

CONSIGLIO NAZIONALE DELLE RICERCHE

NOTE SULLA SUPERCONDUTTIVITÀ

Anna Cremona & Espedito Vassallo

FP 04/6

Novembre 04

ISTITUTO DI FISICA DEL PLASMA

'Piero Caldirola'

Milano-Italy

Prefazione

Questo lavoro si configura come indagine sulla superconduttività e sulle effettive possibilità di realizzare in questo istituto film superconduttivi.

La parte introduttiva è dedicata all'interazione elettrone–fonone, responsabile del fenomeno superconduttivo. Successivamente vengono sommariamente presentate le proprietà dei superconduttori ed elencati i principali materiali che possono acquisire, al di sotto di una data temperatura critica, proprietà superconduttive. Nel § 5 viene investigata la possibilità di realizzare film superconduttivi mediante processi al plasma.

Queste note saranno oggetto di discussione all'interno del nostro istituto ai fini di verificare le attuali possibilità di produrre film superconduttivi e/o la possibilità di sviluppare tecniche di deposizione più adeguate.

Indice

1. Introduzione.....	3
2. Proprietà dei superconduttori	5
2.1 Parametri critici	5
2.2 Condensazione bosonica	6
2.3 Proprietà termoelettriche	7
2.4 Energy gap.....	8
2.5 Effetto Meissner	8
2.6 Lunghezze caratteristiche	10
3. Effetto Josephson (Josephson Superconductor Tunneling)	11
4. Materiali superconduttori	11
5. Film superconduttivi ottenuti mediante processi al plasma	16

1. Introduzione

I superconduttori^{1,2} sono materiali che presentano una resistività nulla a temperature inferiori a una certa temperatura critica T_C . La resistività di un cristallo è descrivibile in termini di interazione tra gli elettroni liberi e il campo elastico reticolare (interazione elettrone-fonone). Nei metalli, ove si ha una fitta successione di livelli elettronici poco spazati, gli elettroni liberi sono soggetti a urti anelastici con i nuclei che oscillano intorno alle loro posizioni di equilibrio. A temperature inferiori alla temperatura di Debye Θ_D , il contributo alla resistività dovuto allo scattering elettrone-fonone è $\propto T^5$. A questo si deve aggiungere il contributo, indipendente dalla temperatura, dovuto a impurezze cariche e imperfezioni reticolari (vacanze, atomi interstiziali, dislocazioni, difetti Frenkel). Ciò si traduce nella relazione (Fig. 1 (a)):

$$\rho(T) = \rho_0 + BT^5 \quad \text{per } T < \Theta_D$$

(per $T \gg \Theta_D$, si ha $\rho(T) \propto T$).

Nei superconduttori, a $T < T_C$, scompaiono sia le interazioni con i fononi che quelle con le impurezze e i difetti reticolari, e la resistività crolla a zero (Fig.1 (b)).

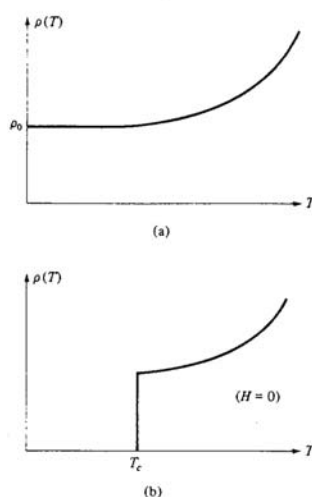


Fig. 1 Resistività a bassa temperatura di un metallo normale (a) e di un superconduttore (b).

Una chiara comprensione del fenomeno superconduttivo si ebbe nel 1957 con la teoria BCS proposta da Bardeen, Cooper e Schrieffer. Alla base di tale teoria vi è l'interazione dinamica di un gas di elettroni di conduzione con le onde elastiche del reticolo cristallino. Normalmente gli elettroni si respingono per effetto dell'interazione coulombiana, ma nel caso di un superconduttore a temperatura sufficientemente bassa, si verifica, in prossimità della superficie di Fermi, un'attrazione netta tra elettroni aventi energie abbastanza vicine (separate di una quantità minore di $\hbar\omega_D$). Benché l'interazione elettrostatica sia di natura repulsiva, i moti ionici svolgono un'efficace azione di schermaggio nei confronti dell'interazione coulombiana, dando luogo a un'attrazione netta tra elettroni. Infatti, quando un elettrone passa nelle vicinanze di ioni positivi, questi ultimi si spostano leggermente dalle loro posizioni di equilibrio per effetto dell'attrazione coulombiana. Non appena l'elettrone è passato oltre, nei conduttori ordinari, gli ioni ritornano velocemente ed elasticamente verso le proprie posizioni originarie. Nei superconduttori a $T < T_c$ il ripristino delle condizioni antecedenti il passaggio dell'elettrone non è così immediato. Questo fa sì che localmente si abbia un addensamento di carica ionica positiva che è in grado di attirare un secondo elettrone il quale, una volta catturato, seguirà la deformazione reticolare indotta dal primo, e i due elettroni si comporteranno di fatto come una coppia legata con spin totale nullo (coppia di Cooper), che si muove nel cristallo "ignorando" la reciproca repulsione elettrostatica. Le coppie di Cooper sono così il risultato di uno scambio di un fonone tra due elettroni. Di fatto esse non urtano contro gli ioni del reticolo perché è il reticolo stesso che, deformandosi a livello microscopico, crea spazio per il moto dei due elettroni legati. Il legame risultante tra i due elettroni è debole (energia di pochi meV), ma sufficiente a impedire che la coppia venga divisa per effetto degli ostacoli della normale conduzione. Quando un elettrone urta un atomo o un difetto del reticolo cristallino, esso non può essere deviato dalla sua traiettoria in modo arbitrario a causa della presenza dell'elettrone ad esso legato, il quale

reagisce prontamente all'urto "trattenendolo". In questa situazione gli elettroni che formano la coppia di Cooper modificano la loro direzione di moto ma non la loro energia. Di conseguenza, diversamente a quanto accade nei metalli, le coppie di Cooper si propagano nel materiale senza trasferire energia agli atomi del reticolo cristallino. Poiché l'energia di legame è piccola, la distanza tra gli elettroni in una coppia è grande, in genere superiore alla distanza media tra le coppie stesse. L'intensità di questa interazione dipende fortemente dalla temperatura, essendo il raffreddamento essenziale per bloccare le vibrazioni reticolari (i fononi). A temperature maggiori del valore critico, le fluttuazioni termiche distruggono le coppie di Cooper e di conseguenza lo stato di superconduzione del metallo. Non tutti gli elettroni formano coppie; il numero di elettroni non accoppiati è tanto maggiore quanto più la temperatura è vicina alla temperatura di superconduzione.

Un'utile analogia interpretativa è rappresentata da un sistema di due palline (gli elettroni) che si trovano su un tappeto morbido di gomma (il reticolo). Se queste palline sono lontane una dall'altra, ognuna deforma indipendentemente il tappetino creando una concavità attorno a sé. Se le mettiamo non troppo lontane l'una dall'altra, si può osservare che le concavità così create si uniscono in una sola e le palline si portano sul fondo della comune concavità.

2. Proprietà dei superconduttori

2.1 Parametri critici

Temperatura, intensità del campo magnetico e intensità della corrente elettrica sono i tre parametri critici che discriminano tra stato superconduttore e stato normale di un materiale.

–Temperatura critica T_C : esiste un valore della temperatura in corrispondenza del quale l'energia di eccitazione termica è sufficiente a separare gli elettroni di una coppia e a distruggere così lo stato superconduttivo.

La temperatura critica è funzione della massa isotopica mediante la relazione:

$$M^\alpha T_C = \text{cost}$$

Ad esempio nel mercurio T_C varia da 4.185 K a 4.146 K quando la massa atomica varia da 199.50 a 203.4 uma.

–Campo magnetico critico H_C : lo stato superconduttivo può essere distrutto mediante l'applicazione di un campo magnetico intenso, superiore a un valore critico H_C fortemente dipendente dalla temperatura (Fig. 2):

$$H_C = H_0 \left(1 - \left(\frac{T}{T_C} \right)^2 \right)$$

dove H_0 è il campo critico allo zero assoluto.

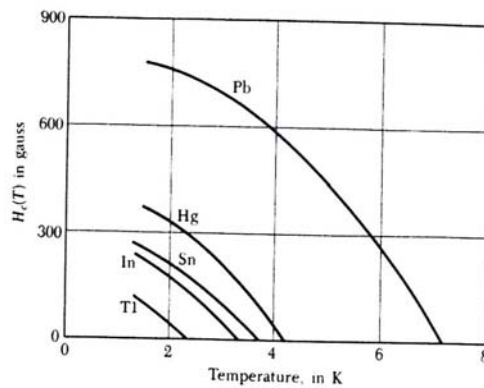


Fig. 2 Campo magnetico critico in funzione della temperatura per alcuni materiali superconduttori.

–Corrente critica J_C : se la corrente che attraversa un superconduttore eccede un valore critico J_C , lo stato superconduttivo viene distrutto (Effetto Silsbee).

2.2 Condensazione bosonica

L'interazione attrattiva si manifesta tra elettroni aventi energie simili e spin opposti. Pertanto una coppia di Cooper si comporta come una particella di

spin zero (superconduttività di singoletto), ovvero come un bosone, e segue quindi la statistica di Bose-Einstein. A temperature prossime allo zero assoluto queste “condensano”, cioè si dispongono nel medesimo stato quantistico. Esse diventano così indistinguibili, perdendo dunque il loro carattere di entità singole.

2.3 Proprietà termoelettriche

I buoni conduttori elettrici sono in generale anche buoni conduttori di calore, poiché gli elettroni di conduzione trasportano carica elettrica ed entropia. I superconduttori invece sono cattivi conduttori termici, perché le coppie di Cooper non trasportano entropia. Infatti, per $T < T_C$, un materiale nello stato superconduttivo presenta un'entropia inferiore rispetto al medesimo materiale nello stato normale, ottenuto ad esempio mediante applicazione di un campo magnetico maggiore del campo magnetico critico (Fig. 3). Questo suggerisce che lo stato superconduttivo è più ordinato rispetto allo stato conduttivo ordinario, essendo l'entropia una misura del grado di disordine di un sistema.

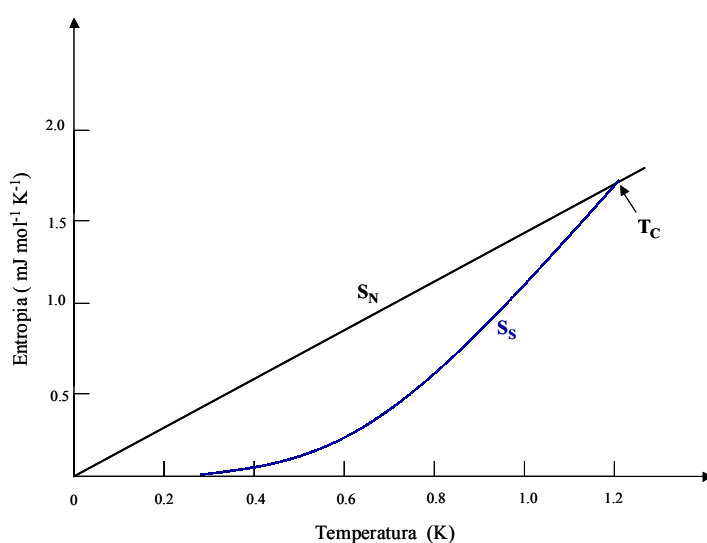


Fig. 3 Entropia dell'alluminio negli stati normale (S_N) e superconduttivo (S_S) in funzione della temperatura. L'entropia è minore nello stato superconduttivo perché gli elettroni sono molto più ordinati rispetto allo stato normale. Per temperature minori di T_C il campione può essere portato nello stato conduttivo normale mediante applicazione di un campo magnetico più intenso di H_C .

2.4 Energy gap

Poiché gli elettroni sono legati nelle coppie di Cooper, una quantità finita di energia è necessaria per rompere la coppia in due elettroni indipendenti. Questo significa che esiste, in corrispondenza del livello di Fermi, un gap energetico per l'eccitazione di elettrone singolo, il quale è maggiore alle basse temperature e si annulla in corrispondenza di T_C , quando la superconduttività cessa di esistere (Fig. 4). Si noti che la presenza di questo gap è di natura assai diversa rispetto a quella del gap presente nei semiconduttori e negli isolanti. Infatti mentre in questi ultimi il gap è dovuto all'interazione elettrone-reticolo (riflessione di Bragg delle onde elettroniche), nei superconduttori il gap è dovuto all'interazione elettrone-elettrone che ordina le coppie di elettroni nello spazio \mathbf{k} (spazio reciproco) rispetto al gas di Fermi degli elettroni liberi.

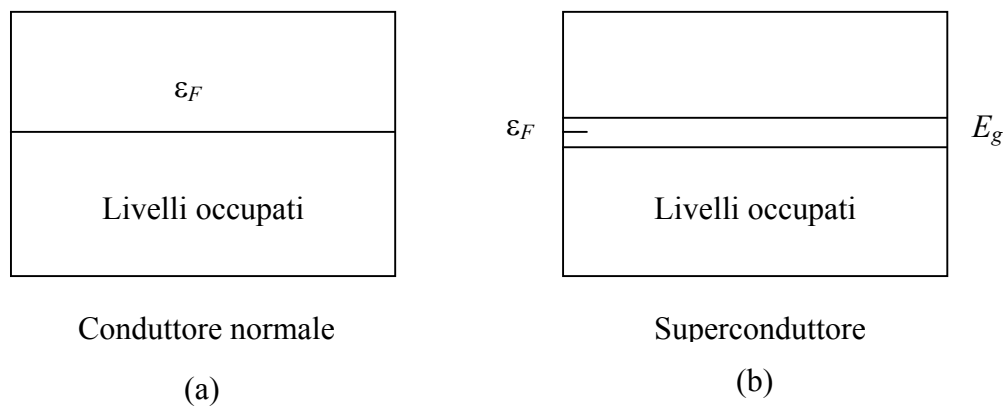


Fig. 4 (a) Banda di conduzione nello stato normale; (b) energy gap in corrispondenza del livello di Fermi nello stato superconduttivo. Il gap E_g in figura è sovrastimato a fini grafici: tipicamente $E_g \sim 10^{-4} \epsilon_F$.

2.5 Effetto Meissner

Se un superconduttore viene raffreddato a temperature inferiori di T_C in presenza di un campo magnetico inferiore a H_C , le linee di flusso vengono espulse dal campione (Fig. 5), che si comporta quindi come un ottimo diamagnete. Questo comportamento è completamente differente da quello di un

metallo con resistenza pressoché nulla, il quale, se raffreddato in presenza di un campo magnetico, consente alle linee di flusso l'ingresso nel proprio interno. Dal punto di vista magnetico, si possono individuare due categorie di superconduttori: i superconduttori di I tipo (soft superconductors) in cui si ha una completa espulsione del campo magnetico per $H < H_C$ (diamagnetismo perfetto) e i superconduttori di II tipo in cui, al di sopra di una certa soglia di campo, il campione viene parzialmente penetrato dalle linee di flusso (effetto Meissner parziale) fino al raggiungimento di una seconda soglia, oltre la quale il campione è totalmente penetrato (Fig. 6). Queste due soglie corrispondono a due valori di campo, rispettivamente H_{C1} e H_{C2} , il cui andamento in temperatura è simile a quello di H_C per i superconduttori di I tipo (Fig. 7). Per $H_{C1} < H < H_{C2}$ si ha uno stato di transizione tra il regime superconduttivo e quello metallico denominato “stato vorticoso” perché le linee di forza magnetiche riescono a penetrare nel materiale in regioni ristrette chiamate vortici.

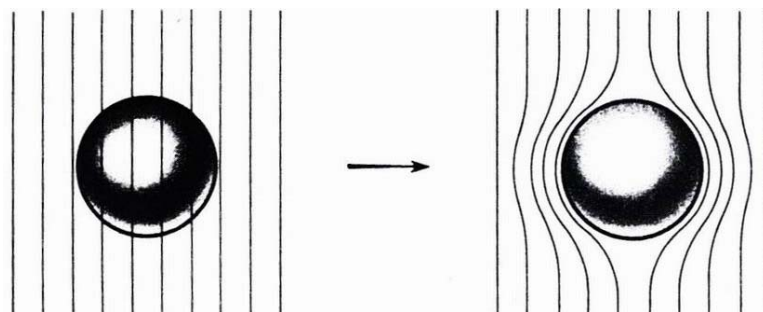


Fig. 5 Espulsione delle linee di forza magnetiche in una sfera superconduttrice quando la temperatura si abbassa al di sotto della temperatura critica.

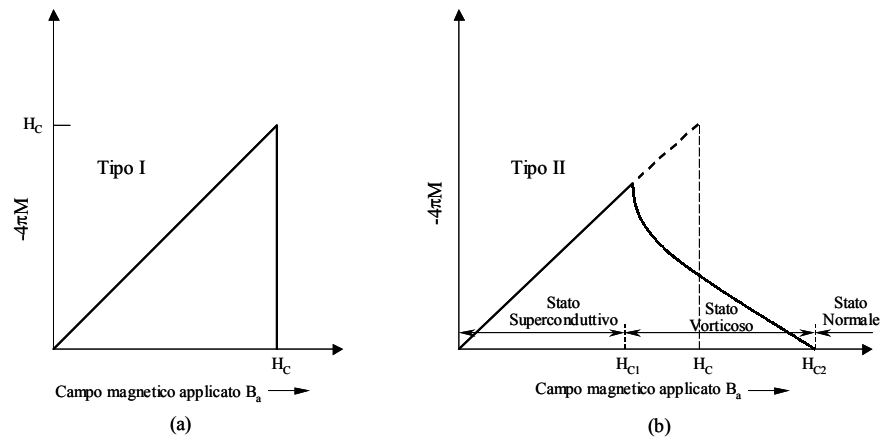


Fig. 6 (a) Magnetizzazione in funzione del campo magnetico per un superconduttore bulk che presenta un'effetto Meissner completo (diamagnetismo perfetto in superconduttori di I tipo). Per valori maggiori di H_C il campione si comporta come un conduttore normale e il valore della magnetizzazione è troppo piccolo per essere visto su questa scala. Si noti che sull'asse delle ordinate è riportato $-4\pi M$: il valore negativo di M corrisponde a diamagnetismo. (b) Curva di magnetizzazione per un superconduttore di II tipo. Il flusso inizia a penetrare il campione per un valore di campo magnetico H_{C1} inferiore al valore termodinamico H_C . Il campione si trova in uno stato vorticoso per valori di campo compresi tra H_{C1} e H_C e perde le sue proprietà superconduttive per valori maggiori di H_{C2} . Per un dato valore di H_C l'area sottesa dalla curva di magnetizzazione è la stessa per superconduttori di I tipo e di II tipo.

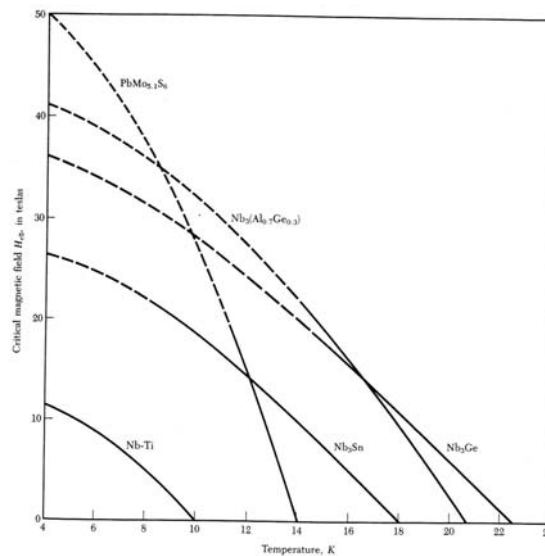


Fig. 7 Campo magnetico critico H_{C2} in funzione della temperatura per alcuni superconduttori di II tipo.

2.6 Lunghezze caratteristiche

–Profondità di penetrazione di London

Si definisce profondità di penetrazione di London la distanza richiesta affinché l'intensità di un campo magnetico esterno applicato si riduca di un fattore $1/e$:

$$B_{\text{int}} = B_{\text{ext}} \exp^{-x/\lambda_L}$$

Si dimostra che $\lambda_L = (mc^2/4\pi ne^2)^{1/2}$

dove n è la densità di elettroni superconduttivi.

–Lunghezza di coerenza

La lunghezza di coerenza è la separazione spaziale degli elettroni di una coppia di Cooper ed è tipicamente compresa tra alcune decine e alcune centinaia di nanometri. Essa è una misura della distanza entro cui la densità di elettroni superconduttivi non varia drasticamente in un campo magnetico variabile spazialmente. È legata alla velocità di Fermi e al gap energetico associato allo stato superconduttivo mediante la relazione:

$$\xi_0 = 2\hbar v_F / \pi E_g$$

3. Effetto Josephson (Josephson Superconductor Tunneling)

Si consideri un anello superconduttore interrotto da un sottile (~ 1 nm) strato isolante. Una corrente dc fluisce attraverso la giunzione in assenza di qualunque campo elettrico o magnetico (dc Josephson effect). Inoltre, quando una differenza di potenziale costante V è applicata alle facce opposte dell'isolante, si produce attraverso la giunzione una corrente alternata di frequenza $2eV/h$ (ac Josephson effect).

4. Materiali superconduttori

La superconduttività si manifesta in molti elementi metallici del sistema periodico e in leghe metalliche, composti intermetallici e semiconduttori drogati.

Per quanto detto sopra, la superconduttività è favorita nei metalli che hanno una relativamente forte interazione elettrone-fonone, ovvero quei metalli che hanno le conducibilità più basse. Pertanto i metalli del I e II gruppo e i metalli nobili

(Cu, Ag, Au) non diventano superconduttori perché la repulsione elettrostatica elettrone-elettrone prevale sull'accoppiamento elettrone-fonone (del resto questo è anche il motivo per cui sono buoni conduttori).

I materiali che possiedono una magnetizzazione permanente (Fe, Co, Ni, Gd) non diventano superconduttori perché il momento magnetico interferisce con l'accoppiamento spin-spin nelle coppie di Cooper rompendo le coppie di singoletto di spin. Inoltre, nei superconduttori che presentano temperature di transizione molto basse, è necessario eliminare le impurezze paramagnetiche, in quanto queste abbassano di molto la temperatura di transizione. Un livello di impurezze magnetiche dell'ordine dell'1% può dar luogo a una completa scomparsa della gap superconduttiva. Da qui nasce l'ipotesi dell'incompatibilità tra superconduttività e magnetismo, manifestazioni di due stati ordinati differenti e antagonisti nei quali i metalli possono transire a basse temperature. Tuttavia sono stati recentemente scoperti composti che sono superconduttori e contemporaneamente mostrano ordine antiferromagnetico o ferromagnetico. Per tali sistemi si pensa che l'accoppiamento tra gli elettroni avvenga nel canale di spin di tripletto (elettroni costituenti la coppia di Cooper con spin paralleli). L'analisi di questi composti è tuttora oggetto di studio.

I superconduttori tradizionali presentano temperature di transizione inferiori a 20 K; per tenerli nello stato superconduttore è necessario liquefare l'elio con procedure costose e complesse. Gli elementi metallici che possono diventare superconduttori presentano temperature di transizione (Tab. I) comprese tra 0.003 K (Rh) e 9.50 K (Nb) (i metalli di transizione sono di II tipo, gli altri di I tipo).

Si, Ge diventano superconduttori se sottoposti a una pressione di circa 2 Kbar con $T_C = 7$ K e $T_C = 5.3$ K rispettivamente. Altri elementi che diventano superconduttori sotto pressione sono P, As, Se, Y, Sb, Te, Cs, Ba, Bi, Ce e U. Alcuni elementi sono superconduttori solo se preparati in film sottili (Cr, Si) oppure se irradiati da particelle α .

Sono superconduttori di II tipo alcune leghe metalliche, gli ossidi ceramici (ad esempio i cuprati) e i metalli di transizione. Tra i composti superconduttori intermetallici, il gruppo di maggiore interesse è quello di formula generale A_3B (Tab. II). Questi particolari materiali a struttura cubica vengono generalmente indicati con la sigla A-15. In questi materiali gli atomi A sono metalli di transizione come Nb oppure V con il livello d non completo, e gli atomi B sono principalmente metalli come Sn, Al, Ga, Si, Ge (esempio Nb_3Ge con $T_C = 23$ K). Tra i superconduttori di II tipo grande interesse destano gli ossidi di rame (cuprati) poiché essi diventano superconduttori ad alta temperatura (tra 25 e 135 K). Nonostante si tratti di temperature di oltre 100 gradi sotto la temperatura ambiente (Tab. III), essi vengono definiti “ad alta temperatura di transizione” in paragone ai precedenti. Ciò che importa è che molti di essi sono superconduttori a $T = 77$ K, cioè alla temperatura di ebollizione dell’Azoto liquido. Pertanto essi possono essere refrigerati con azoto liquido, tecnologia molto meno complessa e costosa rispetto a quella dell’elio liquido. Una ulteriore caratteristica dei materiali superconduttori ad alta temperatura critica è la loro anisotropia, il fatto cioè che le loro proprietà fisiche varino profondamente a seconda della direzione di misura.

Recentemente si è scoperto che il solido molecolare C_{60} drogato con K oppure con Cs presenta proprietà superconduttive ($T_C = 52$ K). Ultima scoperta: il diboruro di magnesio (MgB_2) presenta una transizione superconduttiva a 39 K. Si prevede che il drogaggio di MgB_2 con sodio e calcio possa innalzare la temperatura critica intorno ai 50 K.

Tab. I Elementi superconduttivi. Sono indicati la temperatura di transizione (K) e il campo magnetico critico (gauss) allo zero assoluto. L'asterisco denota gli elementi che possono diventare superconduttivi solo se sottoposti ad alta pressione o se preparati come film molto sottili.

H																	He
Li	Be*											B	C	N	O	F	Ne
	0.026																
Na	Mg											Al	Si*	P	S*	Cl	Ar
												1.140					
												105					
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge*	As	Se*	Br	Kr
				5.38							0.875	1.091					
				1420							53	51					
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb*	Te*	I	Xe
				9.50	0.92	7.77	0.51	.0003			0.56	3.4035	3.722				
				1980	95	1410	70	.049			30	293	309				
Cs*	Ba*	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi*	Po	At	Rn
		6.00	0.12	4.483	0.012	1.4	0.655	0.14			4.153	2.39	7.193				
		1100		830	1.07	198	65	19			412	171	803				
Fr	Ra	Ac															

Ce*	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
													0.1
Th	Pa	U*(α)	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr
1.368	1.4												
1.62													

Tab. II Temperatura critica di alcuni composti intermetallici

Composti intermetallici	T_C (K)
NbGe ₂	16
NbRu ₃	15-16
RhZr ₂	11.1
RhZr ₃	11
NbTc ₃	10.5
ZrRe ₂	6.4
VRu	5
GeIr	4.70
Pb ₃ Zr ₅	4.60
BiNi	4.24
Composti intermetallici di tipo A-15	T_C (K)
Nb ₃ Ge	23.2
Nb ₃ Si	18.0
Nb ₃ Ga	20.3
Nb ₃ Sn	18.3
Nb ₃ Al	18.9
V ₃ Ge	7
V ₃ Si	17.1
V ₃ Ga	15.4
V ₃ Sn	4.3
V ₃ Al	9.6

Tab. III Temperatura critica di alcuni cuprati

Cuprati	T_C (K)
YBa ₂ Cu ₃ O ₇	90
YBa ₂ Cu ₄ O ₈	80
Y ₂ Ba ₄ Cu ₇ O ₁₄	40
Pb ₂ Sr ₂ NdCu ₃ O ₈	70
TlBa ₂ CaCu ₂ O ₇	103
TlBa ₂ Ca ₂ Cu ₃ O ₉	120
Tl ₂ Ba ₂ CuO ₆	90
Tl ₂ Ba ₂ CaCu ₂ O ₈	112
Tl ₂ Ba ₂ Ca ₂ Cu ₃ O ₁₀	125

5. Film superconduttivi ottenuti mediante processi al plasma

In letteratura si trova che film superconduttivi ad alta T_C possono essere cresciuti mediante plasma magnetron sputtering (dc o rf). Questo è un processo di tipo fisico (PVD) che consiste nella rimozione di atomi da un target solido e nella successiva rideposizione del materiale estratto su un substrato posizionato di fronte al target. L'apparato strumentale è costituito da una camera da vuoto in cui il plasma (Ar plasma per esempio) è generato mediante una differenza di potenziale continua o alternata tra un elettrodo porta-campione e un elettrodo-target. Quando gli ioni Ar colpiscono la superficie del target negativamente carica, alcuni atomi vengono estratti dal materiale e vanno a depositarsi sul substrato formando un coating denso e di spessore molto uniforme. La formazione del coating avviene in quattro stadi: nucleazione, crescita di isole, coalescenza e infine crescita continua per strati. Durante la collisione ione-substrato non solo vengono estratti atomi, ma anche elettroni, i quali, intrappolati dal campo magnetico generato da due magnetron, compiono un moto elicoidale intorno alle linee di forza del campo magnetico stesso. Quando un elettrone sufficientemente energetico collide con un atomo neutro, questo viene ionizzato e accelerato verso il target implementando così il processo.

Esempi di film superconduttivi ottenuti mediante plasma magnetron sputtering:

-Film amorfi di $\text{Re}_{1-x}\text{Cr}_x$ ($x = 6, 14, 21, 31$ e 42%) sono stati ottenuti mediante sputtering in atmosfera di Ar. La temperatura critica di questi film aumenta all'aumentare della concentrazione di Re.³

-Film di diboruro di magnesio (MgB_2) sono stati cresciuti mediante plasma dc magnetron sputtering e successivo riscaldamento (annealing) *in situ* a 830°C .⁴

Film di MgB_2 sono stati ottenuti anche mediante HPCVD (Hybrid Physical-Chemical Vapour Deposition).⁵ Questo è un processo innovativo che fa uso di un reattore standard per CVD e del diborano (B_2H_6) come gas precursore per il boro. Diversamente dalla CVD tradizionale in cui si utilizzano solo sorgenti gassose, HPCVD utilizza un bulk di magnesio riscaldato.

-Film di $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ e $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ sono stati ottenuti mediante plasma magnetron sputtering.^{6,7} Le proprietà di questi film dipendono fortemente dalla temperatura del substrato e dalla pressione di processo.

Bibliografia

¹C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, 7th edition, J. Wiley & Sons, (1996)

²N. W. Ashcroft/ N. D. Mermin, *Solid State Physics*, Saunders College Publishing

³O. V. Stognei, M. Rodmar, Yu. V. Barman, I. V. Zolotukhin, Ö. Rapp, *J. Of Non-Crystalline Solids* **205-207**, 616 (1996)

⁴R. Vaglio, M. G. Maglione, R. Di Capua, *Supercond. Sci. Technol.* **15**, 1236 (2002)

⁵X. H. Zeng, A. V. Pogrebnyakov, A. Kotcharov, J. E. Jones, X. X. Xi *et al.*, *Nature Materials* **1**, 35 (2002)

⁶A. K. Vorob'ev, S. V. Gaponov, S. A. Gusev, Yu. N. Drozdov, E. B. Klyuenkov, and V. I. Luchin, *Technical Physics Letters* **24** (2), 159 (1998)

⁷Y. Hakuraku, S. Miyata, T. Inoue and S. Nozoe, *Supercond. Sci. Technol.* **11**, 179 (1998)