, P. H. - Jean, Y. C.: „Microstructural and Electron-Structural Anomalies, and High Temperature Superconductivity” Proceedings of the Taiwan International Symposium on Superconductivity August 25 (1989).
- [31] Materials Science Centre Leiden University Annual Report (1989).
- [32] Bringley, J. F. - Scott, B. A. - Trail, S. S.: „Crystal Chemistry and Oxygen Activity Effects on T, T' and T* Phase Stabilities in (La, Re)2CuO Systems” Proc. of on the Chemistry of Elect. Ceramic Materials, Tcheshon Hok Wyoming (1990).
- [33] Hebard, A. F., et al.: Nature 350 600 (1991).
Haddon, R. C., et al.: Phys. Rev. B 43 2642 (1991).
- [34] Sleight, A. W.: Nature 350 557 (1991).
- [35] Iqbal, Z. - Baughman, R. H. - Ramakrishna, B. L. - Khare, S. - Murthy, N. S. - Bornemann, H. J. - Morris, D. E.: Prepr. Res. Techn. Allied-Signal. Inc. Morristown, (1991).
- [36] Phillips, J. C.: „Physics of High-Tc Superconductors” AT&T Bell Laboratories, Academic Press, Boston (1989).
- [37] Anderson, P. W.: Science 235 1196 (1987).
- [38] Zhang, F. C. - Rice, T. M.: Phys. Rev. B 37 3759 (1988).
- [39] Schrieffer, J. R. - Wen, X. G. - Zhang, S. C.: Phys. Rev. Lett. 60 944 (1988).
Schrieffer, J. R. - Wen, X. G. - Zhang, S. C.: Phys. Rev. B 39 1163 (1989).
Schrieffer, J. R. - Wen, X. G. - Zhang, S. C.: Physica C 162-164 300 (1989).
- [40] Vigneron, J.-P. - Lambin, P. - Lucas, A. A. - Morawitz, H.: Physica C 153-155 1313 (1988).
- [41] Coz, D. L. - Jarell, M. - Jayapra-kash, C. - Krishna-murthy, H. R. - Deisz, J.: Phys. Rev. Lett. 62 2189 (1989).
Richtert, B. A. - Schachinger, E. - Allen, R. E.: Physica C 162-164 1443 (1989).
- [42] Little, W. A.: Science 242 1390 (1988).
- [43] Pocsik, I. - Lippman, E.: Physica C 153-155 1195 (1988).
de Jongh, L. J.: Eur. J. Solid State Inorg. Chem 27 221 (1990).
- [44] Ogg, R. A.: Phys. Rev. 69 243 (1946).
- [45] Ermi, D.: Phys. Rev. Lett. 62 1544 (1989).
Ermi, D. - Hillery, M. S.: Phys. Rev. B 39 6575 (1989).
- [46] Phillips, J. C.: Phys. Rev. Lett. 59 1856 (1987).
- [47] Szasz, A. - Fabian, D. J.: Physica C 153-155 1205 (1988).
Szasz, A.: J. Supercond. 4 3 (1991).
Szasz, A. - Koapev, Y. A. - DasGupta, A.: Phys. Lett. 152 361 (1991).
- [48] Long, M. W.: J. Phys. Cond. Matter. 3 6387 (1991).
- [49] Ogiwara, H.: in book: High Temperature Superconductors, Ed.: P. Vincenzini, Elsevier Sci. Publ. B. V. (1991) p. 983.
- [50] Valenzuela, A. A. - Russer, P.: Appl. Phys. Lett. 55 1029 (1989).
Valenzuela, A. A. - Dalmaans, B. - Roas, B.: Electronic Letters 25 1435 (1989).
- [51] Oates, D. E. - Mankiewich, P. M. - Howard, R. E. - O'Malley, M. L.: (MIT-Lincoln Lab. and AT&T Bell Labs.), submitted to Appl. Phys. Lett. 11/1989.
- [52] Takemoto, J. H. - Oshita, F. K. - Fetterman, H. R. - Kobrin, P. - Soveto, E.: IEEE Trans. Microwave Theory and Tech. 37 1650 (1989).
- [53] Nuss, M. C. - Goosen, K. W. - Mankiewich, P. M. - Howard, R. E. - Straughn, B. L. - Berkstresser, G. B. - Brandle, C. D.: IEEE Electr. Dev. Lett. 11 200 (1990).
- [54] Richards, P. L., et al.: Appl. Phys. Lett. 54 283 (1989).
- [55] Zhang, Y. - Xu, Y. - Heiden, C.: to appear in Appl. Phys. Lett. (1990).
- [56] Moreland, J. - Ono, R. H. - Beall, J. A. - Madden, M. - Nelson, A. J.: Appl. Phys. Lett. 56 1477 (1989).
- [57] Piel, H.: (Wuppertal Univ.): private information to A. T. Braginsky, FED J. 1 (1990).
- [58] Klein, N. et al.: to appear in Proc. Europ. MRS 1990 (Strasbourg, May 1990).
- [59] Yvon, K. - Francois, M.: Z. Phys. B 76 413 (1989).
- [60] Braginski, A. T.: FED Journ. 1, No. 1. June 26, (1990).
- [61] Staudhammer, K. P. - Murr, L. E.: Atlas of Binary Alloys, Marcel Dekker Inc. New York, (1973) p. 7.
- [62] Materials Science Centre Leiden University, Annual Report (1989) p. 27.
- [63] Jaeger, H.: Advanced Materials 2 16 (1990).

Az irodalmazás lezárása és a kézirat beérkezésének időpontja: 1992 nov.