

С 393

П-371

вып. 57



**ЛЕКЦИИ
ДЛЯ МОЛОДЫХ
УЧЕНЫХ**

Н.М.Плакида

**ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ
СВЕРХПРОВОДНИКИ**

ДУБНА

Зил.
к. 102

ЛЕКЦИИ ДЛЯ МОЛОДЫХ УЧЕНЫХ

Выпуск 57

РЕДАКЦИОННЫЙ СОВЕТ

А.Н.Сисакян — председатель
А.Т.Филиппов — зам. председателя
В.Б.Беляев
Б.В.Васильев
В.П.Гердт
В.А.Загребнов
Г.В.Мицельмахер
В.А.Никитин
В.Р.Саранцева
Д.В.Ширков

ОБЪЕДИНЕННЫЙ ИНСТИТУТ ЯДЕРНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

P17-90-191

Н.М.Плакида

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ
СВЕРХПРОВОДНИКИ

С 393

П-371

138272

Дубна 1990

СО Д Е Р Ж А Н И Е

ВВЕДЕНИЕ	3
§ 1. Структура	4
§ 2. Антиферромагнетизм ВТСП	16
2.1. Антиферромагнитные и структурные фазовые переходы в La_2CuO_4	17
2.2. Антиферромагнетизм в $YBa_2Cu_3O_{7-y}$	24
§ 3. Термодинамические свойства ВТСП	27
3.1. Теплоёмкость ВТСП	27
3.2. Критические магнитные поля	36
§ 4. Электронные свойства ВТСП	45
4.1. Кристаллическое строение оксидных сверхпроводников и влияние примесей замещения	45
4.2. Электронная зонная структура ВТСП	56
4.3. Экспериментальное исследование электронной структуры ВТСП	69
4.4. Транспортные свойства ВТСП	83
4.5. Сверхпроводящая щель	87
§ 5. Динамика решетки и электрон-фононное взаимодействие	93
5.1. Экспериментальные данные	94
5.2. Теоретические расчеты	99
5.3. Ангармоническая модель	102
§ 6. Теория высокотемпературной сверхпроводимости	106
6.1. Эффективный гамильтониан в модели оксидного металла	108
6.2. Сверхпроводимость в моделях с сильной корреляцией	117
6.3. Влияние антиферромагнитных флуктуаций на сверхпроводимость	125
6.4. Электрон-фононный механизм сверхпроводимости	127
6.5. Экситонные механизмы сверхпроводимости	134
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	137
ЛИТЕРАТУРА	140

Введение

В январе 1986 г. Карл Алекс Мюллер и Йохани Джордж Беднорц, сотрудники научно-исследовательского сектора фирмы "IBM", обнаружили появление сверхпроводимости в соединении $Ba-La-Cu-O$ при температурах ниже 35K^{1/1}. Это открытие, авторы которого были удостоены Нобелевской премии по физике за 1987 год, послужило толчком к беспрецедентному взрыву научной активности в области исследований оксидных сверхпроводников. Решающий прорыв в область температур сверхпроводящего перехода выше 77K – температуры кипения жидкого азота был сделан группой Пауля Чу – сотрудниками Техасского и Алабамского университетов, которые получили в январе 1987 года в соединении $Y-Ba-Cu-O$ температуру перехода около 90K^{1/2}. О первых результатах развернувшихся широкомасштабных исследований оксидных сверхпроводников сообщалось на заседании Американского физического общества 18 марта 1987 г. (см. ^{1/3}) и на научной сессии отделений АН СССР 26 марта 1987 г. (см. ^{1/4}). Открытие новых соединений типа $Bi-Sr-Ca-Cu-O$ температурой перехода 105K – 125K последовало в январе 1988 г. ^{1/5}, о чем сообщалось несколькими группами на Международной конференции по высокотемпературным сверхпроводникам в Интерлакене (Швейцария) в марте 1988 г. ^{1/6}. В этом новом классе оксидных сверхпроводников отсутствуют редкоземельные ионы, а их свойства выгодно отличаются от иттриевых соединений более высокой устойчивостью к воздействию внешней среды. Можно ожидать, что дальнейший поиск соединений в этом классе оксидных сверхпроводников приведет к новым открытиям и созданию высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП) с удобными для технического применения параметрами.

Столь заметные успехи в развитии исследований по физике ВТСП привлекли внимание широкого круга физиков – экспериментаторов и теоретиков, а также химиков, материаловедов. В настоящих лекциях, прочитанных автором в январе – марте 1988 г. в Лаборатории теоретической физики ОИЯИ, сделана попытка изложить основные результаты исследований ВТСП в доступной для широкого круга читателей форме с учетом материалов, опубликованных в 1989 г. Автор не претендует на полноту и строгость изложения затронутых вопросов, а цитирование литературы носит субъективный характер. Более подробную информацию о развитии исследований по физике ВТСП читатель может найти в трудах международных конференций, проходивших в Триесте (июль 1987 г.)^{1/7}, Киото (август 1987 г.)^{1/8}, Интерлакене (март 1988 г.)^{1/6}, Стенфорде (июль 1989 г.)^{1/9}, Дубне (июнь 1989 г.)^{1/10}, и в монографиях ^{1/11, 1/12}.

Лекции начинаются с описания структуры известных ВТСП (§ I). Структурные и антиферромагнитные фазовые переходы в соединениях $La-Sr-Cu-O$ рассмотрены в § 2(1), а в соединениях на базе $Y-Ba-Cu-O$ - в § 2(2). Термодинамические свойства ВТСП (теплоемкость, критические поля) рассмотрены в § 3, электронные свойства (проводимость, оптические и фотоэмиссионные спектры, измерение щели) - в § 4. Результаты по исследованию динамики решетки представлены в § 5. Теория ВТСП обсуждается в § 6.

§ I. Структура

Методы синтеза высокотемпературных сверхпроводников на основе оксидов меди типа La_2CuO_4 и $YBa_2Cu_3O_7$ описаны в ряде работ (см., например /13-16, 6-9/). Наиболее простой метод состоит в спекании порошков с последующим отжигом в атмосфере кислорода. На рис. 1, взятом из работы /13/, представлена фазовая диаграмма соединения $Y-Ba-Cu-O$, получаемого из оксидов CuO , BaO (или Ba_2CO_3) и Y_2O_3 . В зависимости от процентного содержания исходных компонент можно получить несколько устойчивых соединений, отмеченных квадратами, а соединения $YBa_2Cu_3O_{6.5}$, которое после соответствующего отжига в кислороде становится сверхпроводящим ($YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, $\delta < 0.5$),

отмечено звездочкой. Многофазные соединения, не обладающие металлической проводимостью, отмечены кружками, а показывающие сверхпроводящие свойства - треугольниками. Возникающие при этом кристаллические структуры можно характеризовать способом упаковки октаэдров CuO_6 и упорядоченной системой кислородных вакансий /14/. Общая формула этих соединений записывается в виде

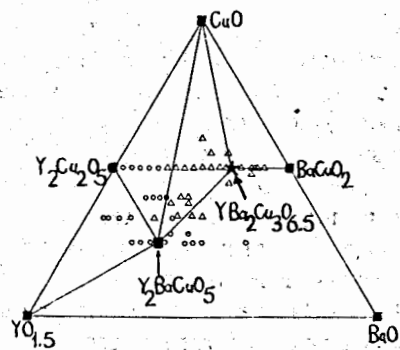
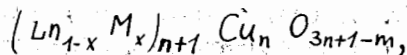


Рис. 1. Фазовая диаграмма соединений /13/ $YBaCuO$.

где Ln - трехвалентный редкоземельный ион (или Y), M - двухвалентный щелочноземельный ион (Ba, Sr, Ca). Число плоскостей из связанных между собой общими ионами кислорода октаэдров CuO_6 определяется величиной $n = 1, 2, \dots$. При $n = 1$ имеем слоистую перовскитную структуру K_2NiF_4 , а при $n \rightarrow \infty$ получаем кубический перов-

скит ABO_3 , где октаэдры BO_6 имеют общие ионы кислорода во всех трех направлениях. Число вакансий кислорода определяется величиной m , которая характеризует кратность координации меди. Поскольку медь помимо 6-кратной координации CuO_6 легко допускает 4- (CuO_4) и 5- (CuO_5) кратные координации, то возникает большое число дефицитных по кислороду перовскитоподобных структур. Обычно медь в этих соединениях находится в состоянии с валентностью $2 \leq v \leq 2,4$, так что число m оказывается связанным с концентрацией x двухвалентных ионов M . На рис. 2, взятом из /14/, приведено несколько возможных структур, а в табл. I - величина эффективной валентности меди v и температура сверхпроводящего перехода в этих соединениях /14/.

Таблица I
Эффективная валентность меди и T_c

Соединение	v	T_c, K
$La_4BaCu_5O_{13}$	2,4	< 5
$La_2SrCu_2O_{6.2}$	2,2	< 5
$La_5SrCu_6O_{15}$	2,17	< 5
$La_{1.85}Sr_{0.15}CuO_4$	2,15	40
$YBa_2Cu_3O_{6.7}$	2,13	60
$YBa_2Cu_3O_{7.0}$	2,33	93

Как видно, не существует прямой и однозначной связи между структурой, валентностью меди и сверхпроводящими свойствами этих соединений. Этот общий вывод подтверждается в новом классе ВТСП, где редкоземельные ионы Ln заменены на трехвалентные ионы Bi или Tl /5/, и структура, построенная из пирамид CuO_5 , имеет сложный характер.

Рассмотрим более подробно структуру соединений $La_{2-x}M_xCuO_{4-y}$ ($LMCO$), где $M = Sr, Ba, Ca$. В тетрагональной фазе эти соединения имеют структуру типа K_2NiF_4 , пр. гр. $I4/mmm$ (D_{4h}^{17}), которая показана на рис. 3 для $M = Ba$, $x = 0,15$ /17/. Структурные параметры при комнатной температуре: $a_t = 3,7873(1) \text{ \AA}$, $c_t = 13,2883(3) \text{ \AA}$, расстояния $Cu-O1$ в плоскости - $1,8936(1) \text{ \AA}$, и $Cu-O2$ вдоль оси z - $2,428(2) \text{ \AA}$. Обращают на себя внимание большие анизотропные тепловые факторы для ионов $O1$ и $O2$.

При достаточно низкой температуре $T < T_d(x)$ это соединение переходит в орторомбическую фазу, пр. гр. $Cmca$ (D_{2h}^{18}), с удвоением

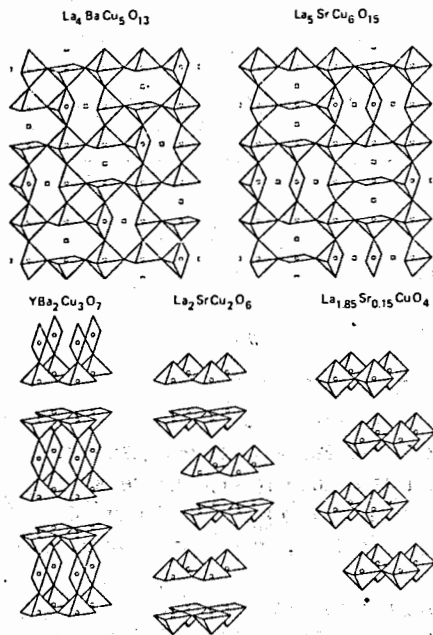


Рис. 2.
Структура соединений
 $(La_{1-x}M_x)_{n+1}Cu_nO_y$ /14/.

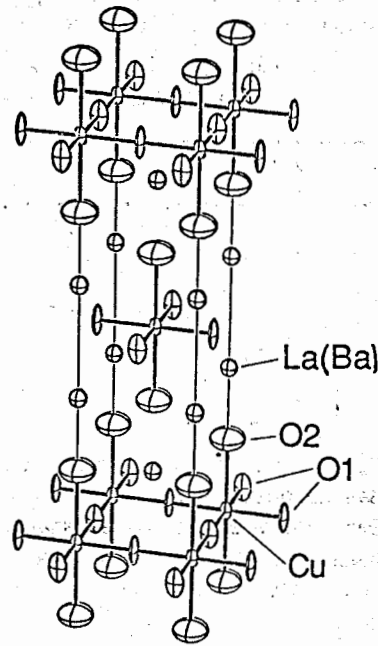


Рис. 3.
Структура $La_{2-x}M_xCuO_4$ /17/.

объема ячейки. Примитивную ячейку орторомбической фазы можно получить из тетрагональной, производя удвоение площади в базисной плоскости: $a_0 \approx b_0 \approx a_t \sqrt{2}$. Структурные параметры в орторомбической фазе при комнатной температуре /17/: $a_0 = 5,3562(1) \text{ \AA}$, $b_0 \approx 5,3990(1) \text{ \AA}$, $c_0 = 13,1669(2) \text{ \AA}$. Как показывают нейтронные исследования /18/, структурный фазовый переход $D_{4h}^{17} \rightarrow D_{2h}^{18}$ обусловлен конденсацией мягкой моды в точке X на границе зоны Бриллюэна, связанной с вращением октаэдров CuO_6 вокруг оси [110] (или $[\bar{1}\bar{1}0]$). При этом происходит поворот октаэдров (на 5° при 10K) без существенного изменения расстояний $Cu - O_1$, $Cu - O_2$ ($\sim 0,01 \text{ \AA}$). Подобные структурные фазовые переходы, обусловленные поворотом октаэдров, типичны для перовскитов (см., например, /19/).

Зависимость температуры структурного перехода $T_d(x)$ от состава x в $La_{2-x}M_xCuO_{4-y}$ исследовалась в ряде работ, как для соединений с Ba , Ca /20/, так и Sr /21-23/. Типичная фазовая диаграмма зависимости температуры структурного $T_d(x)$, сверхпроводящего $T_c(x)$ и антиферромагнитного $T_s(x)$ переходов для соединений $(La_{2-x}M_x)_2CuO_{4-y}$, где $M = Ba$ (сплошные линии) и $M = Sr$ (пунктир), показана на рис. 4, взятом из работы /20/.

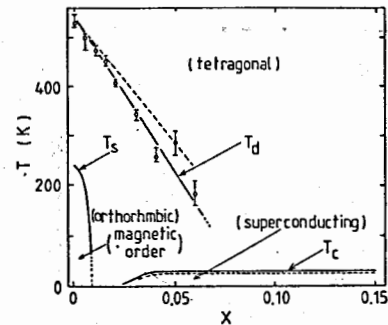


Рис. 4.
Фазовая диаграмма $(La_{1-x}M_x)_2CuO_{4-y}$
 $M = Ba$ - (сплошная линия),
 $M = Sr$ - (пунктир) /20/.

При действии внешнего давления температура перехода $T_d(x)$ понижается и орторомбическая фаза исчезает при давлениях больше критического p_c (например, $p_c = 15$ кбар для $x = 0,12$ в $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ /24/). Зависимость постоянных решетки от давления при комнатной температуре для керамического образца $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ показана на рис. 5 /25/.

Более детальные исследования соединения La_2CuO_{4-y} показывают, что при температуре $T \approx 36K$ возможен еще один структурный переход с очень небольшим изменением объема, $\Delta v/v \approx 3 \cdot 10^{-6}$ /26/. Как обнаруживают тщательные дифракционные измерения, при низких температурах возможно также появление моноклинной фазы (см. обсуждение в /27/).

Величина температуры сверхпроводящего перехода $T_c(x)$ при $x > 0,15$ зависит от приготовления образца. В однофазном образце $T_c(x)$ быстро падает с ростом x и при $x = 0,3$ обращается в ноль /27/. Одной из причин такого поведения может быть быстрый рост

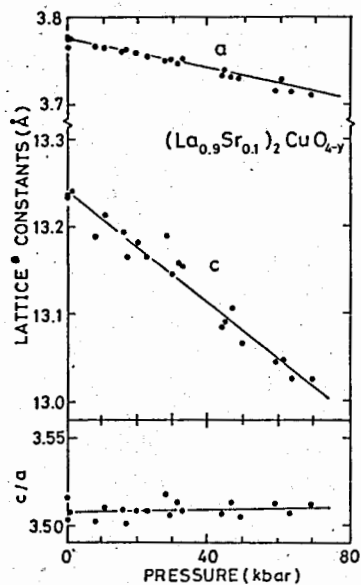


Рис. 5.
Зависимость постоянных решет-
ки от давления в
 $La_{1.8}Sr_{0.2}CuO_{4-y}$ /25/.

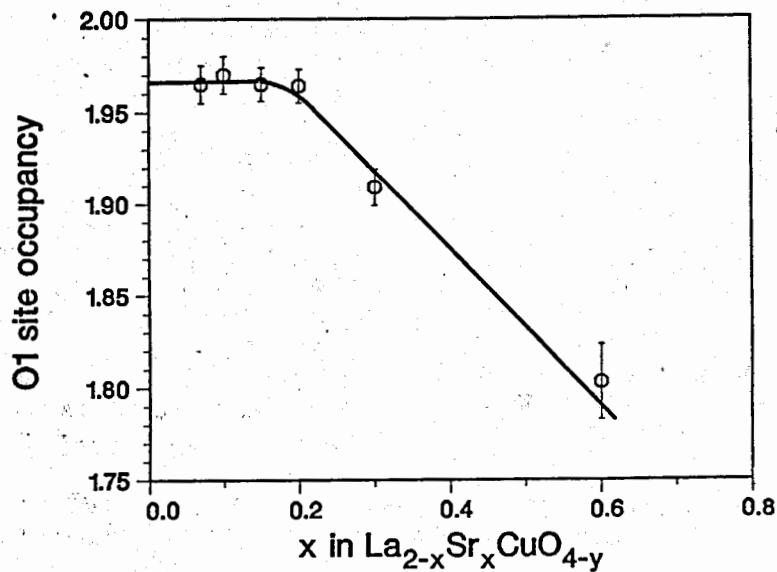


Рис. 6.
Заполнение позиций O1 в зависимости от x в $La_{2-x}Sr_xCuO_{4-y}$ /27/.

вакансий кислорода O1 в базисной плоскости с ростом x. На рис. 6 показана зависимость среднего числа заполнения позиций O1 от концентрации x в $La_{2-x}Sr_xCuO_{4-y}$. Увеличение числа вакансий кислорода может приводить к уменьшению концентрации носителей в этом соединении и подавлению сверхпроводимости.

Исследованию структуры соединения $YBa_2Cu_3O_{7-y}$ (YBCO) посвящено большое число работ (см. /27/). Наиболее интересные результаты получены методом дифракции нейтронов, который позволяет тщательно исследовать малые искажения структуры, вызванные вакансиями кислорода. Это соединение при y = 0 находится в орторомбической фазе, пр. гр. $Pmmm(D_{2h}^1)$. Прimitивная ячейка содержит одну формульную единицу, как показано на рис. 7 /27/. Вакансии кислорода здесь упорядочены, что приводит к образованию плоскостей Cu2 - O2, O3 и цепочек Cu1 - O1, соединенных общим ионом O4. Большие тепловые факторы для ионов кислорода O1, O4 свидетельствуют о сильном ангармонизме их колебаний. Согласно данным, полученным в /28/ методом дифракции нейтронов с высоким разрешением на порошке $YBa_2Cu_3O_{7-y}$ (для y = 0,09 и 0,14), тепловые факторы для ионов O1 (которые обозначены в /28/ как O4) имеют при T = 270K значения (в Å^2):

$$B_{11} = 2,24, \quad B_{22} = 0,29, \quad B_{33} = 0,98,$$

где B_{11} значительно превышает
изотропные тепловые факторы для остальных ионов: $B(04) = 0,75,$
 $B(02) = 0,62, \quad B(03) = 0,64.$

Здесь тепловые факторы определены согласно соотношениям: изотропные $\{ \sim \exp\{-B(\sin^2\theta/\lambda^2)\}$,
анизотропные $\{ \sim \exp\{-(h^2a^{*2}B_{11} + k^2b^{*2}B_{22} + \ell^2c^{*2}B_{33})\}$.

При этом даже при T = 5K $B_{11} = 0,94$ сохраняет большое значение. В связи с этим в работе /28/ была рассмотрена также модель разупорядоченных положений иона O1 по двум позициям, сдвинутым относительно оси цепочки на $\pm 0,1 \text{ Å}$ перпендикулярно к ней вдоль оси a. В этой модели изотропный тепловой фактор для иона O1 для двух позиций принимает нормальное значение: $B(O1) = 0,62 \div 0,35$

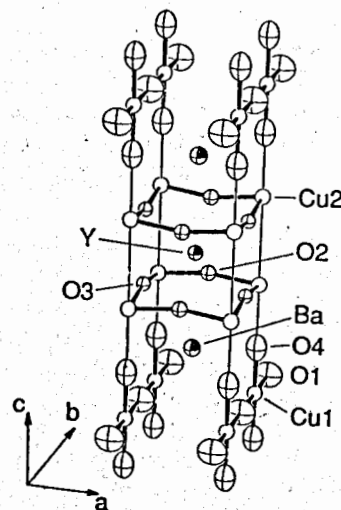


Рис. 7.
Структура $YBa_2Cu_3O_7$
в орторомбической фазе
 $Pmmm$ /27/.

($T_c = 270 \div 5$ К соответственно). Остальные структурные параметры имеют слабые аномалии вблизи 90К и 240К, которые отмечались, и в ряде других работ (см., например /29/), и могут быть связаны, как предполагают авторы /28/, с упорядочением ионов ОI по указанным двум позициям. Приведем основные структурные параметры для $YBa_2Cu_3O_{6.51}$ при $T = 95$ К, полученные в /28/: постоянные решетки (в Å): $a = 3,8099(1)$, $b = 3,8789(1)$, $c = 11,6425(3)$, длины связей (в Å): $Cu1-O1 = 1,941$; $Cu1-O4 \approx 1,957$; $Cu2-O2 = 1,925$; $Cu2-O3 \approx 1,957$; $Cu2-O4 \approx 2,277$. Как видно, длины связей $Cu-O$ для ближайших четырех ионов кислорода как в плоскости $Cu2-O2, O3$, так и в цепочках $Cu1-O1$ примерно одинаковы и соответствуют длинам связей в плоскости CuO для соединений $LMCO$. Расстояние $Cu2-O4$ в пирамиде CuO_5 меньше соответствующего расстояния $Cu-O2$ вдоль оси z в $LMCO$, что может играть определенную роль в усилении связи между плоскостями CuO в $YBCO$ соединениях и повышении T_c относительно $LMCO$ соединений.

Важной особенностью соединений $YBa_2Cu_3O_{7-y}$ является структурный фазовый переход из орторомбической фазы в тетрагональную, пр. гр. $P4/mmm$, при нагревании выше $700^\circ C$. При нагревании выше $400^\circ C$ содержание кислорода в образце начинает уменьшаться за счет образования вакансий на позициях ОI вдоль цепочек $Cu1-O1$. Кроме того, происходит постепенное заполнение позиций $(1/2, 0, 0)$ за счет выхода кислорода ОI с позиций $(0, 1/2, 0)$. В результате при $y \approx 0,5$ возникает разупорядоченная структура, показанная на рис. 8 /29,27/. Зависимость

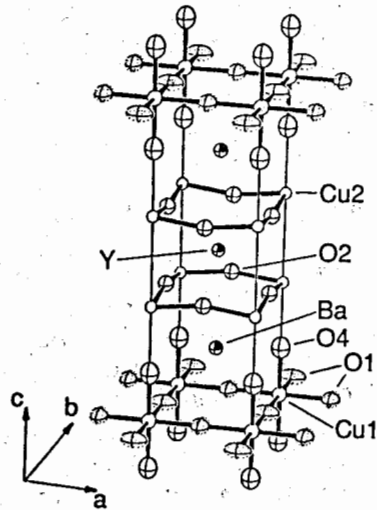


Рис. 8. Структура $YBa_2Cu_3O_{7-y}$ в тетрагональной фазе $P4/mmm$ /27/. 10

постоянных решетки и среднего числа заполнения позиций $(0, 1/2, 0)$ и $(1/2, 0, 0)$ от температуры нагревания в атмосфере кислорода показана на рис. 9 /29,27/. Результаты исследования тетрагональной фазы $YBa_2Cu_3O_{6.26}$ методом дифракции нейтронов на монокристалле представлены в работе /30/.

Под действием внешнего давления температура перехода из орторомбической фазы в тетрагональную понижается: например, при $y = 0,1$ температура перехода $T_d = 840$ К при нормальном давлении уменьшается до $T_d = 770$ К

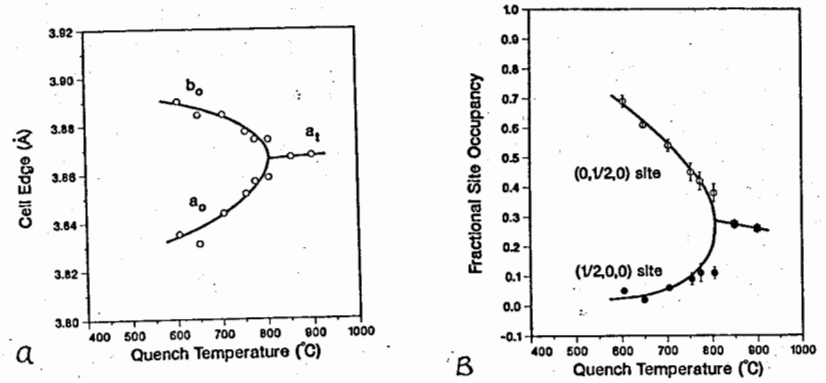


Рис. 9.

Температурная зависимость параметров решетки (а) и заполнения позиций $(0, 1/2, 0)$ и $(1/2, 0, 0)$ (в) в $YBa_2Cu_3O_{7-y}$ /27/.

и 520К при давлении $p = 1,4$ и $6,6$ Па соответственно /31/. Очевидно, что внешнее сжатие способствует более быстрому разупорядочению ионов ОI по двум позициям $(0, 1/2, 0)$ и $(1/2, 0, 0)$.

Зависимость постоянных решетки от давления в керамическом образце $YBa_2Cu_3O_{7-y}$ при комнатной температуре показана на рис. 10 /25/. Сжимаемость вдоль осей a и c оказывается одинаковой: $(1/a_0)(da/dp) \approx (1/c_0)(dc/dp) \approx 3 \cdot 10^{-4} (1/кбар)$ и выше сжимаемости в $La_{1.8}Sr_{0.2}CuO_4$. При этом авторы /25/ отмечают, что давление существенно повышает T_c в $LSCO$ соединениях, в то время как в $YBCO$ соединениях T_c лишь очень слабо зависит от давления.

При увеличении числа вакансий кислорода температура сверхпроводящего перехода понижается /32/. На рис. 11 представлены зависимости $T_c(y)$ и величины сопротивления $\rho(y)$ в нормальной фазе /32/. Уменьшение T_c можно связать с уменьшением числа носителей в соединении $YBCO$ с ростом числа вакансий кислорода, так же, как и в соединении $LSCO$ (см. рис. 6). Исследование проводимости в $YBCO$ от содержания кислорода в /33,34/ показывает, что при $7-y \approx 6,44$ происходит переход металл-диэлектрик типа Андерсона с полным подавлением сверхпроводимости. Вблизи этой же концентрации вакансий происходит и переход из орторомбической в тетрагональную фазу. Однако сверхпроводимость может наблюдаться и в тетрагональной фазе (при $y < 0,5$), которую можно стабилизировать заменой Cu на $4 \div 5\%$ Fe .

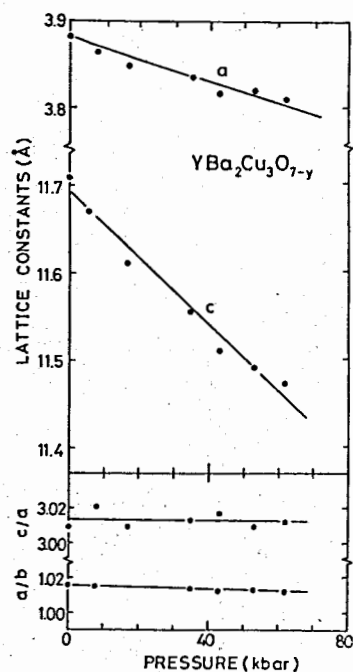


Рис. 10.

Зависимость постоянных решетки от давления в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ /25/.

($y < 0,5$). Такое постепенное уменьшение объема орторомбической фазы с ростом y может приводить к более плавному, чем на рис. II, уменьшению T_c . Весьма сложное упорядочение вакансий кислорода при $y \approx 0,15$ (или, соответственно, ионов кислорода при $y \approx 0,85$) на позициях OI в плоскости (001) было обнаружено в работе /38/. С помощью диффузного рассеяния электронов было показано, что вакансии (ионы) кислорода образуют сверхрешетку с размерами $2\sqrt{2}a \times 2\sqrt{2}a$, которая возникает при удалении каждого четвертого атома OI с каждой второй цепочки Cu1-O1 (см. рис. 7). При $y = 0,5$ вакансии заполняют каждую вторую цепочку, так, что возникает сверхрешетка $a \times 2a$. Подобное упорядочение вакансий может объяснить ступенчатый ход зависимости T_c от y на рис. II.

Переход из орторомбической фазы в тетрагональную наблюдается также при замещении Ba на редкоземельные ионы $Re = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Dy}$ /39/. Исследование соединений $\text{Re}(\text{Ba}_{2-x}\text{Re}_x)\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$

В работе /35/ наблюдалось плавное уменьшение T_c с ростом концентрации Fe в тетрагональной фазе (при 4% Fe $T_c = 39\text{K}$), что указывает на возможность сверхпроводимости в тетрагональной фазе. Подобные же результаты были получены в работе /36/, где тетрагональная фаза $P4/mmm$ наблюдалась вплоть до 4K в образце с замещением 5% Cu на Fe и $T_c = 78\text{K}$. При этом электронная дифракция с высоким разрешением обнаружила, однако, микродомены орторомбической фазы с размерами $20 \div 30 \text{ \AA}$. Как отмечалось в работе /37/, домены тетрагональной фазы состава $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$, соответствующего полному удалению кислорода с позиций OI на цепочках, могут наблюдаться и в орторомбической фазе $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$

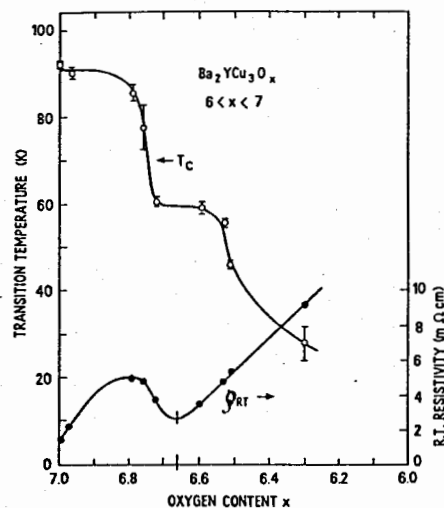


Рис. 11.

Зависимость температуры перехода T_c и сопротивления при комнатной температуре ρ_{RT} от содержания кислорода x в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ /32/.

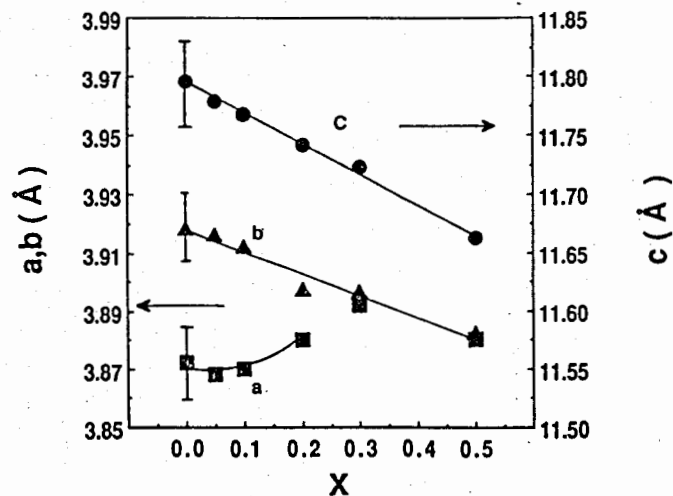


Рис. 12.

Параметры решетки в соединении $\text{Nd}(\text{Ba}_{2-x}\text{Nd}_x)\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ в зависимости от x /39/.

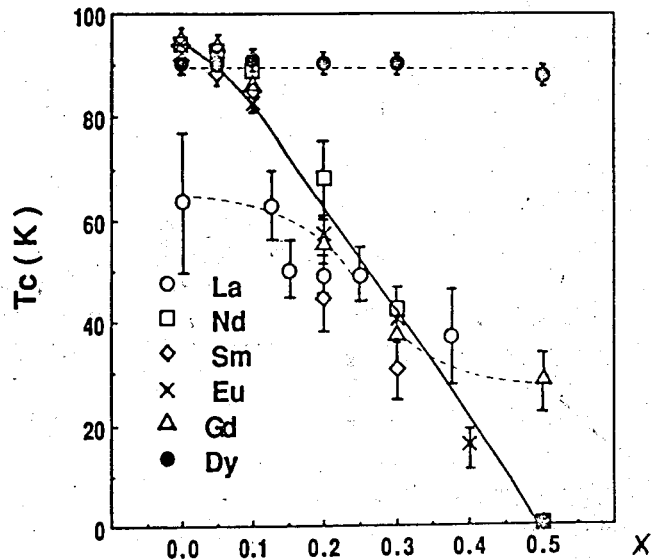


Рис. 13.
Зависимость $T_c(x)$ в соединениях $Re(Ba_{2-x}Re_x)Cu_3O_{7-y}$ /39/.

при $0 \leq x \leq 0,5$ показывает, что в зависимости от радиуса редкоземельного иона имеется определенная область концентраций x , при которых существует однофазный твердый раствор. На рис. 12 представлена зависимость постоянных решетки a , b и c от концентрации x для $Nd(Ba_{2-x}Nd_x)Cu_3O_{7-y}$, а на рис. 13 - зависимость T_c от x для ряда редкоземельных ионов /39/. Почти универсальная зависимость $T_c(x)$, полученная в этих соединениях, указывает на слабую чувствительность сверхпроводящего перехода к появлению магнитных моментов на узлах Ba при замещении его редкоземельным ионом. Отклонение от этой универсальной зависимости для Dy , Gd при $x > 0,3$ и La при $x > 0,2$ связано с тем, что в этих случаях образуется многофазная система: например, в случае Dy помимо сверхпроводящего соединения $DyBa_2Cu_3O_{7-y}$ с ростом x появляются несверхпроводящие фазы Dy_2BaCuO_5 и CuO /39/.

Переход из тетрагональной фазы $P4/mmm$ в орторомбическую $Pmmn$ при упорядочении ионов кислорода вдоль цепочек $Cu1-O1$ по оси b приводит к двойникованию кристалла и образованию системы доменов типа $(110)/(1\bar{1}0)$ /40/. Исследования с помощью электронной микроскопии высокого разрешения обнаруживают большое число других нарушений кристаллической структуры: неравномерное распределение кис-

лорода с образованием областей состава $YBa_2Cu_3O_8$ (при появлении тетраэдров CuO_6 в плоскостях CuO_2) и областей с недостатком кислорода $y \approx 1$, а также областей с катионным беспорядком: сдвигом плоскостей Y и Ba вдоль оси c и др. /41,37/. Все эти дефекты структуры имеют большое влияние на физические свойства соединений $YBCO$.

В заключение этого раздела обсудим структуру нового класса ВТСП на основе Bi и Tl , не содержащего редкоземельных ионов /6/. В работе /42/ был исследован монокристалл состава $Bi_{2,2}Sr_2Ca_{0,8}O_{8+\delta}$ с температурой перехода $T_c = 84$ К. На рис. 14 а показана структура этого соединения с орторомбической ячейкой с параметрами $a = 5,414 \text{ \AA}$, $b = 5,418 \text{ \AA}$ и $c = 30,89 \text{ \AA}$ (пр. гр. $Fmmm$), которая содержит одну формульную единицу $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$ ($Bi/2212$). Как и соединение $YBCO$, элементарная ячейка построена из пирамид CuO_5 (с расстоянием $Cu-O1$ в плоскости $\sim 1,9 \text{ \AA}$ и $Cu-O2$ вдоль оси $z \sim 2,2 \text{ \AA}$), разделенных ионами Ca (вместо Y в $YBCO$). Однако в отличие от $YBCO$ в этом соединении нет цепочек $Cu-O$ - их роль выполняет двойной слой Bi_2O_2 со структурой каменной соли. В работе /43/ в качестве основной в этом соединении выбирается тетрагональная элементарная ячейка (пр. гр. $I4/mmm$) с параметрами $a_t = b_t = 3,814 \text{ \AA}$, $c_t = 30,52 \text{ \AA}$, связанными с параметрами орторомбической ячейки соотношениями: $a \approx b \approx a_t \sqrt{2}$. Помимо орторомбического искажения этой псевдотетрагональной структуры наблюдается также несоразмерная модуляция с небольшой амплитудой, по-видимому, в слое Bi_2O_2 . При отклонении от стехиометрии ионы Bi могут занимать позиции Ca , что приводит также к определенному искажению структуры. Катионный беспорядок, возникающий при замене Ca на Sr , значительно меньше искажает структуру ввиду близости их ионных радиусов.

Помимо фаз $Bi/2212$ с $T_c = 85$ К в многофазных образцах наблюдались скачки сопротивления при $T = 100 \div 110$ К, которые свидетельствовали о существовании других фаз с более высокой T_c /42,43/. Дальнейший анализ показал, что возможно существование структур с большим числом плоскостей CuO_2 , разделенных ионами Ca , с общей формулой $A_2B_2Ca_{n-1}Cu_nO_{4+2n}$, где $A = Bi, Tl$, $B = Sr, Ba$ (см. например, /129/ и цитированную там литературу). На рис. 14 б приведены эти идеализированные структуры для $Tl_2Ba_2Ca_{n-1}Cu_nO_{4+2n}$ при $n = 1, 2, 3$ по работе /129/. В отличие от структуры $Bi/2212$ в соединениях $Tl/2212$ пирамида CuO_5 искажена значительно сильнее: расстояние $Cu-O1$ в плоскости $\sim 1,92 \text{ \AA}$, а расстояние $Cu-O2$ вдоль оси $z \sim 2,70 \text{ \AA}$.

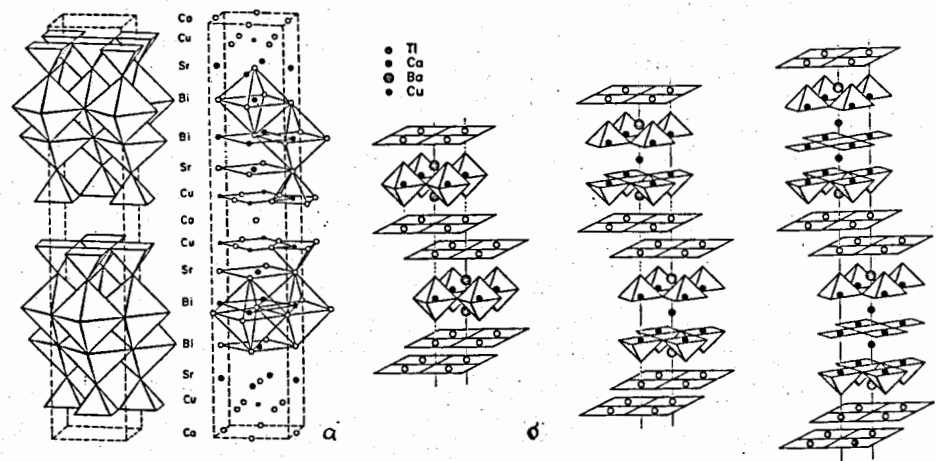


Рис. 14. Кристаллическая структура $Bi_2 Sr_2 Ca Cu_2 O_8$ (а) /42/ и структура $Tl_2 Ba_2 Ca_{n-1} Cu_n O_{4+2n}$ (б) для $n = 1, 2, 3$ /129/.

При этом расстояния $Tl-O3$ в плоскости $\sim 2,46 \text{ \AA}$ больше расстояний $Tl-O3$ и $Tl-O2$ вдоль оси z , $\sim 2,03 \text{ \AA}$ и $1,98 \text{ \AA}$ соответственно. Появление дополнительной плоскости CuO_2 в структуре при $n=3$ существенно изменяет основные параметры ячейки, увеличивая лишь постоянную вдоль оси z : для структуры с Tl (пр.гр. $I4/mmm$) имеем:

$$a = b = 3,855 \text{ \AA}, c = 29,318 \text{ \AA} \quad \text{и} \quad a = b = 3,850 \text{ \AA}, c = 35,88 \text{ \AA}.$$

Зависимость T_c от числа слоёв n следующая: для соединений с Bi $T_c = 85K (n=1), 90 \div 108K (n=2), 118 \div 125K (n=3)$; для соединений с Tl : $T_c \lesssim 22K (n=1), 85K (n=2), 110 \div 120K (n=3)$ (см., например /129 а, б/).

§ 2. Антиферромагнетизм высокотемпературных сверхпроводников

Интересной особенностью медно-оксидных сверхпроводников, носящей универсальный характер, является обнаружение в них антиферромагнитного упорядочения спинов меди в плоскостях CuO_2 . Хотя дальний порядок существует лишь в диэлектрической фазе этих соединений, где сверхпроводимость отсутствует, сильные антиферромагнитные корреляции спинов меди наблюдаются и в металлической фазе. Рассмотрим в связи с этим основные свойства антиферромагнитной фазы в $La_2 Cu O_4$ и в соединениях $R Ba_2 Cu_3 O_{7-y}$ ($R = Y, RE$ - редкоземельный ион), достаточно хорошо изученные в настоящее время.

2.1. Антиферромагнитные и структурные фазовые переходы в $La_2 Cu O_4$

Обнаружение антиферромагнитного упорядочения спинов $S = 1/2$ на ионах Cu^{2+} в состоянии $3d^9$, как в $La_2 Cu O_4$, так и в $Y Ba_2 Cu_3 O_{7-y}$ ($y > 0.5$) /44/, имеет большое значение для понимания механизмов сверхпроводимости в ВТСП (см. § 6).

Рассмотрим основные результаты для АФ-перехода в $La_2 Cu O_4$, полученные на основе метода рассеяния тепловых нейтронов /45-48/. Первые эксперименты /45, 46/ на порошках обнаружили магнитный пик рассеяния (100) (в орторомбической фазе), свидетельствующий об АФ-характере упорядочения спинов. Исследование с помощью поляризованных нейтронов /47/ однозначно подтвердило магнитный характер рассеяния и структуру АФ-фазы. Дальнейшие исследования дифракции нейтронов на монокристаллах /47/ и квазиупругого рассеяния /48/ позволили достаточно подробно описать основные характеристики АФ фазового перехода в этом соединении.

На рис. 15 /48/ представлена орторомбическая ячейка $La_2 Cu O_4$ с осями a, b, c , направления которых соответствуют направлениям $[1, 1, 0], [0, 0, 1]$ и $[1, -1, 0]$ в тетрагональной фазе (см. рис. 3). При

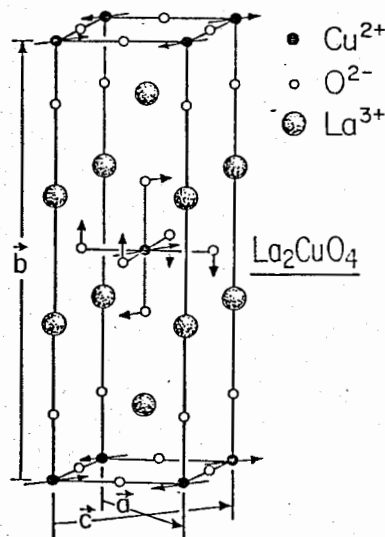


Рис. 15. Кристаллическая и магнитная структура орторомбической фазы $La_2 Cu O_4$ /48/.

этом $a \approx c \approx a_t \sqrt{2}$, $b \approx c_t$ и элементарная орторомбическая ячейка в два раза больше тетрагональной ячейки.

Направление спинов $S = 1/2$ на ионах Cu^{2+} однозначно связано с поворотом октаэдров CuO_6 : они направлены вдоль оси C $[001]$ и имеют АФ-модуляцию вдоль оси a $[100]$. Величина магнитного момента на узел меди $\mu \approx 0,4 \mu_B$. Для иона меди в состоянии Cu^{2+} со спином $S = 1/2$ магнитный момент должен равняться $\mu = g S \mu_B = 1,14 \mu_B$ при $g = 2,28$. Наблюдаемое в экспериментах меньшее значение магнитного момента может быть связано с квантовыми флуктуациями и влиянием ковалентной связи меди с ионами кислорода.

Температура АФ-перехода T_N оказывается очень чувствительной к концентрации вакансий кислорода, как и температура структурного перехода T_d . В модели изолятора Мотта-Хаббарда максимальной T_N и T_d следует ожидать при минимальном числе носителей (дырок). На рис. 16, взятом из обзора ^{/44/}, приведена зависимость $T_N(y)$ и $T_d(y)$ в $La_{2-2y}CuO_{4-y}$. Исследование примесной магнитной восприимчивости показывает, что в образце имеется небольшой дефицит La , $z \approx 0,02$, в результате чего минимальное число носителей (дырок) возникает при дефиците кислорода, $y \approx 0,03$, что и объясняет максимальное значение температуры T_N и T_d при $y \approx 0,03$. По мере увеличения содержания кислорода, $y \rightarrow 0$, происходит рост числа носителей (дырок на ионах O^-) и подавление АФ и структурного перехода. Интересно отметить, что высокотемпературная магнитная восприимчивость $\chi(T)$ ($T > 600K$) имеет различное поведение в тетрагональной и орторомбической фазах, что свидетельствует о значительном влиянии структуры на обменное взаимодействие спинов на узлах меди. При этом величина магнитного момента на узел меди, как показывают μSR -эксперименты ^{/49/}, не зависит от температуры T_N , т.е. величины y . Этот вывод не согласуется с результатами нейтронной дифракции на монокристаллах ^{/47/}, где были получены $\mu \approx 0,23 \mu_B$ при $T_N = 150K$ и $\mu \approx 0,17 \mu_B$ при $T_N \approx 50K$. Это различие в оценке магнитных моментов может быть связано с уменьшением объема АФ-фазы с понижением T_N (ростом y), поскольку в нейтронном эксперименте μ оценивается из интенсивности магнитного когерентного рассеяния.

Интересной особенностью фазовой диаграммы на рис. 16 является появление фазы спинового стекла в области низких температур при $y < 0,01$, в которой сохраняется АФ ближний порядок. Более детальное исследование локальных магнитных полей с помощью метода ЯМР на ионах ^{139}La в $(La_{1-x}Ba_x)_2CuO_4$ ^{/50/} подтверждает существование фазы спинового стекла (наличие замороженных магнитных полей) в области концентрации дырок $p = 2x < 0,05$, которая непосредственно переходит в металлическую сверхпроводящую фазу при $p > 0,05$ (см. рис. 17).

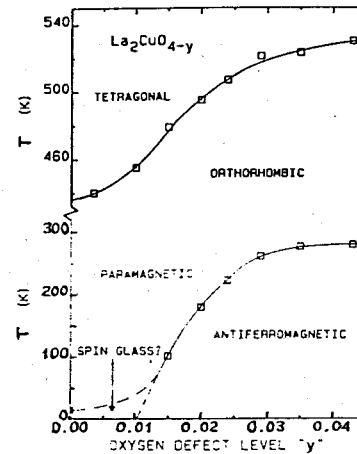


Рис. 16. Зависимость температур структурного и АФ фазовых переходов от y в $La_{2-2y}CuO_{4-y}$ ^{/44/}.

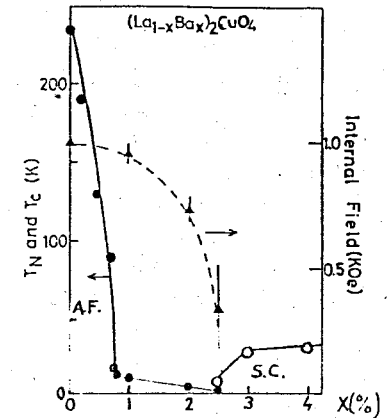


Рис. 17. Фазовая диаграмма $(La_{1-x}Ba_x)_2CuO_4$ ^{/50/}.

Эти же результаты подтверждаются в исследованиях с помощью μSR -метода ^{/49/}.

Наиболее тщательное исследование спиновых АФ-корреляций в La_2CuO_4 было проведено в работе ^{/48/} с помощью упругого, квазиупругого и неупругого рассеяния нейтронов на 4 монокристаллах, два из которых имели температуру АФ-перехода $T_N = 195K$ и $100K$ (после отжига в атмосфере кислорода), а два не имели дальнего АФ-порядка (за счет примесей Li^+ и Sr^{2+}). Все образцы обнаружили сильные АФ-корреляции даже при комнатной температуре. В чистых образцах корреляционная длина ξ менялась от 40 \AA ($500K$) до 400 \AA (при T_N), а в примесных кристаллах имела примерно постоянное значение $\xi = 20 \div 40 \text{ \AA}$. Диффузное рассеяние, обусловленное этими флуктуациями спина, показывает двумерный характер корреляций спинов в плоскостях CuO_2 с очень слабой анизотропией в плоскости (интенсивность рассеяния $S_{qa}(Q_{2D}) \approx S_{cc}(Q_{2D})$ для двумерных волновых векторов Q_{2D} в плоскости ac (см. рис. 15)). Величина АФ обменного взаимодействия для ближайших соседей Cu^{2+} в плоскости оценивается как $J_{nn} \sim 10^3 K$. Слабое обменное взаимодействие J_{\perp} между плоскостями CuO_2 приводит к дальнему 3-мерному АФ-порядку при $T_N \sim J_{\perp} \xi_{2D}^2$, где, учитывая полученные значения для $\xi_{2D}(T_N) \approx$

≈ 100 (в единицах расстояния между ближайшими соседями Cu^{2+}), находим $J_{\perp} \approx 0,02K$. При этом величина магнитного момента на узле меди, оцениваемая из интенсивности диффузного рассеяния, не зависит от образца (T_N , или концентрации примесей).

Отличительной особенностью квазиупругого рассеяния нейтронов в La_2CuO_4 является наличие возбуждений с высокой энергией, которые можно представить в виде спиновых волн с энергией $\omega = D/Q$, где величина дисперсии $D \approx 0,4 eV \cdot \text{Å}$ достигает больших значений за счет сильного обменного взаимодействия в плоскости.

В целом проведенные в ^{148/} исследования показывают, что магнитное поведение спинов на узлах Cu^{2+} в La_2CuO_4 может быть описано двумерным гейзенберговским гамильтонианом для спинов $S = 1/2$:

$$H = \frac{1}{2} \sum_{ij} J_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \quad (2.1)$$

с величиной взаимодействия для ближайших соседей $J_{nn} \sim 10^3 K$ в плоскости, малой величиной энергии анизотропии для флуктуации спинов в плоскости ac , $\Delta_{ac} \sim 0,03K$ и перпендикулярно плоскости ac , $\Delta_b \sim 0,1 K$. Межплоскостное взаимодействие $J_{\perp} \sim 0,02K$. Для такой квазидвумерной системы квантовые флуктуации играют определяющую роль, что приводит к интенсивному неупругому рассеянию нейтронов выше T_N без существенного критического квазиупругого рассеяния вблизи T_N . Наличие квантовых флуктуаций подавляет корреляционную длину до значений $\xi/a \sim 50$ при $T \rightarrow 0$.

Примеси существенно влияют на магнитные свойства La_2CuO_4 . Они создают дырки на узлах кислорода, O^- , которые за счет интенсивного обменного взаимодействия со спинами на узлах Cu^{2+} , разрушают АФ-корреляции спинов на узлах меди. Более подробно влияние примесей, дырок на узлах кислорода обсуждается в работе ^{151/}, где предложен модельный гамильтониан вида

$$H = J_{\sigma} (\vec{S}_1 + \vec{S}_2) \cdot \vec{\sigma} \quad (2.2)$$

Здесь J_{σ} - обменное взаимодействие для спина $\vec{\sigma}$ на узле кислорода с ближайшими спинами \vec{S}_1, \vec{S}_2 на узлах меди. Наличие такого взаимодействия приводит к эффективному ферромагнитному обмену для спинов \vec{S}_1, \vec{S}_2 :

$$H_{eff} = -K \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2, \quad (2.3)$$

где $K \gg |J_{nn}|$ и $K > 0$ при любом знаке J_{σ} в (2.2). Появление конкурирующих АФ (2.1) и ферромагнитного (2.3) взаимодей-

-вий приводит к разрушению АФ 2D-корреляций спинов в плоскости и быстрому подавлению дальнего АФ-порядка. Как показали дальнейшие исследования образцов $La_{2-x}Sr_xCuO_4$, приведенные этой же группой ^{148/}, в области концентраций $0,02 \leq x \leq 0,18$, в металлической (и сверхпроводящей) фазе сохраняются АФ двумерные корреляции на расстояниях $\xi \approx (3,8/\sqrt{x}) \text{ Å}$, соответствующих среднему расстоянию между дырками в плоскости CuO_2 .

Как отмечается в ^{151/}, интересной особенностью взаимодействия дырок на узлах кислорода в присутствии АФ упорядоченной системы спинов на узлах меди в плоскости CuO_2 является возникновение эффективного притяжения дырок, несущего дипольный характер. Учет этого взаимодействия, как обсуждается в работе ^{152/}, может приводить к образованию куперовских пар для носителей на несвязанных орбиталях (p_x, p_y) и сверхпроводимости с высокой T_c .

Интересной особенностью АФ упорядочения спинов в La_2CuO_4 является наличие слабого ферромагнитного момента в плоскостях CuO_2 , направленного перпендикулярно плоскости и имеющего противоположные направления в соседних плоскостях ^{153/}. Ферромагнитный момент ($\mu \approx 2,1 \cdot 10^{-3} \mu_B$ на атом меди) возникает при выходе спинов меди из плоскости ac при повороте их на небольшой угол ($\sim 0,17^\circ$) вследствие поворота октаэдров CuO_6 в орторомбической фазе (см. рис. 15). В соседних плоскостях октаэдры развернуты в противофазе, что приводит к противоположному направлению ферромагнитных моментов в соседних плоскостях. Взаимодействие спинов на узлах меди при этом может быть описано гамильтонианом ^{153/}:

$$H = \sum_{n,\delta} J_{nn\delta}^{\alpha\beta} S_n^{\alpha} S_{n+\delta}^{\beta}, \quad (2.4)$$

где вектор $\vec{\delta}$ определяет положения ближайших соседей. Анизотропный обменный интеграл имеет компоненты $|J^{cc}| > |J^{aa}| > |J^{bb}|$ и $J^{bc} = -J^{cb}$. Величина анизотропии $(J^{aa} - J^{cc})$, $(J^{bb} - J^{cc})$ значительно меньше антисимметричного члена $J^{bc} \approx 0,55 \text{ мэВ}$, а обменное взаимодействие в плоскости $J_{nn} = |J^{aa} + J^{bb} + J^{cc}| \approx 116 \text{ мэВ}$ значительно больше межплоскостного взаимодействия $J_{\perp} \approx 2,6 \cdot 10^{-3} \text{ мэВ}$. При действии внешнего магнитного поля H_e вдоль орторомбической оси b происходит опрокидывание ферромагнитных моментов M_b вдоль оси b при выполнении условия $H_e \cdot M_b \approx J_{\perp} S^2$. Наличие такого "скрытого" ферромагнитного момента в плоскостях меди объясняет пик в магнитной восприимчивости при $T \rightarrow T_N$, не характерный для АФ-переходов (см. ^{144/}), а также относительно большую часть в спектре спиновых волн в АФ-фазе, которую нельзя объяснить малой

величиной анизотропии $|J^{aa} - J^{cc}| \lesssim 10^{-2}$ мэВ /48/. Фазовый переход в поле H_c приводит и к существенному уменьшению сопротивления (\sim в два раза) в ферромагнитной фазе, что указывает на сильную связь электронной и спиновой подсистем в La_2CuO_4 /53/.

Для выяснения взаимосвязи структурного и АФ фазовых переходов можно воспользоваться феноменологической теорией, основанной на симметричном анализе /54/.

Структурный фазовый переход $D_{4h}^{17} \rightarrow D_{2h}^{18}$ происходит с волновым вектором в точке X зоны Бриллюэна объемноцентрированной тетрагональной (ОЦТ) решетки Браве (см. рис. 3). Двухлучевая звезда волнового вектора $\{\vec{K}_X(1,2)\} = \{(1/2)\vec{b}_3, (1/2)(\vec{b}_1 - \vec{b}_2)\}$ определяет два возможных лучевых домена в орторомбической фазе. Примитивная ячейка ОЦТ решетки, содержащая 1 формульную единицу, задается векторами трансляций:

$$\vec{a}_1 = (-\tau, \tau, \tau_2), \quad \vec{a}_2 = (\tau, -\tau, \tau_2), \quad \vec{a}_3 = (\tau, \tau, -\tau_2), \quad (2.5)$$

где $2\tau = a_c$ и $2\tau_2 = c_c$ - параметры ОЦТ ячейки (см. § I). Векторы обратной решетки определяются соотношениями:

$$\vec{b}_1 = \pi \left(0, \frac{1}{\tau}, \frac{1}{\tau_2}\right), \quad \vec{b}_2 = \pi \left(\frac{1}{\tau}, 0, \frac{1}{\tau_2}\right), \quad \vec{b}_3 = \pi \left(\frac{1}{\tau}, \frac{1}{\tau}, 0\right). \quad (2.6)$$

Фазовый переход $D_{4h}^{17} \rightarrow D_{2h}^{18}$ на луче $(1/2)\vec{b}_3$ описывается одномерным неприводимым представлением (НП) τ_3 (в обозначениях Ковалева /55/), что приводит к двухкомпонентному (при учете второго луча) параметру порядка $\{C_1, C_2\}$. Разложение свободной энергии по параметру порядка описывается стандартным в этом случае разложением:

$$F(C_i) = \frac{1}{2} r (C_1^2 + C_2^2) + \frac{u_1}{2} C_1^2 C_2^2 + \frac{u_2}{4} (C_1^4 + C_2^4) + O(C_i^6), \quad (2.7)$$

где $r = a(T - T_d)$, u_1 и u_2 - постоянные коэффициенты.

Деформационный вклад в свободную энергию в тетрагональной фазе имеет вид

$$F(\varepsilon_{\mu}) = \frac{1}{2} C_{11} (\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2) + C_{12} \varepsilon_1 \varepsilon_2 + C_{13} (\varepsilon_1 \varepsilon_3 + \varepsilon_2 \varepsilon_3) + \frac{1}{2} C_{33} \varepsilon_3^2 + \frac{1}{2} C_{44} (\varepsilon_4^2 + \varepsilon_5^2) + \frac{1}{2} C_{66} \varepsilon_6^2, \quad (2.8)$$

где использованы обозначения Фойгта для тензора деформаций ε_{μ} и коэффициентов жесткости $C_{\mu\nu}$ кристалла. Симметризованный квадрат НП τ_3 содержит инварианты $(C_1^2 + C_2^2)$ и $(C_1^2 - C_2^2)$, что

определяет взаимодействие параметра порядка с деформацией в виде

$$F(C_i, \varepsilon_{\mu}) = [\alpha (\varepsilon_1 + \varepsilon_2) + \beta \varepsilon_3] (C_1^2 + C_2^2) + \gamma \varepsilon_6 (C_1^2 - C_2^2). \quad (2.9)$$

При анализе магнитной структуры, возникающей в La_2CuO_4 при $T < T_N$, удобно воспользоваться псевдовекторными базисными функциями, которые являются симметризованными комбинациями атомных магнитных моментов на узлах меди. Экспериментально наблюдаемую магнитную структуру можно построить, используя базисные функции $\{S_1, S_2\} = \{S_x \mp S_y\}$ с волновыми векторами в точке X и S_2 с волновым вектором в точке $Z(0,0,1)$. Структурный переход идет по одному из двух лучей звезды $\{\vec{K}_X(1,2)\}$, а магнитный переход - по другому лучу этой же звезды. При этом упорядочение спина вдоль оси описывается сопутствующим параметром порядка (ПП) для однолучевой звезды \vec{K}_2 , который преобразуется как компонента спина S_2 . Разложение магнитной части свободной энергии по ПП $\{S_1, S_2\}$ и S_2 имеет вид

$$F(S_i) = \frac{v_N}{2} (S_1^2 + S_2^2) + \frac{u_{1N}}{2} S_1^2 S_2^2 + \frac{u_{2N}}{4} (S_1^4 + S_2^4) + \frac{a_2}{2} S_2^2, \quad (2.10)$$

где $v_N = a_N(T - T_N)$, а a_2 не зависит от T . Взаимодействие магнитного и структурного ПП описывается разложением:

$$F(C_i, S_i) = \lambda (S_1^2 + S_2^2) (C_1^2 + C_2^2) + \delta (S_1^2 - S_2^2) (C_1^2 - C_2^2) + \mu S_2^2 (C_1^2 + C_2^2) + \nu (C_1 S_2 S_2 - C_2 S_1 S_2), \quad (2.11)$$

где смешанный инвариант третьей степени возможен ввиду равенства суммы волновых векторов $\vec{K}_X(1) + \vec{K}_X(2) + \vec{K}_2$ вектору обратной решетки \vec{b}_1 . Взаимодействие магнитного ПП с деформацией описывается разложением типа (2.9) с заменой $C_i \rightarrow S_i$ и смешанными инвариантами с ПП S_2 /54/.

Анализ полного разложения свободной энергии (2.7)-(2.11) позволяет определить возможные фазы и равновесные значения ПП, а также скачки коэффициентов жесткости $C_{\mu\nu}$ при T_d и T_N /54/. Структурный переход при $T < T_d$ описывается решениями: $C_1 \neq 0$, $C_2 = 0$, $S_i = 0$ или $C_2 \neq 0$, $C_1 = 0$, $S_i = 0$, что соответствует двум лучевым доменам. При АФ-переходе при $T < T_N < T_d$ имеем решение: $C_1 \neq 0$, $S_2 \neq 0$, $S_2 \neq 0$, $C_2 = S_1 = 0$ или $C_2 \neq 0$, $S_1 \neq 0$, $S_2 \neq 0$, $C_1 = S_2 = 0$. При понижении температуры коэффициенты жесткости C_{11} , C_{12} , C_{33} , C_{66} скачком уменьшают свою величину при $T < T_d$, C_{44} остается постоянным, а C_{13} увеличивается. При $T < T_N$ происходит дополнитель-

ное их изменение. Скачкообразное изменение скорости звука при структурном переходе наблюдалось в ряде работ (см., например, /56/). Теоретическое обсуждение акустических аномалий на основе микроскопической модели приведено в /57/.

Структурный переход $D_{4h}^{17} \rightarrow D_{2h}^{18}$ в лантановых соединениях приводит к удвоению объема примитивной ячейки, которая при $T < T_d$ содержит уже 2 формульные единицы. При магнитном переходе происходит дальнейшее удвоение объема примитивной ячейки за счет удвоения ее периода вдоль оси z , что приводит к необходимости рассматривать 4-подрешеточную модель АФ /54б/.

2.2. Антиферромагнетизм в $YBa_2Cu_3O_{7-y}$

В соединении $YBa_2Cu_3O_{7-y}$ при $y \lesssim 1$ наблюдается антиферромагнитное упорядочение магнитных моментов на узлах меди в плоскостях CuO_2 /58,59/ при $T_N \approx 400 \div 500K$, которое вполне аналогично АФ-переходу в La_2CuO_4 . При замене ионов Y на редкоземельные ионы $Re = Gd, Dy, Sm$ возникает АФ-упорядочение магнитных моментов этих редкоземельных ионов при $T_N < 2K$ /60/. Если АФ-упорядочение в плоскостях CuO_2 существует только в несверхпроводящей, диэлектрической фазе при $y > 0,5$ /61/, то АФ-переход в системе редкоземельных ионов наблюдается и при $y \rightarrow 0$, когда система находится в сверхпроводящем состоянии. Это указывает на различную природу этих АФ фазовых переходов и их связь с электронными и сверхпроводящими свойствами иттриевых соединений.

Первоначально /58/ АФ фазовый переход в $YBa_2Cu_3O_6$ был обнаружен с помощью магнитного рассеяния нейтронов, при котором появлялся сверхструктурный рефлекс типа $(1/2, 1/2, \ell)$ в тетрагональной фазе. Измерение интенсивности рассеяния позволило определить АФ структуру: магнитный момент на ионах типа $Cu(2)$ (см. рис. 9), равный $\mu \approx 0,48 \mu_B$, оказался упорядоченным АФ в плоскости CuO_2 как и в La_2CuO_4 , при отсутствии определенного магнитного момента на ионах типа $Cu(1)$, которые при $y = 1$ имеют двухкратную координацию и находятся в состоянии $Cu^{1+}(3d^{10})$. В соседних плоскостях CuO_2 , разделенных ионами Y , магнитные моменты упорядочены также АФ образом. Дальнейшие исследования на монокристалле $YBa_2Cu_3O_6$ /59/ подтвердили эту структуру - она схематически показана на рис. 18, где магнитные моменты меди $Cu(2)$ условно направлены вдоль оси (100) . В этой работе $T_N = 420K$ при $\mu = 0,6 \mu_B$.

С повышением содержания кислорода температура Нееля быстро падает, и, как показывают исследования с помощью μSR метода /61/, при $7-y \approx 6,348 \div 6,400$ происходит "переключение" из АФ-состояния в сверхпроводящее состояние при низких температурах. Зависимость T_N и T_c от концентрации кислорода y представлена на рис. 19, взятом из обзора /44/ (см. также /61/).

Значительно более высокая температура АФ-перехода, $T_N = 400 \div 500K$, в $YBa_2Cu_3O_6$ по сравнению с $T_N \approx 250K$ в La_2CuO_4 может быть связана с квазидвумерным характером упорядочения магнитных моментов в плоскостях CuO_2 , как это обсуждалось в § 2.1. Ввиду малой анизотропии обмена $J^{\alpha\beta}$ в плоскости, их взаимодействие описывается почти изотропной моделью Гейзенберга. При этом трехмерное упорядочение при T_N обеспечивается слабой константой связи между плоскостями, $J_{\perp} \ll J$. Температура Нееля в такой квазидвумерной системе оценивается выражением /62/:

$$T_N = \frac{8\pi JS^2}{| \ln(J_{\perp}/J) |}$$

Связь между плоскостями CuO_2 в $YBa_2Cu_3O_6$ может быть существенно сильнее за счет большей величины сверхобмена $Cu^{2+}-O-Cu^{2+}$ по сравнению с La_2CuO_4 , где сверхобмен идет через цепочку $Cu^{2+}-O^2--La^{3+}-O^2--Cu^{2+}$. Полагая при этом одинаковую величину изотропного обмена в плоскости $J \approx 500 \div 600K$, $J_{\perp}/J \approx$

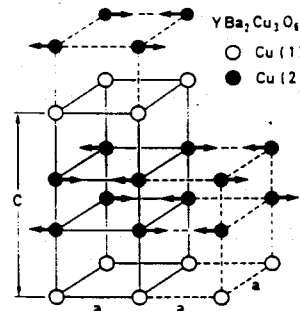


Рис. 18. Магнитная структура $YBa_2Cu_3O_6$. Направление спина на узлах $Cu(2)$ в плоскости ab условно представлено вдоль оси a /59/.

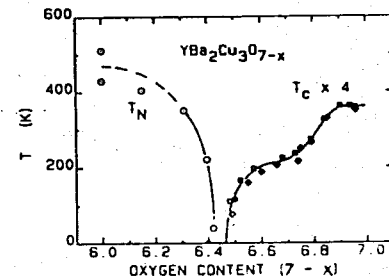


Рис. 19. Фазовая диаграмма $YBa_2Cu_3O_{7-y}$ /44/.

$\approx 10^{-5} \div 10^{-4}$ в La_2CuO_4 и $J_1/J \approx 10^{-3} \div 10^{-2}$ в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$, получаем T_N в последнем случае примерно в два раза выше ^{/62/}. Большая величина обмена J в плоскости может объяснить также почти не зависящую от температуры парамагнитную восприимчивость в области $T \ll T_N^{M'} \approx 2J \approx 1000\text{K}$. Само же существование сильных АФ-корреляций в плоскостях CuO_2 , которые, как и в La_2CuO_4 , могут сохраняться и выше T_N , может играть важную роль при объяснении механизма появления высоких T_c в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$. Подобные двумерные АФ-корреляции наблюдались при двухфотонном рассеянии света как в La_2CuO_4 ^{/66/}, так и в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.8}$ ^{/67/}.

АФ - упорядочение магнитных моментов редкоземельных ионов в соединениях $\text{ReBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ -у происходит и при $y \approx 0$ и практически не влияет на сверхпроводящие свойства соединений. Это явление обычно объясняют ионным характером состояний редкоземельных ионов, при котором они слабо влияют на спаренные электроны (дырки) в плоскостях CuO_2 . АФ-структура в соединениях $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, $\text{DyBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ одинаковы (см. ^{/63,64/}) - магнитные моменты Re -ионов направлены вдоль оси \vec{c} , а магнитная ячейка соответствует удвоенной во всех 3 направлениях кристаллической ячейки. На рис. 20, взятая из работы ^{/64/}, схематически показано упорядочение магнитных моментов Gd ($\mu \approx 7,4 \text{ MB}$) в $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, $T_N \approx 2,2\text{K}$.

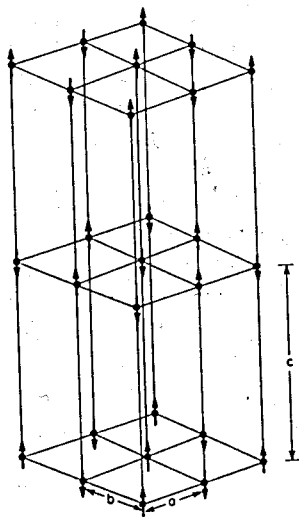


Рис. 20. Магнитная структура $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$. Показаны только ионы Gd ^{/64/}.

Важная информация о состоянии редкоземельных ионов и величине электрических полей на них получается при неупругом магнитном рассеянии нейтронов. Эти эксперименты позволяют измерить энергетические уровни $4f$ -электронов в кристаллическом электрическом поле для редкоземельных ионов, оценить их взаимодействие с электронами проводимости. Как показывают эксперименты ^{/65/}, $4f$ -электроны, действительно, слабо связаны с электронами проводимости.

§ 3. Термодинамические свойства высокотемпературных сверхпроводников

Исследование тепловых свойств сверхпроводников: теплоёмкости $C_p(T)$, ее скачка $\Delta C = (C_s - C_n) T_c$ при переходе из нормального (n) в сверхпроводящее (s) состояние, теплопроводности $\Lambda(T)$ и температурной зависимости критических магнитных полей $H_{c1,2}(T)$, глубины проникновения $\lambda(T)$ и других термодинамических характеристик в постоянных магнитных полях играет важную роль в выяснении механизмов высокотемпературной сверхпроводимости. Используя известные термодинамические соотношения для этих величин, следующие из феноменологической теории сверхпроводников 2-го рода (см., например ^{/68/} или ее обобщение ^{/69/}), можно определить ряд универсальных коэффициентов и сопоставить их с предсказаниями различных моделей. В частности, одним из важных вопросов, решение которого можно получить при исследовании теплоёмкости при сверхпроводящем переходе, является проблема существования сильной или слабой связи в ВСП ^{/70/}. Помимо этого измерение термодинамических величин позволяет определить ряд материальных констант этих соединений, что важно для прикладных целей.

3.1. Теплоёмкость ВСП

Результаты измерения теплоёмкости $C_p(T)$ ^{/71/} для $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$ (LSCO) и $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (YBCO) в широком интервале температур представлены на рис. 21. При комнатной температуре теплоёмкость обоих соединений достигает лишь 85 % от максимального значения в классическом пределе $3Nk$ (на грамм - атом), что указывает на существование высокочастотных мод колебаний решеток, не дающих вклада в теплоёмкость при этих температурах. Действительно, исследование фононного спектра решетки LSCO и YBCO методом неупругого рассеяния нейтронов (см. § 5) обнаруживает высокочастотные моды колебаний кислорода вплоть до 100 мэВ (более 10^3K).

На рис. 22 и 23, взятых из этой же работы ^{/71/}, представлены зависимости C/T^3 и C/T как функции T^2 соответственно. В случае диэлектрика с идеальным дебаевским спектром функция $C(T)/T^3$ не должна зависеть от T при температурах $T \lesssim \theta/10$, где θ - температура Дебая. Быстрый рост этой функции при $T < 10\text{K}$ свидетельствует об отклонении от закона Дебая, возможно, за счет электронного вклада (см. обсуждение ниже), а максимум в области $T_m \approx 20\text{K}$ указывает на существование дополнительной плотности фононных частот по отношению к дебаевской модели, $F_D(\omega) = A\omega^2/\theta^3$, в области частот $\omega_0 \sim 5T_m \sim 10\text{meV}$. Количественное описание теплоёмкости, представленной на рис. 22 с помощью шестипараметрической модели, содержащей линейный член γT ,

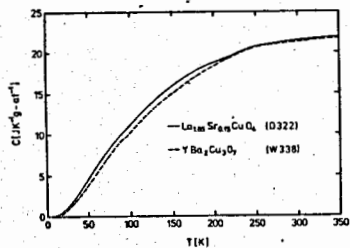


Рис. 21.

Теплоёмкость LSCO (сплошная кривая) и YBCO (пунктирная кривая) /71/.

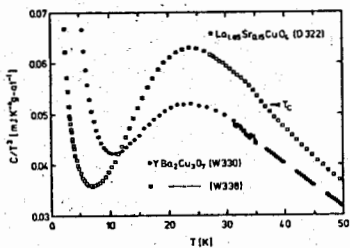


Рис. 22.

Зависимость C/T^3 от T для LSCO (светлые точки) и YBCO (тёмные точки) /71/.

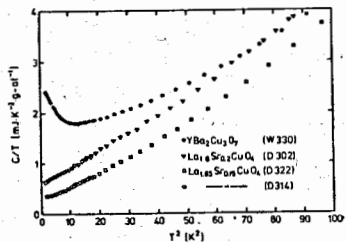


Рис. 23.

Зависимость C/T от T^2 для LSCO (светлые точки) и YBCO (темные точки) /71/.

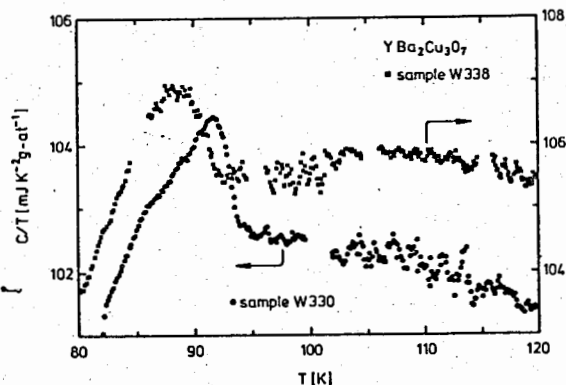


Рис. 24.

Скачок теплоёмкости в YBCO /71/.

и три дебаевских спектра для трех ветвей спектра фононов, нормированных на полное число колебаний $3N$ на один грамм-атом, позволило найти характерные параметры. Для LSCO - керамики было получено: $\gamma_r = 0,23 \text{ мДж/К}^2 \cdot \text{г-ат}$, температура Дебая при $T \rightarrow 0$ $\theta(0) = 40 \text{ К}$, $\omega_0 = 10,6 \text{ мЭВ}$ (21% всех $3N$ мод), максимальная частота спектра $\omega_m = 51 \text{ мЭВ}$. Для YBCO соответствующие параметры равны: $\gamma_r = 0,27 \text{ мДж/К}^2 \cdot \text{г-ат}$, $\theta(0) = 378 \text{ К}$, $\omega_0 = 11,3 \text{ мЭВ}$ (13% всех $3N$ мод), $\omega_m = 54 \text{ мЭВ}$. Как было показано в дальнейшем (см. § 5), появление низкочастотных мод в области $\omega_0 \approx 10 \text{ мЭВ}$ связано с сильноангармоническими колебаниями кислорода перпендикулярно связям Cu-O . В обычных металлах максимум плотности частот колебаний в этой области часто возникает за счет поперечной акустической ветви.

Более тщательное исследование теплоемкости C/T как функции T^2 , представленное на рис. 23, позволило найти линейный по температуре вклад в теплоемкость в пределе низких температур, $T \rightarrow 0$. В обычных сверхпроводниках, ввиду экспоненциальной зависимости теплоемкости в сверхпроводящей фазе от температуры, подобный линейный вклад при $T \rightarrow 0$ не наблюдается. Согласно же рис. 23 /71/, мы получаем для LSCO - керамики $\gamma_r = 0,8 \text{ мДж/К}^2 \cdot \text{г-ат} = 5,6 \text{ мДж/К}^2 \cdot \text{моль}$ и для YBCO - керамики $\gamma_r = 1,5 \text{ мДж/К}^2 \cdot \text{г-ат} = 19,5 \text{ мДж/К}^2 \cdot \text{моль}$. Как было выяснено в последующих экспериментах (см. обсуждение в конце этого раздела), величина этой "остаточной" линейной по температуре теплоемкости, $C_r = \gamma_r T$, сильно зависит от приготовления образца и может быть связана с наличием примесей или посторонних, не сверхпроводящих фаз.

Особенно большое внимание в экспериментах было уделено измерению скачка теплоемкости при сверхпроводящем переходе. Согласно термодинамическим соотношениям, не зависящим от модельных предположений, скачок теплоемкости $\Delta C(T_c) = (C_s - C_n)_{T_c}$ удовлетворяет соотношению Рутгерса:

$$\frac{\Delta C(T_c)}{T_c} = \frac{V}{4\pi} \left(\frac{dH_c}{dT} \right)_{T_c}^2, \quad (3.1)$$

где V - объем системы и H_c - термодинамическое критическое поле. (Для сверхпроводников 2-го рода $H_{c1} < H_c < H_{c2}$. В случае ВТСП $H_{c2} \gg H_c$ - см. § 3.2). Соотношение Рутгерса позволяет установить связь тепловых и магнитных характеристик сверхпроводника.

Измерение скачка теплоемкости позволяет также проверить универсальное соотношение

$$\frac{\Delta C(T_c)}{\gamma T_c} = A, \quad (3.2)$$

где постоянная $A = 1,43$ для модели БКШ в случае слабой связи, $\lambda < 1$, а γ определяет электронный вклад в теплоёмкость в нормальной фазе, $C_n = \gamma T$. К сожалению, прямое измерение γ в ВТСП затруднено ввиду большой величины решеточного вклада в теплоёмкость при $T > T_c$ и наличия остаточного $C_r = \gamma_r T$ вклада в теплоёмкость при $T \rightarrow 0$ в сверхпроводящей фазе.

Поэтому величину γ обычно оценивают из независимых измерений парамагнитной восприимчивости при $T \gg T_c$:

$$\chi(T) = \chi_0 + \frac{C}{T - T_c}, \quad (3.3)$$

где постоянная часть восприимчивости χ_0 определяется диамагнитным вкладом χ_d электронов внутренних оболочек, парамагнитным вкладом Ван Флека, χ_{vV} и суммой вкладов Паули χ_p и Ландау - Пауэрса χ_{L-P} . Последние вклады непосредственно связаны с плотностью электронных состояний на поверхности ферми $N(0)$, которая и определяет линейный вклад в теплоёмкость. Восприимчивость Паули при $T \ll \mu_F$ - энергии Ферми может быть представлена в виде:

$$\chi_p = N(0) \mu_B^2 S = \frac{3\gamma}{\pi^2(1+\lambda)} \mu_B^2 S, \quad (3.4)$$

где $S = (1 - N(0)I)^{-1}$ - стонеровский фактор усиления парамагнитной восприимчивости и $\lambda = N(0)V$ - константа электрон-фононной связи. Для идеального ферми-газа электронов, очевидно, $S \rightarrow 1$, $\lambda \rightarrow 0$ и $\gamma_0 = (\pi^2/3)N(0)$, так что

$$\chi_p^{(0)} = N(0) \mu_B^2 = \frac{3\gamma_0}{\pi^2} \mu_B^2. \quad (3.4a)$$

Последний член в (3.3) определяет восприимчивость Кюри - Вейсса, обусловленную магнитными примесями. Измеряя температурную зависимость (3.3) в области высоких температур, удается найти χ_0 и, учитывая (3.4) или (3.4a), оценить константу γ и проверить соотношение (3.2).

Измерению скачка теплоёмкости посвящено большое число работ. Поскольку T_c для ВТСП лежит в области температур, где решеточный вклад в теплоёмкость уже достаточно велик (см. рис. 21, 22), измерение малого скачка представляет определенные экспериментальные трудности.

Получаемые же при этом оценки $\Delta C/T_c$ также сильно зависят от обработки экспериментальных данных. Поэтому приведенные в литературе данные для скачка теплоёмкости имеют определенный разброс. На рис. 24 показана зависимость C/T для $YBCO$ керамики в области температуры перехода, приведенная в работе /71/. Значения этих скачков, измеренные для $LSCO$ -керамик с 30 % точностью и $YBCO$ -керамик - с 20 % точностью, следующие:

$$\frac{\Delta C}{T_c} = 2 \frac{\text{мДж}}{\text{К}^2 \cdot \text{г}} = 14 \frac{\text{мДж}}{\text{К}^2 \cdot \text{моль Cu}} \quad (La_{1.85}Sr_{0.15}CuO_4),$$

$$\frac{\Delta C}{T_c} = 3 \frac{\text{мДж}}{\text{К}^2 \cdot \text{г}} = 13 \frac{\text{мДж}}{\text{К}^2 \cdot \text{моль Cu}} \quad (YBa_2Cu_3O_7).$$

Авторы /71/ отмечают, что скачки теплоёмкости, отнесенные к 1 моль меди, имеют близкое значение. В работе /72/ для скачка теплоёмкости в $YBCO$ -керамике было получено значение

$$\frac{\Delta C}{T_c} = 48 \pm 2 \frac{\text{мДж}}{\text{К}^2 \cdot \text{моль}} \approx 3,7 \frac{\text{мДж}}{\text{К}^2 \cdot \text{г}}$$

(1 грамм-атом = (1/13) - моль $YBCO$). Независимое измерение χ_0 согласно (3.3) и использование формулы (3.4a) позволило авторам /72/ определить значение постоянной

$$\gamma = 36 \pm 3 \frac{\text{мДж}}{\text{К}^2 \cdot \text{моль}}$$

и найти константу $A = 1,33$ в (3.2), близкую к значению 1,43 в теории слабой связи БКШ. На основе соотношения Рутгерса (3.1) было также определено значение производной

$$\left(\frac{dH_c}{dT}\right)_{T_c} = 2,24 \cdot 10^{-2} (T_L / K) = 224 (\text{Э}/K).$$

Наиболее полные исследования скачка теплоёмкости и магнитных свойств сверхпроводящих керамик $YBaCu_3O_7$ были проведены в работе /73/. Независимое измерение сопротивления $\rho(T)$, диамагнитной восприимчивости χ_{ac} в слабом переменном внешнем поле (эффект экранировки), эффекта Мейсснера $M(T)$ и теплоёмкости $C(T)$ на ряде образцов высокого качества позволило получить ряд интересных результатов. Характерные результаты измерений представлены на рис. 25. Было выяснено, что "обращение в ноль" сопротивления происходит обычно на несколько градусов выше температуры перехода, определяемой по максимуму скачка теплоёмкости или эффекту экранирования (см.

рис. 25). Была установлена также корреляция между скачком теплоёмкости и величиной эффекта Мейсснера – максимального значения обе величины достигают в наиболее однородных образцах. Измерение статической парамагнитной восприимчивости (3.3) позволило также оценить величину (3.4) и сделать определенные выводы о значении константы γ .

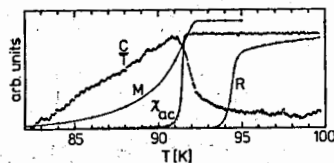


Рис. 25.

Температурные зависимости сопротивления R , диамагнитной восприимчивости в переменном поле χ_{ac} , намагнитченности M (в поле $H \parallel c$) и теплоёмкости C/T вблизи сверхпроводящего перехода в $YBCO$ керамике [73].

Для "наилучшего" образца с максимальным значением $\Delta C/T_c$ и χ_0 авторы приводят следующее значение для скачка теплоёмкости:

$$\frac{\Delta C}{T_c} = 57 \frac{\text{мДж}}{\text{К}^2 \cdot \text{моль ф.е.}} = 19 \frac{\text{мДж}}{\text{К}^2 \cdot \text{моль Cu}} = 4,4 \frac{\text{мДж}}{\text{К}^2 \cdot 2\text{-ат.}} = 86 \frac{\text{мкДж}}{\text{К}^2 \cdot 2}$$

Для оценки константы γ авторы использовали формулу (3.2), где для константы A согласно теории [70] в приближении сильной связи было принято значение $A = 1,7$. При этом для отмеченного выше образца

$$\gamma = 33 \frac{\text{мДж}}{\text{К}^2 \cdot \text{моль ф.е.}} = 11 \frac{\text{мДж}}{\text{К}^2 \cdot \text{моль Cu}}$$

Сопоставляя этой константе перенормированную плотность состояний

$$\tilde{N}(0) = N(0) (1 + \lambda) = \frac{3\gamma}{\pi^2} \Rightarrow 0,54 \frac{1}{\text{эВ} \cdot \text{ат.спин}}$$

и сравнивая ее с перенормированной плотностью состояний $N(0) = 3,4 (\text{эВ} \cdot \text{ат.спин})^{-1} \Rightarrow 0,13 (\text{эВ} \cdot \text{ат.спин})^{-1}$, полученной в зонных расчетах, авторы действительно получают большую константу связи: $1 + \lambda \approx 4,1$.

Независимое измерение статической парамагнитной восприимчивости (3.3) позволило установить корреляцию между величиной χ_p , пропорциональной согласно (3.4) γ , и скачком теплоёмкости (3.2): $\chi_p \sim \Delta C/T_c$.

Для коэффициента пропорциональности было найдено экспериментальное значение, которое привело к соотношению для стонеровского фактора в виде

$$S = 0,42 (1 + \lambda) A.$$

Подставляя сюда $1 + \lambda \approx 4,1$ и $A = 1,7$, авторы находят $S \approx 3$, что подтверждается прямой оценкой S по формуле (3.4) с плотностью состояний $N(0)$, взятой из зонных расчетов. Таким образом, как отмечают авторы [73] приближение сильной связи оказывается непротиворечивым. Если же использовать приближение слабой связи, полагая в (3.2)

$A = A_{vcs} = 1,43$, то получаемые при этом значения $S \approx 1$, $\lambda \approx 0,7$, хотя и не противоречат полученным экспериментальным данным, но требуют существования высокой плотности электронных состояний и высокой характеристической частоты $\bar{\omega}$, ответственной за сверхпроводящее спаривание, $T_c / \bar{\omega} \ll 1$. Учитывая другие экспериментальные факты, авторы считают последнее предположение о слабой связи в $YBCO$ маловероятным.

Интересной особенностью полученных в [73] результатов является независимость температуры сверхпроводящего перехода от изменения плотности состояний, которая оценивается по величине скачка теплоёмкости (3.2) или парамагнитной восприимчивости (3.4): в то время как последние величины меняются от образца к образцу (в зависимости от их приготовления) в отношении 0,6:1, T_c остается в интервале 90–93К. В целом же полученные в этой работе значения для $(\Delta C/T_c)$ и γ представляются наиболее точными и согласуются с результатами других авторов.

Как было отмечено выше (см. рис. 23), наблюдение линейного по температуре вклада в теплоёмкость в сверхпроводнике при $T \rightarrow 0$ представляется необычным в рамках стандартной теории сверхпроводимости. В связи с этим в ряде работ (см., например [74–79]) были проведены тщательные измерения низкотемпературной теплоёмкости C/T при $T \rightarrow 0$. На рис. 26 представлены результаты работы [74], где авторы получают следующие значения для константы γ_r "остаточного" линейного по температуре вклада, $C_r = \gamma_r T$, для ряда керамик $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ в зависимости от x :

$$\gamma_r = 4,2 (x=0); 3,5 (x=0,28); 6,3 (x=0,7) \frac{\text{мДж}}{\text{К}^2 \cdot \text{моль ф.е.}}$$

Подобное же измерение для керамики $LSCO$ дает константу $\gamma_r = 2 (\text{мДж}/\text{К}^2 \cdot \text{моль ф.е.})$, значение которой не меняется под действием внешнего поля $H = 10 \text{Тл} = 10^5 \text{Э}$. В этой же работе была исследована теплоёмкость "сопутствующих" фаз при синтезировании керамик $YBCO$. На

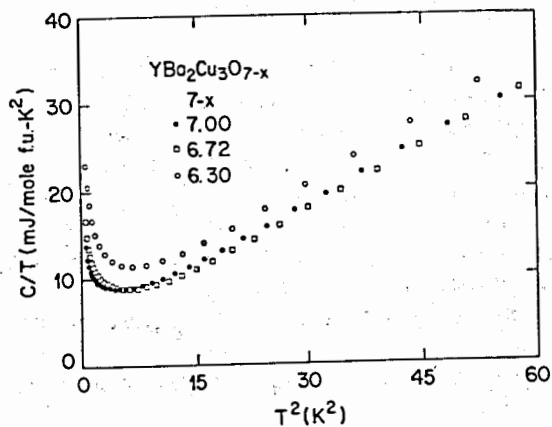


Рис. 26.
Теплоёмкость C/T как функция T^2 для $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ /74/.

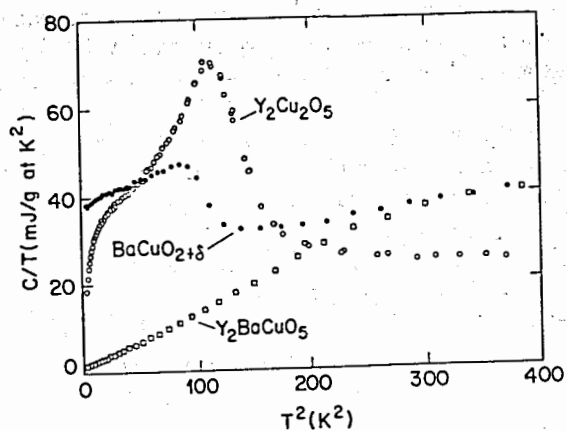


Рис. 27.
Теплоёмкость C/T как функция T^2 для $Y_2Cu_2O_5$, $BaCuO_{2+\delta}$, Y_2BaCuO_5 /74/.

рис. 27 приведены эти зависимости C/T для наиболее характерных сопутствующих соединений. Как отмечают авторы, небольшая примесь фазы $BaCuO_{2-\delta}$, для которой эффективная $\gamma_r \approx 150$ (мДж/К²·моль Cu) в 100 раз превышает γ_r для YBCO керамики, может объяснить наблюдаемое значение γ_r в сверхпроводящих образцах YBCO керамик. К аналогичным выводам приходят и авторы работ /75,76/, где в зависимости от приготовления YBCO керамики получают $\gamma_r = 1 \div 5$ (мДж/К²·2-ат) = 13 ÷ 65 (мДж/К²·моль) /75/ и эффективную константу $\gamma_r \approx 40$ (мДж/К²·2-ат) для соединения $Ba_2CuO_{2+\delta}$ /76/. В работе /77/ отмечается, что неконтролируемое содержание фазы $BaCuO_2$ в YBCO керамике препятствует однозначному определению "собственной" (если она существует) остаточной линейной теплоёмкости. При этом значение γ_r , полученное в /77/ для $YBa_2Cu_3O_{7-y}$ оказываются слабо зависящими от y : $\gamma_r (y=1) \approx 5,4$ (мДж/К²·моль), $\gamma_r (y=0,1) \approx 6,3$ (мДж/К²·моль).

Интересные результаты для зависимости $\gamma_r(x)$ для $(La_{1-x}M_x)_2CuO_4$ были получены в работе /78/ (см. рис. 28). Авторы отмечают, что в диэлектрической АФ-фазе при концентрации дырок $p = 2x < 0,02$ линейный вклад в теплоёмкость исчезает. В то же время γ_r принимает

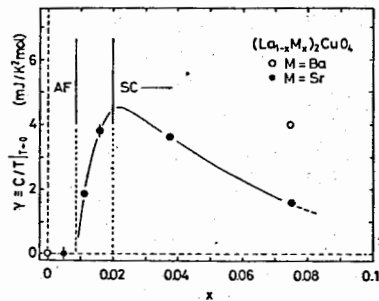


Рис. 28.
Зависимость от концентрации x линейного вклада в теплоёмкость $\gamma_r = (C/T)|_{T \rightarrow 0}$ в $(La_{1-x}M_x)_2CuO_4$ для $M = Ba$ (светлые точки), $M = Sr$ (темные точки) /78/.

большие значения в несверхпроводящей диэлектрической фазе, $0,02 < p < 0,04$, где отсутствуют (при $T \rightarrow 0$) свободные носители, которые могли бы дать линейный вклад в теплоёмкость. Вклад двухуровневых систем в линейную теплоёмкость невелик, но оценкам авторов /78/ $\gamma_r T \approx 0,1 \div 1$ (мДж/К²·моль) и не может объяснить быстрый рост γ_r в области $p \approx 0,04$. В целом большой разброс значений $\gamma_r = 1 \div 5$ (мДж/К²·моль) для соединений $La_{2-x}M_xCuO_4$ ($M = Ba, Sr$) (см. /78/) не позволяет предложить единое объяснение ненулевых значений остаточной линейной теплоёмкости. Наиболее вероятной причиной может быть наличие примесей, обладающих магнитным моментом (например, Cu^{2+} в диэлектрической фазе), вклад которых в АФ-фазе "замораживается". Объяснение же линейного вклада в тепло-

ёмкость на основе теории резонирующих валентных связей (см. § 6) за счет возбуждения "спинов" требует более тщательной экспериментальной проверки.

В заключение этого раздела отметим работу /79/, где помимо теплоёмкости была измерена также теплопроводность для La_2CuO_4 и $YBCO$ -керамики. Линейный вклад в теплоёмкость в кристаллическом образце La_2CuO_4 оказался на порядок меньше такого же вклада в $YBCO$ керамике. Теплопроводность в керамических образцах $LSCO$ и $YBCO$ в области температур $1 < T < 10K$ описывалась зависимостью $\Lambda = AT^2$, которая становилась более сложной при более низких температурах. При $T < 0,1K$ был обнаружен также ядерный вклад в теплоёмкость, $C_N \sim 1/T^2$, за счет ядер меди с ненулевым ядерным спином.

3.2. Критические магнитные поля

Уже в первых экспериментах, где исследовалось влияние внешнего магнитного поля на температуру сверхпроводящего перехода, было обнаружено, что зависимость $H_{c2}(T)$ в керамических образцах $LSCO$ и $YBCO$ имеет аномальное поведение: вблизи T_c отсутствует линейная область $H_{c2} \sim (T_c - T)$, характерная для обычных сверхпроводников, а производная (dH_{c2}/dT) принимает столь большие значения, что можно ожидать аномально высоких критических полей, $H_{c2} = 200 \div 300 T_c (T_c = 10^4 G)$ и, соответственно, больших критических токов разрушения сверхпроводимости. Последнее обстоятельство имеет большое значение при создании сверхпроводящих магнитов с рекордными параметрами. Дальнейшие исследования, однако, показали, что критические токи в керамических образцах малы, $J_c \leq 10^3 A/cm^2$, что было связано, в основном, с гранулярным характером этих образцов. Поэтому значительный интерес представляло исследование критических магнитных полей в монокристаллах. В настоящем разделе мы приведем некоторые результаты таких исследований (см. /80-82/).

В работе /80/ была исследована зависимость $H_{c2}(T)$ по изменению сопротивления $\rho(T)$ в магнитном поле в монокристаллах $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ и $YBa_2Cu_3O_{7-y}$. Внешнее поле не только сдвигает температуру T_{c0} "полного" обращения в нуль сопротивления, но и значительно размывает переход. Поэтому $H_{c2}(T)$ принимало равным тому значению магнитного поля, при котором сопротивление составляло 50% (или 90%) от сопротивления в нормальной фазе монокристалла $YBCO$ (или $LSCO$). На рис. 29,30 приведены эти зависимости для монокристаллов $LSCO$ и $YBCO$ соответственно. Обращает на себя внимание большая анизотропия для критических полей вдоль оси \vec{c} (перпендикулярно плоскостям CuO_2) и в базисной плоскости (в плоскости CuO_2). Выбирая область $\sim 20^\circ$

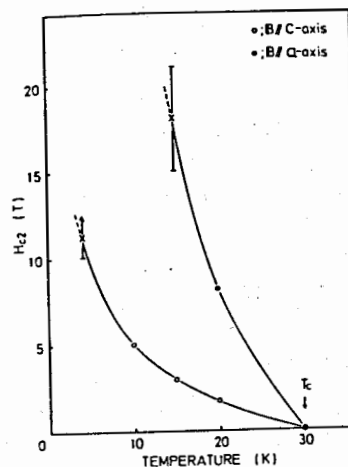


Рис. 29.

Температурная зависимость H_{c2} для $\vec{B} \parallel \vec{c}$ -оси (светлые точки) и $\vec{B} \parallel \vec{a}$ -оси (темные точки) в монокристалле $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ /80/.

вблизи T_c , для $LSCO$ получаем средний наклон $(-dH_{c2}/dT) \approx 0,3 \div 4 (T_c/K)$ для магнитных полей вдоль и перпендикулярно оси \vec{c} соответственно. Для $YBCO$ кристаллов наклон $(-dH_{c2}/dT) \approx 0,37 \div 1,95 (T_c/K)$ для направлений магнитного поля вдоль оси \vec{c} и вдоль \vec{a} (или \vec{b}) в орторомбической фазе. Анизотропия кристаллических полей в $LSCO$ оказывается выше, чем в кристаллах $YBCO$: отношение производных в первом случае равно 13, а во втором - 5. Близкие результаты были получены и в других работах (см., например /81/, данные которой приведены в табл. 3.1).

Высокая анизотропия критических магнитных полей должна приводить к анизотропии и связанных с ними физических параметров - корреляционной длины $\xi(T)$ и глубины проникновения магнитного поля $\lambda(T)$, которые в изотропном случае определяются соотношениями:

$$H_{c2} = \frac{\phi_0}{2\pi\xi^2}, \quad H_{c1} = \frac{\phi_0}{4\pi\lambda^2} \ln \frac{\lambda}{\xi}, \quad (3.5)$$

где $\phi_0 = \pi\hbar^2/e = \hbar^2/2e = 2 \cdot 10^{-7} G \cdot cm^2$ - квант магнитного потока. Последнее соотношение для первого критического поля получено в

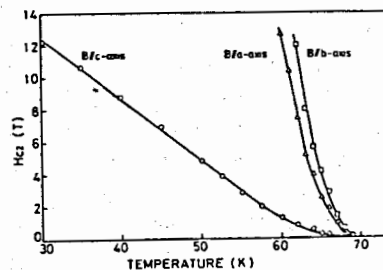


Рис. 30.

Температурная зависимость H_{c2} в монокристалле $YBa_2Cu_3O_{7/80}$.

пределе $\lambda \gg \xi$, который выполняется для ВТСП ввиду малой длины когерентности, $\xi \sim d$, где d - межатомное расстояние. Столь малые длины когерентности и определяют большие значения H_{c2} . Эта специфика ВТСП - малая длина когерентности и высокая анизотропия критических полей - требует обобщения феноменологической теории Гинзбурга - Ландау, на основе которой обычно проводится обработка экспериментов по исследованию термодинамических свойств сверхпроводников во внешних магнитных полях. Рассмотрим основные соотношения такой теории, следуя работе /69/.

Учет анизотропии в приближении эффективной массы сверхпроводящих пар электронов приводит к следующему выражению для функционала Гинзбурга - Ландау /69/:

$$F = F_{n0} + \int dV \left\{ \frac{B^2}{8\pi} + a|\Psi|^2 + \frac{1}{2} \beta |\Psi|^4 + \frac{1}{4m_\mu^*} \left| -i\hbar \nabla_\mu - \frac{2e}{c} A_\mu \right|^2 \right\}, \quad (3.6)$$

где F_{n0} - свободная энергия нормального состояния сверхпроводника в отсутствие магнитного поля $\vec{B} = \text{rot } \vec{A}$. Феноменологические параметры $a = \alpha t$, $t = (T/T_c - 1)$, β и эффективная масса пар сверхпроводящих электронов $2m_\mu$ ($\mu = x, y, z$) определяют свойства в сверхпроводящем состоянии при ненулевых значениях комплексного параметра порядка $\Psi(\vec{r}) = \eta(\vec{r}) \exp(i\varphi(\vec{r}))$, где $\eta(\vec{r})$ - модуль и $\varphi(\vec{r})$ - фаза параметра порядка. Равновесные значения параметра порядка и сверхпроводящий ток (при $B \neq 0$) определяются минимумом функционала (3.6) при варьировании его по $\Psi(\vec{r})$ и $A_\mu(\vec{r})$:

$$\frac{1}{4m_\mu^*} \left(-i\hbar \nabla_\mu - \frac{2e}{c} A_\mu \right)^2 \Psi + a\Psi + \beta |\Psi|^2 \Psi = 0, \quad (3.7)$$

$$\vec{j}_\mu = -\frac{ie\hbar}{2m_\mu^*} (\Psi^* \nabla_\mu \Psi - \Psi \nabla_\mu \Psi^*) - \frac{2e}{m_\mu^* c} |\Psi|^2 A_\mu, \quad (3.8)$$

где $\text{rot } \vec{B} = (4\pi/c) \vec{j}_\mu$. Граничные условия определяются из требований непрерывности всех компонент вектора индукции B_μ и определенных условий поведения $\Psi(\vec{r})$ на границе сверхпроводника. Последние удобней всего сформулировать, определяя функционал поверхностной свободной энергии того же вида, что и (3.6):

$$F_s = F_{ns} + \int \{ a_s |\Psi_s|^2 + \dots \} dS, \quad (3.9)$$

где Ψ_s - значения функции Ψ на поверхности S сверхпроводника. Коэффициент a_s можно выразить через разность локальных значений температуры сверхпроводящего перехода в объеме сверхпроводника T_c и в

поверхностном слое $T_{c,s}$: $a_s = \alpha (T_c - T_{c,s}) \frac{d}{T_c}$, где d - толщина слоя порядка постоянной решетки. С этой константой удобно связать характерную длину Λ_μ :

$$\Lambda_\mu = \frac{\hbar^2}{4m_\mu^* a_s} = \frac{\xi_\mu^2(0)}{d} \frac{T_c}{T_c - T_{c,s}}, \quad (3.10)$$

называемую длиной экстраполяции, которая на феноменологическом уровне характеризует границу сверхпроводника. Для $T_{c,s} > T_c$ $\Lambda_\mu < 0$.

Корреляционная длина или длина когерентности определяется соотношением:

$$\xi_\mu(T) = \left(\frac{\hbar^2}{4m_\mu^* |a|} \right)^{1/2} \equiv \xi_\mu(0) \frac{1}{\sqrt{t}}. \quad (3.11)$$

В обычных сверхпроводниках $\Lambda / \xi(0) \sim \xi(0)/d \gg 1$. В ВТСП, где $\xi \sim d$, следует ожидать $|\Lambda| \sim \xi$. Корреляционная длина (3.11) определяет характерные расстояния, на которых сохраняется когерентность корреляционной функции для параметра порядка

$$\langle \Psi(\vec{r}) \Psi(0) \rangle \sim \frac{1}{r} \exp\{-\xi/r\}. \quad (3.12)$$

В отсутствие магнитного поля при $T < T_c$ равновесное значение параметра порядка, нормируемое обычно на концентрацию сверхпроводящих пар $n_s/2$, равно

$$|\Psi_0|^2 = \eta_0^2 = \frac{1}{2} n_s = -\frac{a}{\beta} = \frac{\alpha}{\beta} |t|, \quad t < 0. \quad (3.13)$$

При фазовом переходе теплоемкость испытывает скачок (на единицу объема):

$$\frac{\Delta C}{T_c} = \frac{\alpha^2}{6T_c^2} = A, \quad (3.14)$$

где A - параметр, введенный в (3.2).

Термодинамическое критическое поле $H_c(T)$, определяемое из условия равновесия нормальной и сверхпроводящих фаз, в однородном случае определяется соотношением:

$$H_c = \left(\frac{4\pi \alpha^2}{6} \right)^{1/2} = \left(\frac{4\pi \alpha^2}{6} \right)^{1/2} |t|, \quad t < 0. \quad (3.15)$$

Глубина проникновения $\lambda_\mu(T)$ для магнитного поля вдоль оси симметрии кристалла $\mu = z$ и параллельного его поверхности характеризуется величиной:

$$\lambda_z(T) = \left(\frac{m_z^* c^2 \epsilon}{8\pi e^2 |a|} \right)^{1/2} = \frac{\lambda_z(0)}{\sqrt{t}} \quad \text{и} \quad \frac{\lambda_z}{\lambda_{x,y}} = \left(\frac{m_z^*}{m_{x,y}^*} \right)^{1/2} \quad \text{при} \quad m_x^* = m_y^*. \quad (3.16)$$

Отношение длин (3.16) и (3.11)

$$\chi_\mu = \frac{\lambda_\mu}{\xi_\mu} = \frac{m_\mu^* c \sqrt{\epsilon}}{\sqrt{2\pi} e t} \quad (3.17)$$

для сверхпроводников 2-го рода $\chi > 1/\sqrt{2}$ и для ВТСП $\chi \gg 1$. При этом при внешних полях $H = H_{c1} < H_c$ магнитное поле начинает проникать в сверхпроводник, образуя квантовые вихри, а при $H = H_{c2}$ сверхпроводник полностью переходит в нормальное состояние путем фазового перехода 2-го рода. Величина H_{c2} для магнитного поля вдоль основной кристаллографической оси определяется соотношением

$$H_{c2}^2 = \sqrt{2 \chi_x \chi_y} H_c = \frac{\phi_0}{2\pi \xi_x \xi_y} \quad \text{и} \quad \frac{H_{c2}^2}{H_{c2}^2} = \left(\frac{m_{x,y}^*}{m_z^*} \right)^{1/2} \quad \text{при} \quad m_x^* = m_y^*. \quad (3.18)$$

В случае $\chi_\mu \gg 1$ для первого критического поля при этом имеем

$$H_{c1}^2 = \frac{e n \sqrt{\chi_x \chi_y}}{\sqrt{2 \chi_x \chi_y}} H_c = \frac{\phi_0}{4\pi \lambda_x \lambda_y} e n \sqrt{\chi_x \chi_y}. \quad (3.19)$$

Соотношения (3.18), (3.19) обобщают формулы (3.5), написанные для изотропного случая.

Приведенные выше соотношения справедливы в классической области температур, $|t| \gg t_G$, где флуктуации параметра порядка $|\delta \Psi|^2 \ll |\Psi_0|^2$ - равновесного значения (3.13). Температура флуктуационной области определяется соотношением /69/:

$$t_G = \left(\frac{1}{4\pi \sqrt{2}} \frac{k_B T_c (\beta/\alpha^2)}{\xi_x \xi_y \xi_z} \right)^2 = \frac{1}{32\pi^2} \left(\frac{k_B}{\Delta C d^3} \right)^2 \left(\frac{d}{\xi} \right)^6, \quad (3.20)$$

где $\bar{\xi} = [\xi_x(0) \xi_y(0) \xi_z(0)]^{1/3}$. Для ВТСП, где $\bar{\xi} \sim d$, эта область оказывается значительно шире, чем в обычных сверхпроводниках с $\bar{\xi} \gg d$: согласно оценкам /69/, $t_G = (0,2 \div 2) \cdot 10^{-4}$, что составляет область температур $\sim 10^{-2}$ К для YBCO. Для оценки температурной зависимости параметров (3.15)-(3.19) в критической области $t < t_G$ можно воспользоваться приведенными формулами, совершая в них замену феноменологических констант: $\alpha = \alpha t \rightarrow a_0 t |t|^{1/3}$, $\beta \rightarrow \beta_0 t^{2/3}$ и дополнительно учитывая логарифмические флуктуационные поправки к теплоемкости (см. /69/). Вне критической области в достаточно

широком интервале температур $t \sim 10^2 t_G$ можно ожидать наблюдения гауссовских корреляционных поправок порядка $\sqrt{|t|/t_G}$ к классическим температурным зависимостям (см. /69/). Однако наблюдение этих температурных отклонений требует значительного увеличения точности эксперимента, а также учета ряда дополнительных явлений: влияние неоднородности образца и наличия дефектов, которые могут существенно влиять на температурную зависимость физических параметров. В частности, наличие плоскостей двойникования в орторомбической фазе YBCO (см. § I) может приводить к появлению локализованной на плоскости двойникования сверхпроводимости с критической температурой, большей, чем в объеме T_c . В работе /83/, например, обсуждается вклад сверхпроводимости плоскостей двойникования в температурную зависимость теплоемкости вблизи T_c и проводится сопоставление с экспериментально наблюдаемой зависимостью $C_p(T)$ для монокристалла YBCO /84/.

Рассмотренная выше феноменологическая теория позволяет описать температурную зависимость термодинамических параметров сверхпроводника в области температур, не очень далеких от T_c , где справедливо разложение по параметру порядка Ψ . Для исследования всей температурной области необходимо включить свободную энергию сверхпроводника на основе определенной микроскопической модели. В случае обычных сверхпроводников в качестве такой модели используется обычно модель Бардина - Купера - Шриффера, которая приводит в приближении слабой связи к определенным универсальным соотношениям. Учет сильной электрон-фононной связи, которая может наблюдаться в ВТСП при $T_c > \bar{\omega}$ - средней частоты фононов, приводит к определенным отклонениям от этих универсальных соотношений (см. например, /70/ и работы /85-87/. Поэтому исследование термодинамики ВТСП, как это уже отмечалось выше, играет важную роль в выяснении вопроса, применима ли теория БКШ к ВТСП с учетом возможных поправок за счет сильной связи. Как обсуждалось в § 3.1, данные о скачке теплоемкости с учетом теории, развитой в /70/, не противоречат теории сильной связи в YBCO. Сопоставление экспериментальных данных, полученных при исследовании магнитных явлений в ВТСП, $H_{c2}(T)$, $\lambda(T)$, $H_{c1}(T)$ и др. пока что не дало однозначных результатов (см., например, /87,88/) и поэтому на их обсуждении мы не останавливаемся.

Приведем в заключение этого раздела ряд экспериментальных данных, полученных при измерении H_{c1} в монокристалле $YBa_2Cu_3O_7$ при низких температурах ($T = 11$ К) в работе /82/. На рис. 3I показаны соответствующие параметры: анизотропные экранирующие токи j_s^α и глубины проникновения λ_μ^α для магнитных полей, направленных вдоль оси $\alpha = c$ кристалла и в базисной плоскости вдоль оси

$\alpha = a$ соответственно. Для поля вдоль оси c кристалла глубины проникновения вдоль осей a и b $\lambda_{a,b}^c$ определяются токами экранирования в базисной плоскости $j_b^c \approx j_a^c$ и поэтому $\lambda_a^c \approx \lambda_b^c$. Для поля H^α , перпендикулярного оси c кристалла, $\alpha = a(b)$ глубина проникновения в плоскости ab $\lambda_{a(b)}^\alpha$ определяется током

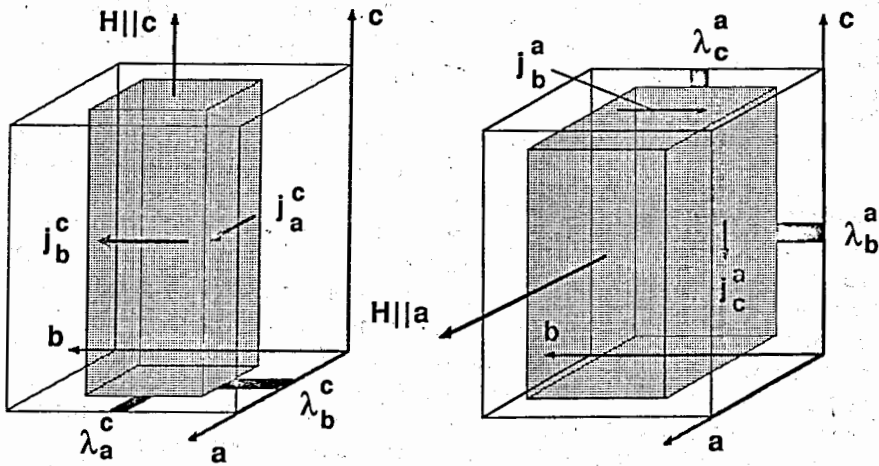


Рис. 3.1.

Глубины проникновения магнитного поля λ_μ^α и соответствующие экранирующие токи j_s^α для магнитных полей H^α , направленных вдоль осей $\alpha = c$ и $\alpha = a$ соответственно [82].

вдоль оси c $j_c^{a(b)}$, а глубина проникновения вдоль оси c $\lambda_c^{a(b)}$ — током в плоскости ab $j_{b(a)}^{a(b)}$. Поскольку токи в плоскости ab для полей одинаковой напряженности вдоль оси c и $a(b)$ равны; то и $\lambda_c^{a(b)} = \lambda_{a,b}^c$. В случае же, если ось c является "жестким" направлением в сверхпроводнике для экранирующих токов, т.е. $j_c \ll j_{a,b}$, то глубина проникновения в ab плоскости будет значительно больше для полей в плоскости ab , чем для полей вдоль оси c : $\lambda_{b(a)}^{a(b)} \gg \lambda_{a,b}^c$.

В табл. 3.1 приведены значения критического поля H_{c1} , измеренные по началу отклонения от линейной зависимости кривой намагниченности

ти $M^\alpha = -(1/4\pi)(1-n)H^\alpha$, где n — размагничивающий фактор, и ряд параметров, вычисленных на основе феноменологической теории с учетом анизотропии эффективных масс. Для корреляционной длины ξ_μ было принято определение, следующее из соотношения для H_{c2} (3.18), а H_{c1} определялось соотношением типа (3.19). Отношение $H_{c1}^\alpha / H_{c2}^\alpha$ позволяет найти согласно (3.18), (3.19) величину параметра χ^α , связанного с корреляционными длинами ξ_μ и глубинами проникновения λ_μ^α в общем случае формулами

$$\chi^c = \frac{\lambda_{a,b}^c}{\xi_{a,b}}, \quad \chi^{a(b)} = \left(\frac{\lambda_{a(b)}^{a(b)} \lambda_c^{a(b)}}{\xi_{a(b)} \xi_c} \right)^{1/2}. \quad (3.21)$$

Таблица 3.1. Критические поля H_{c1}^α и токи j_{c1}^α , корреляционная длина ξ_μ , глубина проникновения магнитного поля λ_μ^α и параметр χ^α при $T = 4K$ в монокристалле YBCO [82] и значения $(dH_{c2}/dT)_{T_c}$ [80, 81].

	$H \parallel c$	$H \parallel a, b$
$H_{c1} (Гс)$	690 ± 50	120 ± 10
$j_{c1}^{a,b} (A/cm^2)$	$6 \cdot 10^7$	$1 \cdot 10^7$
$j_{c1}^c (A/cm^2)$		$1,2 \cdot 10^6$
$H_{c2} (Т)$	$35 \div 70$	230
$\xi_{a,b} (\text{А})$		$31 \div 22$
$\xi_c (\text{А})$		$4,8 \div 6,7$
χ	$29 \div 44$	230
$\lambda_{a,b}^\alpha (\text{А})$	$900 \div 950$	$8400 \div 7800$
$\lambda_c^\alpha (\text{А})$		$900 \div 950$
$-(dH_{c2}/dT)_{T_c} (Т/К)$	$0,55 \div 1,1$	$3,6$
$-(dH_{c2}/dT)_{T_c} (Т/К) / 80/$	$0,37$	$1,95$
$-(dH_{c2}/dT)_{T_c} (Т/К) / 181/$	$0,46$	$2,3$

Зная величину χ^α и H_{c1}^α , можно определить глубину проникновения λ_μ^α и найти корреляционные длины согласно (3.19), (3.21). Для оценки критического поля $H_{c2}(0)$ использовалась экстраполяция по производной $(dH_{c2}/dT)_{T_c}$, значения которой и соответствующие H_{c2} приведены в табл. 3.1. (Для сравнения даны также значения этой производной, приведенные в работах [80, 81]). Для $H_{c2}^{a,b}$ принято одно значение, а для H_{c2}^c — два значения, которым соответствуют два значения параметров, связанных с H_{c2}^c . Критические токи экрани-

рования j_{c1}^α оценивались из уравнений Максвелла, где было использовано приближение типа

$$\frac{H_{c1}^2}{\lambda_x} \approx \frac{dH_{c1}^2}{dx} = \frac{4\pi}{c} j_{c1}^y.$$

Как отмечают авторы, полученные в /82/ значения для H_{c1} существенно меньше, а значения λ и χ существенно больше аналогичных величин, найденных в работе /81/. С другой стороны, глубина проникновения λ , полученная в /82/, значительно меньше оценок, приведенных в /69/ на основе феноменологической теории Гинзбурга - Ландау с учетом анизотропии эффективных масс. Оценивая эту анизотропию по отношению $\chi^{a,b}/\chi^c$, авторы /82/ получают отношение эффективных масс ~ 63 , а с учетом анизотропии H_{c1}^α и χ^α - отношение масс ~ 78 . Подобная оценка по анизотропии H_{c1}^α дает отношение масс 43. В целом, полученная авторами анизотропия полей H_{c1}^α согласуется с анизотропией других электронных характеристик, например, проводимости в нормальном состоянии $\rho_{a,b}/\rho_c \approx 30 \div 100$ в зависимости от температуры. В то же время значительно большая анизотропия масс, полученная из H_{c1}^α , по сравнению с H_{c2}^α , возможно, указывает, что феноменологическая теория с учетом анизотропии только эффективных масс недостаточна для описания сильно анизотропного кристалла $YBCO$ в сверхпроводящем состоянии. С микроскопической точки зрения, к столь большой анизотропии может приводить квазидвумерная поверхность Ферми в этих слоистых сверхпроводниках с выделенной плоскостью сильно связанных атомов $Cu-O$ (см. § 4) и соответствующая анизотропия сверхпроводящей щели, которая наблюдается в туннельных и др. экспериментах (см. § 4.5).

Помимо измерения кривой намагниченности $M(T)$, ценную информацию о глубине проникновения $\lambda(T)$ и $H_{c1}(T)$ может дать метод вращения спина мюона, ЭПР, ЯМР, спектры и др. (см. /6/). Весьма интересные результаты по прямому наблюдению гексагональной решетки магнитных вихрей в $YBCO$ при полях $H > H_{c1}$ в области низких температур были получены в /89/. Измеренный при этом квант магнитного потока оказался равным $hc/2e$, что подтверждает существование куперовской пары с зарядом $2e$.

Большое практическое значение имеет исследование влияния облучения на сверхпроводящие свойства ВТСП. Небольшие дозы облучения быстрыми нейтронами при потоках $\Phi \leq 10^{17} \text{ см}^{-2}$ существенно не влияют на сверхпроводящие свойства, в том числе на критические магнитные поля и токи. Однако при больших дозах $\Phi > 10^{18} \text{ см}^{-2}$ происходит быстрое падение T_c и критических токов (см. /90/, /6/).

* См. также оценку параметров теории Гинзбурга - Ландау в /163/.

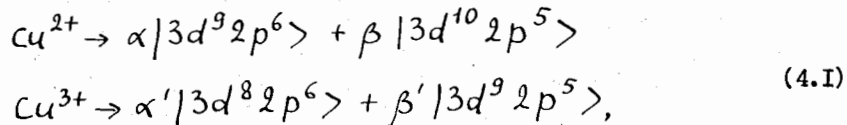
§ 4. Электронные свойства высокотемпературных сверхпроводников

Сверхпроводящие свойства металлов существенным образом определяются их электронными свойствами в нормальном состоянии, и поэтому изучение последних имеет важное значение для выяснения природы сверхпроводимости в новых оксидных сверхпроводниках. По электронному строению эти соединения можно отнести к классу ионных полупроводников, металлическая проводимость в которых возникает при изменении стехиометрии соединения. Электронная структура их определяется весьма сложным взаимодействием локализованных и зонных состояний электронов, которое чувствительно к небольшим изменениям структуры. В связи с этим мы обсудим сначала кристаллохимические аспекты электронного строения оксидных сверхпроводников, обусловленные индивидуальными свойствами образующих их ионов (см. например /91/), а затем приведем основные результаты расчетов электронной зонной структуры из "первых принципов", играющих важную роль в понимании электронных свойств этих соединений. Сопоставление теоретических расчетов с экспериментальными исследованиями электронной структуры методами оптической и рентгеновской спектроскопии показывает большую роль электронных корреляций в оксидных сверхпроводниках, учет которой в стандартных схемах зонных расчетов представляет принципиальную трудность. Имея определенные представления об электронном строении ВТСП, мы обсудим экспериментальные результаты по измерению сопротивления и эффекта Холла в монокристаллах некоторых сверхпроводников. Результаты по измерению сверхпроводящей щели оптическими методами и на основе туннельной спектроскопии обсуждаются в конце раздела.

4.1. Кристаллохимическое строение оксидных сверхпроводников и влияние примесей замещения

Как показывают теоретические расчеты и эксперименты, выполненные различными методами, металлические свойства медно-окисных ВТСП в основном определяются взаимодействием электронов на внешних оболочках меди и кислорода, в то время как остальные ионы имеют хорошо локализованные заряды и образуют ионный остов решетки. Так, валентность ионов Y^{3+} , La^{3+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} и ряда редкоземельных ионов $Re = Sm^{3+}$, Eu^{3+} и т.д. в соединениях $RBa_2Cu_3O_{7-y}$, $(RBCO)$ $R = Y, Re$, $La_{2-x}M_xCuO_{4-y}$ ($LMCO$) фиксирована, а валентность меди и кислорода считается зависящей от концентрации x примесей $M = Sr^{2+}$, Ba^{2+} , ... и содержания кислорода y . При $x=0$, $y=0$ в $LMCO$ медь находится в состоянии $Cu^{2+}(3d^9)$. Внесение двухвалентных примесей M^{2+} повышает эффективную валент-

ность меди, а появление вакансий кислорода, $y > 0$ - понижает её до значения $z = 2 + x - 2y$. В соединениях $RBCO$ имеются два неэквивалентных положения меди: $Cu2$ в плоскостях и $Cu1$ - в цепочках (см. рис. 7). Обычно предполагается, что $Cu2$ находится в состоянии Cu^{2+} , а состояние $Cu1$ зависит от числа вакансий: при $y = 0$ имеется состояние Cu^{3+} , а при $y = 1$ - состояние Cu^{1+} , так что усредненная валентность меди $z = 2 + (1-2y)/3$. Если учесть, что обычно вакансии собираются в цепочке в домене $1/37$, т.е. формула $RBa_2Cu_3O_{7-y}$ имеет вид: $RBa_2(Cu_3O_7)_{1-y} \cdot (Cu_3O_6)_y$, для эффективной валентности получим $z = 2 + (1-y)/3$, поскольку Cu^{1+} не участвует в распределении заряда по позициям $Cu1-Cu2$. Сильная гибридизация состояний $3d$ -электронов меди и $2p$ -электронов кислорода приводит к дальнейшему перераспределению зарядов, так что возникают смешанные $3d-2p$ состояния:



в которых при $\beta \neq 0$ и $\beta' \neq 0$ дырка в $3d$ -оболочке меди переносится на заполненную $2p$ -оболочку кислорода. Рассмотрим эти состояния более подробно.

Заполненная $3d$ -оболочка меди (Cu^{1+}) содержит 10 электронов, распределенных по 2 электрона с противоположными спинами, на 5 $3d$ -уровнях. В атоме в поле сферической симметрии энергия $3d$ -уровней вырождена. Значение ее в ряду $3d$ -элементов для меди достигает минимального значения: $\epsilon_{Cu}^0 = -20, 14$ эВ (см., например ^{192/}). Кристаллическое поле решетки снимает это вырождение, как это показано на рис. 32. В поле кубической симметрии (O_h) 5 одноэлектронных уровней расщепляются на дублет $e_g = \{d(x^2-y^2), d(3z^2-r^2)\}$ и триплет $t_g = \{d(xy), d(yz), d(xz)\}$. Величина расщепления в кубическом поле $\Delta = \Gamma \div 2$ эВ. При понижении симметрии до тетрагональной (D_{4h}) происходит расщепление дублета e_g и от триплета отделяется уровень $d(xy)$.

В La_2CuO_4 медь находится в центре октаэдра CuO_6 , сильно вытянутого вдоль оси z : расстояние $a(Cu-O) = 1,89 \text{ \AA}$ в плоскости много меньше расстояния в $b(Cu-O) = 2,43 \text{ \AA}$ вдоль оси z (см. § I). В $YBCO$ медь в плоскости $Cu2-O(2,3)$ находится на оси вытянутой пирамиды CuO_5 , а в цепочках $Cu1-O1$ - в центре слегка искаженного квадрата CuO_4 (см. рис. 7). Рассматривая пирамиду CuO_5 и квадрат CuO_4 как предельные случаи сильно искаженных октаэдров (1 или 2 кислорода удалены на бесконечно большое расстояние), можно ожидать, что расщепление $3d$ -уров-

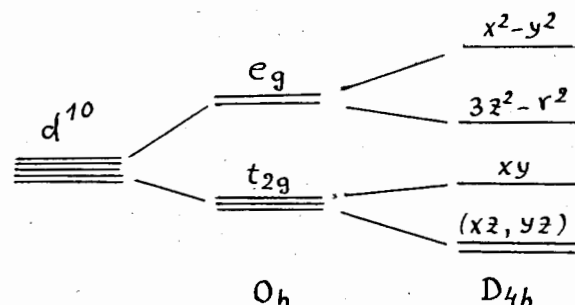


Рис. 32.

Схема расщепления одночастичных d -уровней в кристаллическом поле кубической (O_h) и тетрагональной (D_{4h}) симметрии.

ней увеличивается по мере перехода от октаэдров CuO_6 в La_2CuO_4 к пирамиде CuO_5 и далее к квадрату CuO_4 в $YBCO$. Рассматривая состояние $Cu^{2+} (3d^9)$ как дырку в заполненной $3d$ -оболочке меди, находим согласно схеме на рис. 32, что дырка должна находиться на верхнем незаполненном уровне $d(x^2-y^2)$. Значительный вклад в тетрагональное искажение октаэдра для меди в состоянии $3d^9$ при этом дает эффект Яна-Теллера: понижение симметрии октаэдра от кубической O_h до тетрагональной D_{4h} приводит к снятию вырождения дублета e_g и при частичном его заполнении ($3d^9$ - один электрон на уровне $d(x^2-y^2)$ и два на уровне $d(3z^2-r^2)$) понижает энергию электронной системы на величину $E_{J-T} \approx 0,5$ эВ. Этот вывод подтверждается сравнением структурно-эквивалентных решеток La_2NiO_4 и La_2CuO_4 : вытягивание вдоль оси z октаэдра NiO_6 , содержащего не ян-теллеровский ион $Ni^{2+} (3d^8)$ - один электрон на уровне $d(x^2-y^2)$ и один - на уровне $d(3z^2-r^2)$ в два раза меньше, чем CuO_6 .

Состояние меди $Cu^{3+} (3d^8)$ можно рассматривать как двухдырочное состояние в $3d$ -оболочке. Схема дырочных уровней в меди Cu^{3+} в ионном кристаллическом поле La_2CuO_4 представлена на рис. 33, взятом из работы ^{193/}. В этом расчете учитывается лишь кулоновское поле, создаваемое ионами решетки в узле, где находится рассматриваемый ион. Как следует из расчета, расщепление дублета больше ($\sim 0,7$ эВ), чем триплета, и следующий за $d(x^2-y^2)$ дырочный уровень имеет симметрию $d(xy)$.

На этом же рисунке показано расщепление дырочного $2p$ -уровня кислорода O^{2-} , лежащего в плоскости CuO_2 в La_2CuO_4 . Для изо-

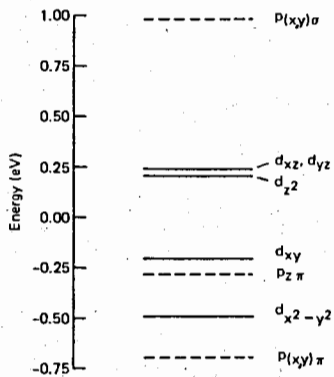


Рис. 33.
 Расщепление дырочных уровней $\text{Cu}^{3+}(3d)$ и $\text{O}^-(2p)$ в кристаллическом поле La_2CuO_4 согласно /93/.

дырочанного атома $2p$ -уровень кислорода трехкратно вырожден и имеет энергию $\varepsilon_p^0 = -14,1$ эВ и описывается волновыми функциями типа $\{p(x), p(y), p(z)\}$. В кристаллическом поле дырочный $2p$ -уровень иона O^- расщепляется на 3 состояния: $p_\sigma(x, y)$, $p_\pi(x, y)$ и $p_\pi(z)$, как показано на рис. 33. Соответствующие p -орбитали показаны на рис. 34, для удобства - по одной орбитали на различных ионах $\text{O}_1, \text{O}_2, \text{O}_3$ в октаэдре CuO_6 . Показаны орбиталь $d(x^2-y^2)$

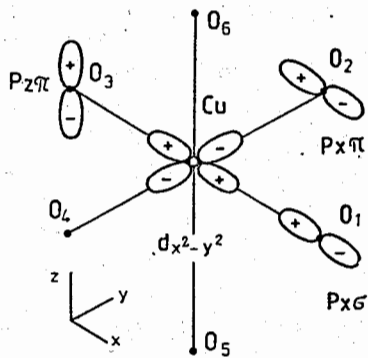


Рис. 34. $d_{x^2-y^2}$, p_σ и p_π орбитали в октаэдре CuO_6 .

в узле меди, связывающая орбиталь $p_\sigma(x)$ на узле O_1 , π -орбитали $p_\pi(x)$ на узле O_2 и $p_\pi(z)$ на узле O_3 . Наиболее низкую энергию имеют p -дырки на π -орбиталях, $p_\pi(x, y)$ и $p_\pi(z)$. Поэтому можно ожидать, что новые дырки в плоскости CuO_2 , сверх одной дырки в состоянии $\text{Cu}^{2+}(3d^9)$, будут появляться в основном в p -зонах кислорода, построенных из орбиталей π -типа. Другими словами, согласно схеме уровней в кристаллическом поле, представленной на рис. 33, в смешанном состоянии (4.1) для Cu^{3+} вклад $\beta' \gg \alpha'$.

При более последовательном ана-

лизе положения уровней $3d$ - и $2p$ -состояний необходимо учитывать их взаимодействие, величина которого определяется соответствующими матричными элементами. Энергия связи различных $3d$ - и $2p$ -орбиталей может быть оценена в приближении сильной связи (см. /92/). Наиболее сильно связаны $d(x^2-y^2)$ и $p_\sigma(x, y)$ орбитали, что приводит к достаточно широкой зоне связывающих и антисвязывающих $d p \sigma$ состояний при расчете электронной зонной структуры (см. § 4.2). Орбитали π -типа, $p_\pi(x, y)$ и $p_\pi(z)$, не взаимодействуют с $d(x^2-y^2)$ и $d(3z^2-r^2)$ состояниями меди и образуют отдельную π -зону за счет прямого перекрытия p_π -орбиталей, а также за счет косвенной связи через орбитали меди $d(xy)$, $d(yz)$, $d(xz)$. Таким образом, возникают как бы две подзоны: σ -типа и π -типа, слабо связанные друг с другом. При этом в состоянии $|3d^9 2p^6\rangle$ дырка находится в наполовину заполненной σ -зоне, а новые дырки появляются в основном в π -зоне состояний кислорода $2p^5$.

Рассмотренная выше схема дырочных уровней в кристаллическом поле получена в одночастичном приближении, то есть без учета кулоновской корреляции электронов на одном ионе. Величина этой кулоновской корреляционной энергии для $3d$ -состояний меди велика, $U_d = 7 \div 8$ эВ. При учете одноэлектронного кулоновского взаимодействия заполнение $3d$ -уровней меди принимает более сложный характер. Если в состоянии $\text{Cu}^{2+}(3d^9)$ имеется одна дырка на уровне $d(x^2-y^2)$, то вторая дырка (состояние $3d^8$) может появиться лишь на этом уровне с энергией $\varepsilon_d^{2h} = \varepsilon_d^h + U_d$. (Аналогично второй электрон на уровне $d(x^2-y^2)$ в состоянии $3d^{10}$ появляется с энергией $\varepsilon_d^{2e} = -\varepsilon_d^e + U_d$). Столь большая энергия кулоновской корреляции, превышающая ширину W d -зоны, $U_d > W$, приводит к тому, что соединения оксидов меди, в которых медь находится в состоянии Cu^{2+} и на одну примитивную ячейку приходится одна дырка, оказываются диэлектриками Мотта - Хаббарда (см., например /94/). Наблюдаемая в эксперименте конечная проводимость в этом случае носит полупроводниковый характер ($dp/dT < 0$) и обусловлена наличием примесных носителей. При $T \rightarrow 0$ происходит их вымораживание, и полупроводник переходит в диэлектрическое состояние. Увеличение числа дырок за счет как изменения состава x , так и содержания кислорода y в LMCO или YBCO позволяет перевести эти соединения в металлическое состояние с дырочной проводимостью. Типичная зависимость $\rho(T)$ при изменении концентрации дырок в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ представлена на рис. 35./95/. В области $y \gtrsim 0,5$ (при "валентности" меди $z \leq 2$) наблюдается полупроводниковая проводимость с $dp/dT < 0$, а при $y < 0,5$ ($z > 2$) - металлическая проводимость с $dp/dT > 0$. В соответствии с описанной выше схемой расположение $3d$ - и $2p$ -ды-

рочных уровней следует считать, что дырки образуются на $2p$ -орбиталях кислорода преимущественно на π -состояниях. Подобная схема уровней, предложенная в работе /96/, представлена на рис. 36.

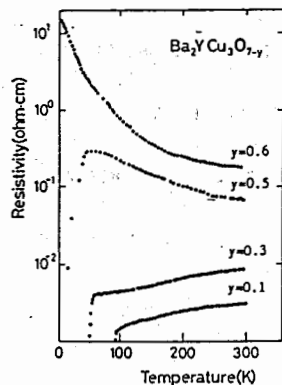


Рис. 35.

Сопротивление в $YBa_2Cu_3O_{7-y}$ в зависимости от содержания кислорода y /95/.

Ионный характер связи для лантанидов La^{3+} , R^{3+} , ионов Ba^{2+} , M^{2+} в соединениях $LMCO$ и $RBCO$ и металлическая (ковалентная) связь для ионов меди и кислорода подтверждается в многочисленных экспериментах по замещению как ионов первого типа, с фиксированной валентностью, так и ионов меди, имеющей переменную валентность $Cu^{2+} - Cu^{3+}$ (с учетом $d-p$ гибридизации). Так, в отмеченных в § I экспериментах /39/ была обнаружена очень слабая зависимость температуры сверхпроводящего перехода T_c в $ReBa_2Cu_3O_{7-y}$ от типа редкоземельного иона $Re = Nd, Sm, Eu, Gd, Dy$ (см. рис. 13), что свидетельствует об "изоляции" ионов этого типа и их слабом влиянии на электронную структуру $RBCO$. Более того, появление антиферромагнитного упорядочения для ряда "магнитных" ионов $Re = Gd, Dy, Sm$ не влияет на электронные свойства этих соединений и T_c (см. § 2.2). Исключение составляют четырехвалентные ионы Ce, Pr, Tb , введение которых вместо Y^{3+} в $YBCO$ приводит к подавлению сверхпроводимости и диэлектризации этого соединения /97/. Предполагается, что введение четырехвалентных ионов эквивалентно уменьшению содержания кислорода, $y \rightarrow 0,5$, поскольку в обоих случаях происходит уменьшение числа трехвалентных состояний меди и связанная с ними дырочная pd -зона проводимости исчезает.

Значительно более сильное влияние на электронные свойства оксидных сверхпроводников оказывают примеси на узлах меди, поскольку они непосредственно меняют характер химической связи медь-кислород. Как

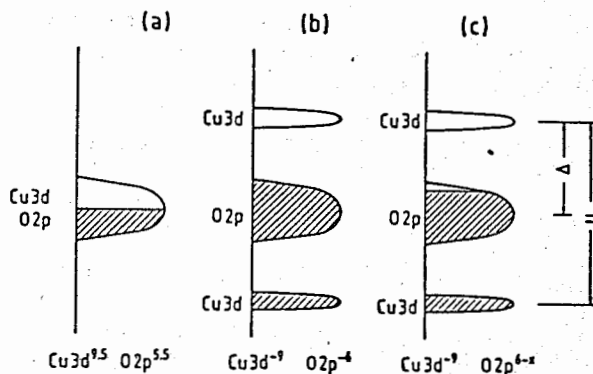


Рис. 36.

Модель электронной структуры оксидов меди: а) наполовину заполненная $3d-2p$ зона без учета кулоновских корреляций; б) то же - при учете сильной $d-d$ кулоновской корреляции; в) металлическое состояние при увеличении числа дырок в $Cu-O$ системе /96/.

показывают многие эксперименты (см. например /98/), двухвалентные примеси $3d$ -металлов приводят к быстрому подавлению сверхпроводимости в $La_{2-2x}Sr_xCu_{1-x}A_xO_4$, где $A = Ni, Fe, Co, Zn$ и др. Если в случае парамагнитных примесей Ni, Fe, Co это подавление T_c можно связать с большим магнитным моментом ионов с незаполненной $3d$ -оболочкой, то введение $Zn(3d^{10}4s^2)$ в двухвалентном состоянии $3d^{10}$, не имеющем магнитного момента, но обладающем фиксированной валентностью при полном заполнении $3d$ -оболочки, показывает большую роль локальных химических связей в зоне $Cu-O$ в этом сверхпроводнике. Возможно, что большую роль при этом играет и минимально низкое значение энергии $3d$ -уровня в атоме меди по сравнению с другими $3d$ -элементами /92/.

Более сложное влияние примесей, замещающих ионы меди, наблюдается в соединениях $RBa_2Cu_{3-x}A_xO_{7-y}$ ($R = Y, Re$). Во-первых, в этих соединениях имеются две неэквивалентные позиции меди: $Cu2$ в плоскостях CuO_2 и $Cu1$ - в цепочках CuO_3 (см. рис. 7). Примеси в позициях $Cu2$ и $Cu1$ оказывают различное влияние на сверхпроводящие и другие электронные свойства соединений ввиду различного характера связи $Cu-O$ в плоскостях и цепочках. Во-вторых, внесение примесей может приводить к изменению содержания кислорода, y , и тем самым сильно влиять на электронные свойства за счет изменения числа носителей в зоне проводимости. В-третьих, появление при-

месеи на цепочках может оказывать влияние на упорядочение кислорода на цепочках, в частности, при переходе кислорода в неупорядоченное состояние возникает структурный переход из орторомбической фазы (рис. 7) в тетрагональную фазу (рис. 8). Все эти обстоятельства необходимо учитывать при анализе экспериментов по влиянию примесей замещения на позициях меди в $RBCO$.

В одном из первых экспериментов /99/ было исследовано влияние примесей $A^{2+} = Ti(3d^2), Cr(3d^4), Mn(3d^5), Fe(3d^6), Co(3d^7), Ni(3d^8), Zn(3d^{10})$ на T_c при 10% замещении меди ($x = 0,3$ в $YBa_2Cu_{3-x}A_xO_{7-y}$). На рис. 37 представлено изменение T_c и магнитной восприимчивости (пунктирная кривая) как функции числа валентных электронов примеси. Выше указано двухвалентное состояние ионов, хотя реальная валентность таких ионов, как Fe, Co , в этом соединении может быть и другой, и, в частности, зависеть от типа позиции замещения, $Cu2$ или $Cu1$. В работе /99/ специально не анализировался тип позиции замещения и контролировалась лишь структура примесного соединения по рентгенограмме.

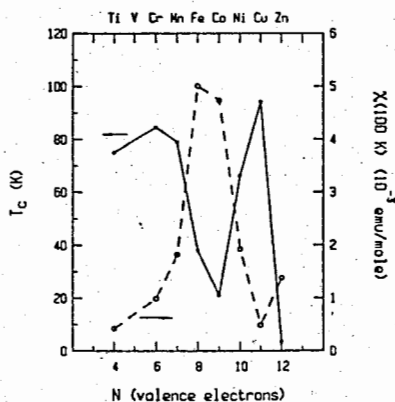


Рис. 37. Температура перехода T_c (сплошная кривая) и магнитная восприимчивость χ (пунктир) в соединении $YBa_2(Cu_{0.9}A_{0.1})_3O_{7-y}$ где A - $3d$ элементы, указанные сверху рисунка /99/.

Наиболее интересным результатом этого исследования явилось наблюдение сильного подавления T_c для примесей Zn^{2+} с фиксированной валентностью, как и в $LSCO$. Авторы отмечают также корреляцию степени подавления сверхпроводимости и величины магнитного момента примесей; наиболее низкие значения T_c наблюдаются для ионов Fe и Co с максимальным значением магнитного момента. В то же время

сохранение сверхпроводящих спариваний ($T_c \neq 0$) при столь высокой концентрации магнитных примесей указывает на необычные свойства оксидных сверхпроводников, как это обсуждалось уже выше для соединений $LSCO$. Такая нечувствительность к парамагнитным примесям может быть связана, например, с несущественной ролью магнитного рассеяния для сверхпроводящих электронов, если они находятся в другой зоне (например, π -зоне кислорода), чем сильно связанные $3d$ -электроны ($pd\sigma$ -зона). Возможно также, что механизм сверхпроводимости в этих соединениях другой, чем в обычных сверхпроводниках типа БКШ (например, конденсация заряженных бозонов в системе с сильными магнитными корреляциями - см. § 6).

Более детальный анализ влияния диамагнитных примесей в зависимости от их валентности был проведен в работах /100/, где были использованы примеси $Zn, Ga(3d^{10}4s^24p^1)$. Их ионные радиусы при заполненной $3d$ оболочке: $R(Zn^{2+}) = 0,75 \text{ \AA}$, $R(Ga^{3+}) = 0,62 \text{ \AA}$ близки к ионному радиусу двухвалентной меди: $R(Cu^{2+}) = 0,73 \text{ \AA}$, что позволяет получать однофазные образцы в достаточно широкой области концентраций примесей. Применение нейтронной дифракции позволило показать, что Zn^{2+} в основном занимает позиции $Cu2$ в плоскости, а Ga^{3+} - позиции $Cu1$ в цепочках. Результаты этих исследований представлены на рис. 38, где показана зависимость постоянных ре-

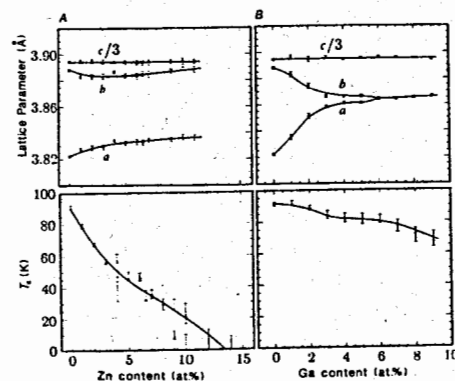


Рис. 38. Параметры решетки и T_c как функции концентрации примесей (в ат. %) для А) $YBa_2(Cu_{1-x}Zn_x)_3O_7$, В) $YBa_2(Cu_{1-x}Ga_x)_3O_7$ согласно /100/.

решетки и T_c для примесей $Zn(A)$ и $Ga(B)$ от их концентрации относительно ионов меди (в ат. %). Примеси Zn^{2+} , попадая в плоскость CuO_2 , быстро подавляют сверхпроводимость, сохраняя неизменной орторомбическую фазу. Примеси же Ga^{3+} , замещая медь в цепочках, весьма слабо влияют на T_c ; но уже при небольшой концентрации ~6% приводят к фазовому переходу в тетрагональную фазу. Как

считают авторы, тетрагональная фаза возникает за счет разупорядочения кислорода 0 (I) по позициям вдоль осей a и b в цепочках (см. рис. 8). В то же время примеси Zn значительно слабее влияют на сопротивление в нормальной фазе, чем примеси Ga : при 15% замещения ионов меди Ga сопротивление возрастает на порядок, хотя $T_c \sim 65$ К. На основании проведенных экспериментов авторы считают, что основную роль в возникновении сверхпроводимости в $YBCO$ играют плоскости CuO_2 , а не цепочки $Cu1-O1$, и поэтому тип структуры: орторомбический или тетрагональный, с разупорядоченными позициями кислорода, не играет существенной роли в достижении высоких T_c . Косвенным подтверждением этого вывода является быстрое подавление сверхпроводимости в $LSCO$ при небольшой концентрации, $\sim 2,5\%$, как примесей Zn , так и Ga . В этом соединении имеется лишь одна позиция меди – в плоскости CuO_2 , и поэтому подавление сверхпроводимости примесями с заполненной $3d$ -оболочкой (что обуславливает их диамагнитный характер и фиксированную валентность) может быть связано либо с особыми свойствами иона меди в этих соединениях (эффект Яна-Теллера, переменная валентность, сильная $p-d$ гибридизация) либо необычным механизмом спаривания электронов, как это было отмечено выше.

Тщательное исследование структурных, магнитных и сверхпроводящих свойств соединений $YBa_2Cu_{3-x}A_xO_{7-y}$ как с парамагнитными примесями $A = Ni, Fe, Co$, так и диамагнитными, $A = Zn, Al$, было проведено в работе /101/. Было показано, что двухвалентные примеси Ni, Zn не меняют содержание кислорода и сохраняют орторомбическую фазу в области существования однофазного состояния $0 < x < 0,3$. При этом наблюдается достаточно быстрое падение T_c . В то же время трехвалентная примесь Al^{3+} , а также примеси Co и Fe , по-видимому, также в трехвалентном состоянии, приводят к увеличению содержания кислорода и переходу в тетрагональную фазу уже при небольших концентрациях, $x < 0,1$. При этом примеси Fe и Co позволяют получать однофазные образцы в широком диапазоне концентраций: $x \leq 0,8$ для Fe и $x \leq 1$ для Co . Прямые нейтронографические исследования показывают, что примеси Al и Co замещают медь в позициях $Cu1$ на цепочках, а ионы Fe могут попадать в обе позиции (см. также /102, 103/). Увеличение содержания кислорода для трехвалентных примесей, особенно в случае Co , связано с заполнением вакансий на цепочках $Cu-O1$ вдоль оси a (см. рис. 8), что обуславливает появление беспорядка по кислороду в этой плоскости и переходу в тетрагональную фазу (см. рис. 38). Существенно, что при заполнении примесями позиций $Cu1$ на цепочках уменьшение T_c происходит значительно медленней, чем при замещении меди двухвалентными

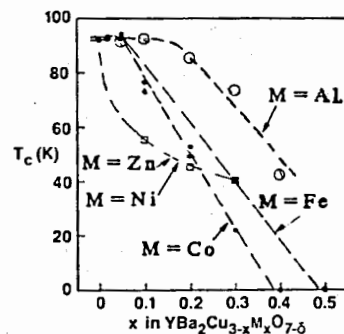


Рис. 39.
Зависимость T_c от концентрации примесей в $YBa_2Cu_{3-x}M_xO_{7-d}$ согласно /101/.

примесями Zn, Ni , попадающих преимущественно на позиции $Cu2$ в плоскости. На рис. 39 представлена зависимость температуры сверхпроводящего перехода от концентрации примесей. Конечное значение T_c для примесей Zn и Ni при $x \geq 0,3$ связано с многофазностью образца (ср. с рис. 37, 38).

В целом проведенные исследования по замещению меди в соединениях $LSCO$ и $RBCO$ показывают, что присутствие меди в этих соединениях играет важную роль в достижении высоких T_c . При этом в соединениях $YBCO$, имеющих два неэквивалентных положения меди, большую роль играют позиции меди в плоскостях, чем в цепочках, в то время как структура решетки – орторомбическая или тетрагональная (при упорядоченном или неупорядоченном расположении кислорода на цепочках) не является определяющим фактором в появлении высоких T_c . Этот вывод подтверждается также появлением нового класса высокотемпературных сверхпроводников на основе Bi и Tl (типа $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8, Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_{10}$ см. § I), где имеются лишь плоскости CuO_2 и отсутствуют цепочки типа $Cu1-O1$ в $YBCO$.

4.2. Электронная зонная структура ВТСП

Развитие в последние годы эффективные методы расчета энергетических зон для электронов в твердых телах широко применяются для исследования электронных свойств ВТСП. Наиболее точные методы расчета используют линейризованный самосогласованный метод присоединенных плоских волн (LAPW - linearized augmented plane wave), в котором самосогласованным образом определяются как зонная структура, так и распределение заряда и форма потенциала в элементарной ячейке кристалла. Основным недостатком этого метода состоит в приближенном характере учета кулоновских корреляций на основе метода функционала локальной плотности в трансляционно-инвариантной решетке. Реальная зонная структура при наличии сильных кулоновских корреляций в узких d -зонах может существенно отличаться от получаемой в этих расчетах. Более простой и менее строгий метод сильной связи позволяет исследовать влияние различных факторов (примесей, беспорядка) на зонный спектр электронов и делать определенные предсказания о роли электронов в формировании фононного спектра решетки. Важную информацию о характере химической связи, положении энергетических уровней и величине матричных элементов взаимодействия электронов дают кластерные расчеты для системы из нескольких атомов. Обсудим результаты этих вычислений.

В первых же расчетах энергетических зон в соединении $La_{2-x}M_xCuO_4$ (см. /104/, /105/) было обнаружено, что основной вклад в плотность электронных состояний вблизи поверхности Ферми дает $pd\sigma$ зона, построенная из $d(x^2-y^2)$ состояний на Cu^{2+} и $p_\sigma(x, y)$ состояний на O^{2-} (см. рис. 34). Энергетический спектр в La_2CuO_4 и плотность электронных состояний, как полная, так и ее парциальные вклады на отдельных ионах, показаны на рис. 40, взятом из работы /104/. Из 17 зон, образованных $Cu(3d)-O(2p)$ состояниями (пять $3d$ -состояний на ионе Cu и по три $2p$ -состояния на 4 ионах O в примитивной ячейке La_2CuO_4), только 2 зоны имеют большую дисперсию. Это связывающая (B) и антисвязывающая (A) зоны $pd\sigma$ типа, построенные из орбиталей $d(x^2-y^2)$ и $p_\sigma(x, y)$. Поверхность Ферми пересекает зону A типа, а остальные зоны лежат значительно ниже энергии Ферми. Поскольку электроны $pd\sigma$ зоны локализованы в плоскостях CuO_2 , расположенных на значительном расстоянии друг от друга (см. рис. 3), то эта зона носит двумерный характер - дисперсия вдоль оси z мала (см. линию Λ из центра зоны Γ в точку $Z(0,0,1/2)$). В приближении сильной связи двумерные A, B зоны описываются формулой:

$$E_{A,B}(\vec{k}) = \frac{1}{2}(E_p + E_d) \pm \frac{1}{2} \left[(E_p - E_d)^2 + (4t)^2 \left(\sin^2 \frac{k_x a}{2} + \sin^2 \frac{k_y a}{2} \right) \right]^{1/2}, \quad (4.2)$$

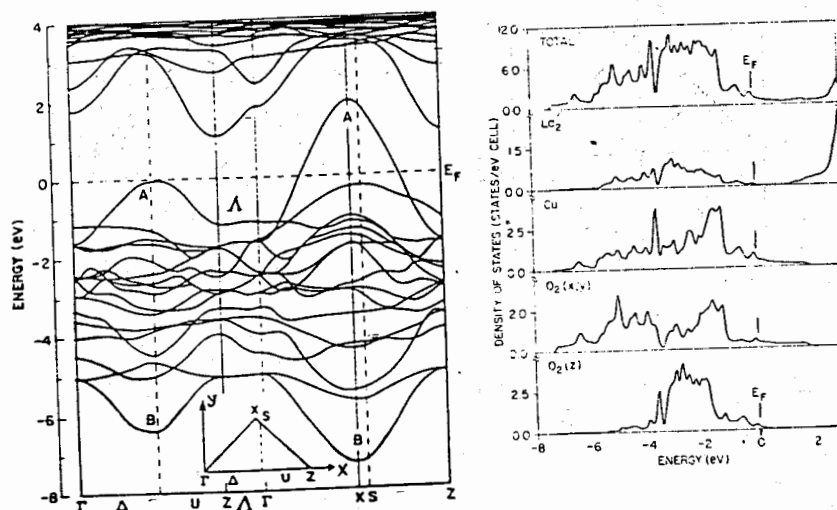


Рис. 40.

Энергетические зоны и плотность электронных состояний в тетрагональной фазе La_2CuO_4 /104/.

где, согласно /104/, $E_p \approx E_d = -3,2$ эВ и $t = (\sqrt{3}/2)V_{pd\sigma}$, $V_{pd\sigma} = -1,8$ эВ. Полная ширина A-B зоны $W = 4t\sqrt{2} \approx 9$ эВ оказывается большой.

Уровни La слабо связаны с состояниями в $Cu-O$ зонах: $5d$ -уровень La лежит на 1 эВ выше, а $5p$ -уровень - на 15 эВ ниже уровня Ферми. Поэтому La можно рассматривать как изолированный ион с зарядом +3, замена которого на редкоземельный ион с тем же зарядом слабо влияет на электронные свойства. В частности, магнитное расщепление электронов из $pd\sigma$ зоны на магнитном моменте редкоземельного иона мало и не приводит к подавлению сверхпроводимости.

Сильная анизотропия $pd\sigma$ зоны приводит к квазидвумерному характеру поверхности Ферми. В приближении сильной связи (4.2) для наполовину заполненной A-зоны поверхность Ферми определяется уравнением $E_A(k_F) = 0$, или

$$\sin^2 \frac{k_x a}{2} + \sin^2 \frac{k_y a}{2} = 1, \quad (4.3)$$

решение которого имеет вид:

$$|k_x| + |k_y| = \frac{\pi}{a}. \quad (4.3a)$$

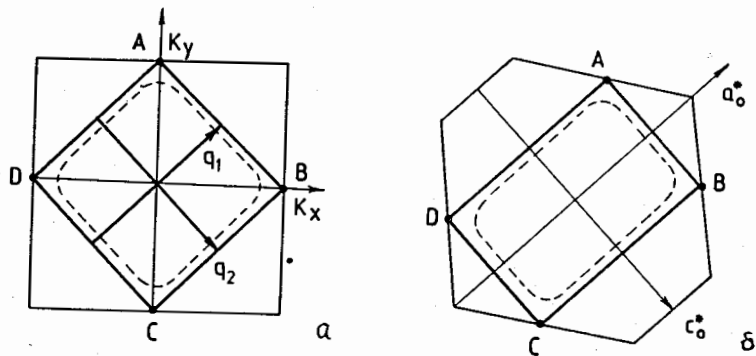


Рис. 41.

Двумерная поверхность Ферми в тетрагональной (а) и орторомбической (б) фазах La_2CuO_4 .

На рис. 41 (а) представлена зона Бриллюэна $(\pm\pi/a, \pm\pi/a)$ и поверхность Ферми в виде прямых АВ, ВС, СД, ДА. В точках А, В, С, Д происходит касание поверхности Ферми границ зоны Бриллюэна, что приводит к критическим точкам в спектре электронов (типа седла) и особенности Ван-Хова в плотности электронных состояний. Более последовательный расчет для реальной объемно-центрированной тетрагональной решетки показывает, что касание поверхности Ферми (переход И.М. Лифшица) происходит при конечной концентрации $\chi \approx 0,15$ двухвалентных ионов $M = Sr, Ba$ в $La_{2-x}M_xCuO_4$ /106/. Следовательно, при этой же концентрации поверхность Ферми проходит через особенность Ван-Хова и плотность состояний $N(0)$ имеет максимальное значение. С этим максимумом часто связывают и максимальные значения T_c .

С другой стороны, существование плоских участков АВ, ВС, СД, ДА на поверхности Ферми обеспечивает высокую степень конгруэнтности дырочной поверхности Ферми при смещении ее на векторы $|\vec{q}_{1,2}| = 2k_F$, $\vec{q}_{1,2} = (\pi/a, \pm\pi/a, 0)$. Столь сильная особенность обычно приводит к неустойчивости решетки и образованию волны зарядовой плотности (ВЗП). Однако наблюдаемый в эксперименте структурный фазовый переход $D_{4h}^{17} \rightarrow D_{2h}^{18}$ связанный с удвоением периода тетрагональной решетки в базисной плоскости: $a_0 \approx c_0 \approx a_t \sqrt{2}$ (см. § 2.1) за счет конденсации мягкой ротационной моды с волновым вектором \vec{q}_1 (\vec{q}_2), не приводит к образованию ВЗП. При этом переходе изменяется лишь расстояние между ионами кислорода в базисной плоскости, например, $a_0 < c_0$, но расстояния $Cu-O$ для всех 4 ионов кислорода остаются равными, и щель в спектре электронов на поверхности Ферми не возникает. Подобная щель в спектре электронов могла бы возникнуть при замораживании "дыхатель-

ной" моды /104,105/, связанной с движением ионов кислорода в базисной плоскости вдоль связей $Cu-O$. При антифазном смещении ионов кислорода в соседних ячейках возникает перераспределение заряда на ближайших ионах меди, образование ВЗП и щель в спектре электронов. Отсутствие подобного структурного перехода с замораживанием "дыхательной" моды несомненно указывает на неадекватность зонных расчетов /104-106/ реальной структуре энергетических зон в La_2CuO_4 . По-видимому, наличие сильных кулоновских корреляций в $3d$ -зоне меди значительно ослабляет неустойчивость решетки этого типа, не препятствуя в то же время замораживанию ротационной мягкой моды. Неустойчивость последней имеет чисто ионный характер за счет взаимодействия $O^{2-} - La^{3+}$ (см., например, /107/). Предположение об электронном характере этого структурного перехода, связанного с расщеплением особенности Ван-Хова в орторомбической фазе, оказывается неверным, так как при равных расстояниях $Cu-O$ в орторомбической фазе точки А, В, С, Д остаются эквивалентными /108/. Двумерная поверхность Ферми в орторомбической фазе в схеме расширенных зон показана на рис. 41 б, где векторы обратной решетки $a_0^* = 2\pi/a_0 \approx 2\pi/a_t \sqrt{2}$, $c_0^* = 2\pi/c_0 \approx 2\pi/a_t \sqrt{2}$ и при $a_0 < c_0$ вектор $a_0^* > c_0^*$. Напомним, что орторомбические оси a_0 и c_0 относительно тетрагональной фазы имеют направления $[110]$ и $[1\bar{1}0]$ (см. § 2.1). В орторомбической фазе поверхность Ферми А-В-С-Д совпадает с первой зоной Бриллюэна.

В тетрагональной фазе La_2CuO_4 на одну примитивную ячейку приходится одна дырка и поэтому верхняя зона А-типа оказывается заполненной наполовину. Энергетический спектр соединений $La_{2-x}M_xCuO_{4-y}$ обычно вычисляют в приближении жесткой зоны, когда учитывается лишь смещение уровня Ферми без изменения самого спектра. При этом замещение La^{3+} на двухвалентные ионы $M = Sr, Ba, Ca$ понижает уровень Ферми, а образование вакансий кислорода - повышают его: эффективное число носителей в зоне $n = 1 - \chi + 2y$. Поверхность Ферми при $n < 1$ показана на рис. 41 пунктиром. Подобные расчеты обычно приводят к увеличению плотности состояний на поверхности Ферми. Например, в /105/ при $\chi = 0$, $y = 0$ для плотности состояний на элементарную ячейку (для обоих направлений спина) получено $N(0) = 1,2$ (сост/эВ) (в /104/ $N(0) = 1,3$ (сост/эВ)), а при $\chi = 0,16$, $y = 0$, $N(0) = 1,9$ (сост/эВ). Однако более детальные расчеты методом сильной связи /109/ или более точным методом псевдофункций для расширенной элементарной ячейки /110/ показывают, что появление вакансий кислорода в плоскости сильно меняет сам характер энергетического спектра. В /110/ было обнаружено, что вакансии кислорода приводят к появлению новых узких

зон вблизи поверхности Ферми, которые отражают эффект локализации электронов и, возможно, образование на них магнитного момента. Расчеты /III/, выполненные методом когерентного потенциала в приближении сильной связи, показывают, что вакансии кислорода в $La_{2-x}Ba_xCuO_{4-y}$ не повышают, а понижают уровень Ферми (как и примеси Ba), поскольку при появлении вакансии O из зоны $Cu-O$ удаляются все $2p$ -электроны, принадлежащие этому атому. Так, авторы /III/ получают $N(0) \approx 1,2$ (сост/эВ) при $y = 0$ и $N(0) \approx 2,2$ (сост/эВ) при $y = 0,4$. Как показывают эти расчеты, приближение жесткой зоны оказывается недостаточно точным и необходимым более последовательный расчет энергетического спектра примесных соединений $La_{2-x}M_xCuO_4$ (см. также /II6/). Сильные кулоновские корреляции для $3d$ -состояний меди также нарушают приближение жестких зон.

Одна из важных задач расчета энергетического спектра "из первых принципов" состоит в определении констант электрон-фононного взаимодействия в ВТСП. Вычисление их позволяет оценить температуру сверхпроводящего перехода в электрон-фононной модели и сделать определенные выводы о роли этого механизма в достижении высоких T_c . Более подробно этот вопрос мы рассмотрим в § 6, посвященном теории и моделями ВТСП. Здесь же укажем на ряд расчетов /II2-II4/, где были оценены константы электрон-фононной связи в $La_{2-x}M_xCuO_4$. Вычисление энергетического спектра в методе "замороженных" фононов" в работах /IO4/, /II2/-/II4/ показало, что наиболее сильно взаимодействуют электроны $pd\sigma$ зоны с "дыхательной" модой колебаний решетки. В этом случае за счет изменения расстояний на связях $Cu-O$ в плоскости значительно меняется интеграл переноса $V_{pd\sigma}$, что и приводит к большой константе связи. Согласно /II2/

$$\beta = \frac{d}{dr} \ln V_{pd\sigma} \approx -1,6 \frac{1}{a}, \quad \beta V_{pd\sigma} \approx -3 \frac{\beta B}{a}. \quad (4.4)$$

Близкие значения были получены и в других работах. В работе /II3/ было также обнаружено, что "дыхательная" мода приводит к значительному перераспределению заряда на ионах Cu^{2+} : при сближении ионов $Cu-O$ часть заряда с орбиталей $Cud(x^2-y^2) - Op_{\sigma}(x,y)$ переходит на орбитали типа $Cud(3z^2-r^2) - Op_{\pi}(z)$. Величина флуктуации заряда может достигать значений $\sim 0,3e$. Как считают авторы /II3/, подобный резонансный перенос заряда, вызванный "дыхательной" фононной модой, может играть важную роль в повышении T_c .

Как уже отмечалось, зонные расчеты основаны на одночастичной картине электронных состояний, в которой не удается последовательно учесть электронные корреляции, носящие многочастичный характер. В связи с

этим положения энергетических зон и даже их характер могут существенно отличаться от экспериментально наблюдаемых в тех соединениях, где кулоновские корреляции играют важную роль. Подобная ситуация, как показывают многие эксперименты, по-видимому, реализуется в ВТСП на основе оксидов меди. Согласно зонным расчетам, при наполовину заполненной верхней зоне A -типа (см. рис. 40), La_2CuO_4 должен находиться в металлическом состоянии, в то время как экспериментальные данные указывают на полупроводниковый характер проводимости. При учете сильных кулоновских корреляций для состояния $3d(x^2-y^2)$ на ионах меди зона $pd\sigma$ расщепляется на две подзоны - верхнюю, соответствующую двукратному заполнению, и нижнюю, соответствующую однократному заполнению на орбитали $d(x^2-y^2)$ меди. Поэтому при наполовину заполненной $pd\sigma$ зоне A -типа нижняя подзона оказывается полностью заполненной, а верхняя подзона - пустой (см. рис. 36). При изменении состава $La_{2-x}M_xCuO_4$ возникает металлическая проводимость за счет образования дироных состояний, как показывают эксперименты (см. далее, § 4.3) - на орбитали кислорода $2p$. Модификация схемы зонных расчетов с целью учета сильных одноузельных кулоновских корреляций представляет собой наиболее сложную проблему в рассмотренных выше методах расчета (см. /II5/).

Другое проявление сильных кулоновских корреляций в соединениях оксидов меди - это возникновение антиферромагнитного упорядочения локализованных на ионах меди магнитных моментов (см. § 2.1). Как правило, зонные расчеты не позволяют получать достаточно большую величину локализованного момента на ионах меди, а основное состояние оказывается парамагнитным (см., например /II5, II6/). В расчетах используется метод функционала локальной плотности, зависящей от спина электронов. Даже если на начальной стадии расчета удастся получить более низкую энергию для антиферромагнитного состояния при значительных значениях локализованных магнитных моментов на ионах меди, дальнейшая самосогласованная схема расчета приводит к парамагнитному основному состоянию с очень малыми значениями моментов (см. /II6/). В работе /II7/ было получено антиферромагнитное (АФ) основное состояние для $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ на основе метода псевдопотенциала при значении магнитного момента для иона меди $\mu = 0,43\mu_B$ при $x = 0$ и $\mu = 0,8\mu_B$ при $x = 0,5$. При этом в АФ-состоянии La_2CuO_4 оказывается в диэлектрическом состоянии со щелью (за счет АФ расщепления зоны) $E_{AF} \approx 0,6$ эВ. Однако появление АФ состояния при большой концентрации $x = 0,5$ противоречит эксперименту (см. § 2.1), что ставит под сомнение точность проведенного расчета и при $x = 0$. Отметим здесь также работу /II8/, где АФ состояние

было получено в приближении среднего поля при вычислении восприимчивости на основе энергетического спектра для $La_{2-x}Sr_xCuO_4$, полученного ранее в зонных расчетах. Известно, однако, что приближение среднего поля, где не учитываются флуктуационные явления, обычно завышают температуру перехода в состояние с дальним порядком, в данном случае - в АФ состояние. В целом же проблема описания АФ фазы в La_2CuO_4 , как и диэлектрического состояния Мотта - Хаббарда, очевидно, требует разработки более последовательной схемы учета сильных кулоновских корреляций в расчетах энергетических спектров этих соединений (см. § 6.1).

Обсудим результаты расчетов энергетических спектров других оксидных сверхпроводников, имеющих более сложную структуру. Как и в La_2CuO_4 , основную роль в них вблизи поверхности Ферми играют $3d$ -состояния меди и $2p$ -состояния кислорода.

Соединения $YBa_2Cu_3O_{7-y}$ помимо плоскостей Cu_2-O_2, O_3 (две в примитивной ячейке) содержат цепочки Cu_1-O_1 , (см. рис. 7), что приводит к некоторым особенностям в энергетическом спектре. При уменьшении содержания кислорода, $y > 0$, вакансии образуются на позициях O_1 в цепочках, что вызывает значительную перестройку спектра, связанного с цепочками, и как следствие, изменение металлических и сверхпроводящих свойств этих соединений. Результаты численных расчетов, выполненных различными методами: LAPW [119, 120] с полным самосоглашением спектра и распределения плотности электронов, методом псевдофункций - вариантом метода функционала локальной плотности [121], методом сильной связи ([122, 123]), приводят, как правило, к близким результатам. В работах [119, 121] было принято, что цепочки Cu_1-O_1 направлены вдоль меньшей орторомбической оси $a \parallel x$, а не вдоль $b \parallel y$, как это было установлено в экспериментах (см. § 2 и рис. 7) и принято в остальных работах. Это различие в выборе структуры, однако, качественно не изменило результатов.

Рассмотрим основные черты энергетического спектра в $YBa_2Cu_3O_{7-y}$, полученного в [120] и приведенного на рис. 42 а, б для $y = 0$ (в орторомбической фазе) и $y = 1$ (в тетрагональной фазе). Наибольшей дисперсией обладают две почти вырожденные квазидвумерные $pd\sigma$ зоны, образованные, как и в La_2CuO_4 , состояниями $Cu_2 d(x^2-y^2)$ и $O_2, O_3 p\sigma(x, y)$ в двух плоскостях CuO_2 . Эти зоны имеют меньшую дисперсию, чем в La_2CuO_4 , и не обладают на уровне Ферми той высокой степенью конгруэнтности, как в La_2CuO_4 . Последнее обусловлено как расщеплением двух $pd\sigma$ зон, так и меньшим их заполнением. Сильная $pd\sigma$ связь вдоль цепочки Cu_1-O_1 дает квазиодномерную зону с большой дисперсией вдоль оси y (ср. направление

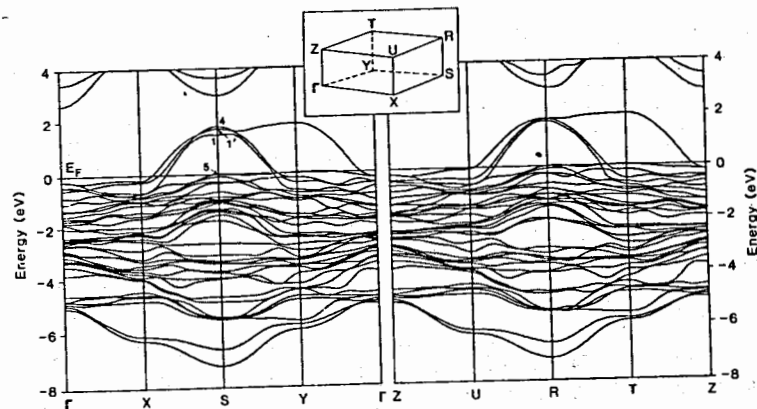


Рис. 42а. Энергетический спектр $YBa_2Cu_3O_7$ [120].

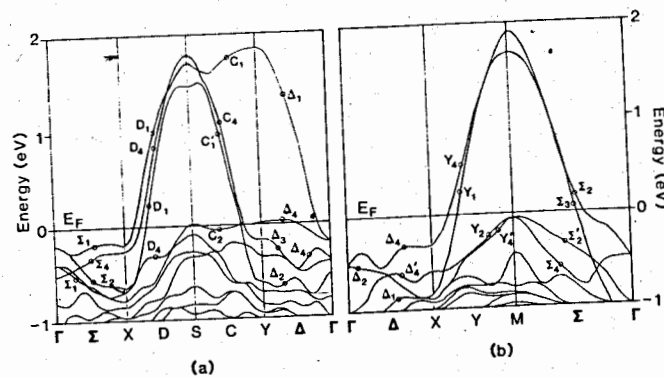


Рис. 42 б.

Энергетические спектры вблизи энергии Ферми E_F для а) $YBa_2Cu_3O_7$ и б) $YBa_2Cu_3O_6$ [120].

$\Gamma(0,0,0)-Y(0,1,0)$ и $\Gamma(0,0,0)-X(1,0,0)$ на рис. 42а). Эта зона, образованная состояниями $Cu_1-d(x^2-y^2)$ и $O_1 p\sigma(y)$, $O_4 p\sigma(z)$, оказывается почти пустой. Близко к поверхности Ферми находится $pd\pi$ зона, образованная состояниями $Cu_1 d(zy) - O_1 p\pi(z) - O_4 p\pi(y)$. Эта зона имеет малую дисперсию за счет достаточно слабой π -связи и почти заполнена в случае $y = 0$. Связанный с этой узкой зоной пик в плотности состояний лежит ниже энергии Ферми, которая с ростом y повышается, что приводит к быстрому падению плотности состояний: в расчете на атом Cu $N(E_F) = 1,13 \div 0,52$ (сост./эВ) при $y = 0$ и $y = 0,2$ соответствен-

но /120/. Эта плотность ниже, чем в $La_{2-x}Sr_xCuO_4$: $N(0) = 1,2 \div 1,9$ (соот./эВ - атом Cu) для $\chi = 0$ и $\chi = 0,16$ соответственно /105/.

В тетрагональной фазе $YBa_2Cu_3O_6$ энергетический спектр в основном меняется за счет преобразования спектра в цепочках $Cu\ 1 - 0\ 4$: исчезает одномерная $pd\sigma$ зона (на позиции $0\ 1$ нет ионов кислорода), и появляются две (полностью заполненные зоны) на состояниях $Cu\ 1\ d(yz) - 0\ 4$ и $Cu\ 1\ d(xz) - 0\ 4\ p(x)$, вырожденные в точках $\Gamma(0,0,0)$ и $M(1,1,0)$ тетрагональной зоны Бриллюэна. С исчезновением $pd\sigma$ зоны в цепочках плотность состояний падает: $N(0) = 0,67$ (соот./эВ) (см. рис. 42б).

Состояния на ионах Y и Ba , как и в La_2CuO_4 , слабо взаимодействуют с pd -зонами $Cu-O$, и поэтому их можно рассматривать как изолированные ионы с фиксированными зарядами: Y^{3+} , Ba^{2+} , которые играют роль доноров электронов. Поэтому замена Y на редкоземельные ионы не приводит к существенному изменению металлических и сверхпроводящих свойств этих соединений.

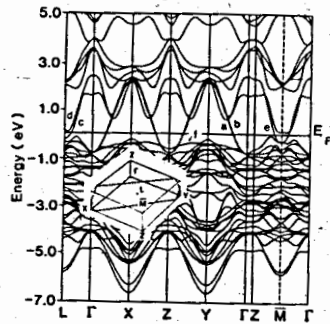
Зонные расчеты показывают, что соединение $YBa_2Cu_3O_{7-y}$ при $1 < y < 0$ должно быть металлом, с парамагнитным основным состоянием, что противоречит наблюдаемому в эксперименте переходу в диэлектрическую фазу при $y > 0,5$ и образованию антиферромагнитного состояния (см. § 2.2).

Как и для La_2CuO_4 , это несоответствие зонных расчетов экспериментам следует объяснить некорректным описанием кулоновских корреляций на $3d$ -состояниях ионов меди в теоретических расчетах /115/. Помимо этого для промежуточных значений числа вакансий кислорода на цепочках, $y < 1$, необходимо учитывать их упорядочение: образование доменов с $y = 0$ и $y = 1$ (см. § I). Расчеты, проведенные в приближении сильной связи /115/, показывают ступенчатый характер изменения плотности электронных состояний на поверхности Ферми при учете упорядочения вакансий кислорода в цепочках, что может объяснять и ступенчатый характер изменения T_c в этом соединении (см. рис. II).

Электрон-фононное взаимодействие в $YBa_2Cu_3O_7$ на основе приближения сильной связи было рассмотрено в работах /124/. Было обнаружено, что основной вклад дает $pd\sigma$ -связь, хотя величина его на $10 \div 20\%$ меньше, чем в La_2CuO_4 ввиду меньшей ширины зон. Дополнительно появляется взаимодействие за счет $pd\pi$ зон, состоящих $Cu\ 1\ d(yz) - 0\ 1\ p_\pi(x)$ и $Cu\ 1\ d(xz) - 0\ 1\ p_\pi(z)$. При равновесных положениях ионов $Cu\ 1$ и $O\ 1$ интегралы перекрытия для этих орбиталей в силу их симметрии обращаются в ноль, но при смещениях ионов с изгибом связей $Cu\ 1 - O\ 1$ возникает сильное электрон-фононное взаимодействие из-за большой величины производной

от интеграла перекрытия по смещению ионов. Учет этого "спящего" взаимодействия дает большой вклад в константу электрон-электронного притяжения, хотя максимальное значение $T_c \leq 30K$ оказывается ниже экспериментально наблюдаемой температуры перехода в $YBCO$ -соединениях. На основании этого авторы /124/ приходят к выводу о существовании нефононных механизмов сверхпроводимости в этих соединениях (см. § 6).

Энергетический спектр электронов в соединениях типа $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$ (Bi/2212) был вычислен в ряде работ /125-128/. Основные черты этого спектра близки к уже рассмотренным выше спектрам $LaSCO$ и $YBCO$ - соединений. Обсудим их, следуя работе /126/, где спектр вычислялся на основе самосогласованного метода LAPW для гранецентрированной орторомбической решетки (пр. гр. $Fm\bar{m}m/42$). Структура определяется двумя плоскостями $Cu-(01)_2$, разделенными слоем Ca , плоскостями $Sr-03$ и $Bi-02$. Вместо цепочек $Cu-01$ в $YBCO$ плоскости CuO_2 соединяются слоем Bi_2O_2 , имеющим структуру каменной соли (см. рис. 14 и § I). Энергетический спектр и плотность электронных состояний, полная и ее парциальные вклады, представлены на рис. 43 а, б /126/. Как показывают расчеты, ионы Ca^{2+} и Sr^{2+} имеют заполненные оболочки, слабо связанные с состояниями вблизи поверхности Ферми. Последнюю пересекают лишь три зоны, две из которых образованы за счет сильной $pd\sigma$ -связи $Cu(3d) - 0(2p)$ состояний в двух плоскостях CuO_2 , аналогично $YBCO$. Эти зоны несут сильно выраженный квазидвумерный характер (отсутствует дисперсия вдоль оси z , см. направление $\Gamma-z$ на рис. 43а). Большинство же остальных $Cu(3d) - 0(2p)$ зон имеет малую дисперсию и находятся ниже поверхности Ферми. Выше энергии Ферми расположены $6\ p$ -образованных $6\ p$ -состояниями на ионах Bi и $2\ p$ -состояниями на ионах $O2, O3$. В точках L и M эти зоны образуют электронные карманы (см. рис. 43а). Из-за взаимодействия $pp\sigma$ зон $Bi\ p(x,y) - O2\ p(x,y)$ с $dp\sigma$ -зоной $Cu(01)_2$ вблизи этих точек только одна зона пересекает поверхность Ферми, образуя заполненный электронный карман e (см. рис. 44). При этом наблюдается сильная гибридизация p -состояний $Bi-02$ с p_x и p_y орбиталями $O3$ и $dp\pi$ -состояниями $Cu-(01)_2$. Природа этих сильно локализованных состояний на антисвязывающих орбиталях аналогична $dp\pi$ зоне на цепочках $Cu\ 1 - 0\ 1$ в $YBCO$. Поверхность Ферми, образованная двумя дырочными квазидвумерными $pd\sigma$ зонами $Cu-(01)_2$ и электронными $pp\sigma$ состояниями $Bi-02$, показана на рис. 44. Полная и парциальная плотности электронных состояний представлены на рис. 43б. Помимо характерной для всех оксидно-медных сверхпроводников широкой (~ 9 эВ) $pd\sigma$ зоны $Cu-(01)_2$, оп-



а

Рис. 43.
Энергетический спектр и плотность электронных состояний
в $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ /126/.

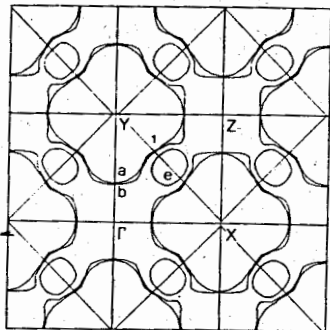
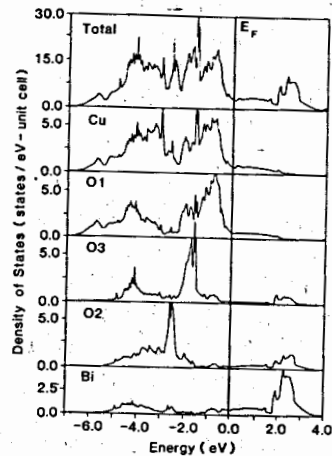


Рис. 44.

Поверхность Ферми $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ в расширенной
зонной схеме /126/.



б

ределенный вклад в плотность состояний вблизи поверхности Ферми дает достаточно широкая (~ 4 эВ) $pr\sigma$ зона на состояниях $\text{Bi}6p(x,y)$ и $\text{O}2\ 2p(x,y)$. Полная плотность состояний на ячейку, имеющую одну формульную единицу $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$, составляет 3 (сост./эВ). Отнесенная к одному атому Cu , плотность состояний $N(0) = 1,52$ (сост./эВ - Cu-at.) в этом соединении оказывается выше, чем в соединении YBCO , $N(0) = 1,1$ (сост./эВ - Cu-at.) и сравнима с LMCO , $N(0) = 1,2 \div 1,9$ (сост./эВ - Cu-at.) при $\chi = 0$ и $\chi = 0,16$ соответственно (см. выше). Однако, если вычесть вклад состояний $\text{Bi-O}2$, то плотность состояний на атом Cu , $N(0) \approx 1,0$ (сост./эВ - Cu) оказывается ниже плотности состояний в YBCO и LMCO . Поэтому, как и в YBCO , для объяснения высоких T_c в $\text{Bi}/2212$ авторы /126/ дополнительно к фоновому предлагают учитывать экситонный механизм, связанный с переносом заряда на локализованных p -состояниях в Bi_2O_2 слое.

В заключение этого раздела кратко обсудим особенности энергетических спектров электронов в соединениях $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ ($\text{Tl}/2212$) и $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ ($\text{Tl}/2223$), вычисленных в /129/. Структура соединения $\text{Tl}/2212$ подобна структуре $\text{Bi}/2212$ и состоит из двух плоскостей $\text{Cu-O}1_2$, разделенных слоем Ca , и слоев $\text{Tl}_2(\text{O}3)_2$ со структурой каменной соли, которые связываются слоем $\text{Ba-O}2$ с CuO_2 - Ca - CuO_2 структурой. Соединение $\text{Tl}/2223$ отличается лишь существованием дополнительной, третьей плоскости CuO_2 , отделенной от двух соседних CuO_2 плоскостей слоями Ca (см. § I, рис. I4). Как и в описанных выше соединениях, наибольшую дисперсию имеют двумерные $pr\sigma$ зоны в плоскостях CuO_2 , которые и дают основной вклад в плотность состояний на поверхности Ферми: $N(0) = 2,02 \div 3,80$ (сост./эВ) на элементарную ячейку в $\text{Tl}/2212$ и $\text{Tl}/2223$ структурах соответственно. Каждая плоскость CuO_2 увеличивает плотность состояний примерно на 1 (сост./эВ) на атом Cu в элементарной ячейке. В отличие от соединений с Bi , описанных выше, где дополнительный вклад в плотность состояния дает антисвязывающая $pr\sigma$ -зона $\text{Bi}6p - \text{O}2-2p$, в соединениях с Tl аналогичный вклад дает антисвязывающая зона глубоко лежащего $6s$ -уровня Tl и $2p$ -уровней ближайших кислорода ($\text{O}2, \text{O}3$). Состояние Ba^{2+} и Ca^{2+} имеют чисто ионный характер и являются донорами электронов, как и в остальных ВТСП. Как показывают оценки, проведенные в /129/, учета только одного электрон-фононного взаимодействия недостаточно для объяснения высоких T_c в этих соединениях. Авторы предлагают дополнительно учитывать экситонный механизм, связанный с переносом заряда на слабо связанные $p(z)$ -орбитали в слое $\text{Tl-O}2-\text{O}3$, аналогично описанным выше возбуждениям в цепочках $\text{Cu}1-\text{O}1-\text{O}4$ в YBCO или

Bi - 02-03 /105, 120, 126/. Определенным недостатком приведенных расчетов зонных спектров Bi / 2212, Te / 2212 и Te / 2223 является учет кулоновских корреляций в 3d-зоне Cu в приближении функционала локальной плотности для трансляционно-инвариантной решетки, что, как подробно обсуждалось выше, может исказить реальную картину зонных спектров.

Определенную информацию о характере электронного спектра при учете кулоновских корреляций можно получить на основе кластерных расчетов для ограниченного числа атомов. Укажем, например, работу /130/, где на основе расчета энергетического спектра кластера $Ba_4Cu_2O_7$, заряд которого (степень окисления) варьировался от $Z = +2$ до

$Z = -2$, были оценены параметры кулоновского взаимодействия на ионах меди, $U_d \approx 5,5$ эВ, кислорода $U_p \approx 4,8$ эВ и энергия переноса заряда $3d-2p$ $\Delta_{pd} = 4 \div 5$ эВ (см. §6.1). При этом было показано, что гибридизация 3d- и 2p-состояний играет важную роль в полном энергетическом спектре системы. Интересные результаты о характере энергетического спектра кластеров CuO_n ($n = 6, 5, 4, 2$) получены в работе /131/, на основе которых была предложена модель зонной структуры $YBa_2Cu_3O_{7-y}$ с учетом кулоновских корреляций при изменении $0 < y < 1$. Отметим также работы /132/, где на основе метода молекулярных орбиталей были вычислены эффективные обменные интегралы для комплексов M-O-M при различных зарядовых состояниях ионов переходных металлов $M = Cu, Ni, Cr, Fe$. Было показано, что наибольшее значение обменный интеграл принимает для ионов меди. Для ионов меди также характерна дelokализация атомного спина в состоянии Cu^{2+} и относительно небольшое значение кулоновской корреляционной энергии U_d , что приводит к значительной восприимчивости зарядового состояния меди к влиянию окружения (вакансии кислорода, примеси и т.д.). В связи с исследованием

ВТСП, не содержащих меди, из семейства кубических перовскитов $Ba_{1-x}K_xBiO_3$ ($T_c \approx 30K$ при $x = 0,25$ /133/), отметим работу /134/, где исследована зонная структура этого соединения методом LAPW. Как и в соединениях $BaPb_{1-x}Bi_xO_3$, рассмотренных ранее этими же авторами (см. /134/), металлические свойства этого семейства определяет широкая $sp\sigma$ -зона, построенная из орбиталей $Bi(6s)-O(2p)$. Максимальная плотность состояний, $N(0) \approx 0,8$ (сост./эВ) на ячейку, достигается для кристалла $BaBiO_3$, который, однако, из-за пайерловской неустойчивости становится диэлектриком и переходит в моноклинную фазу. Минимальное значение концентрации калия $x = 0,25$, при которой еще существует кубическая фаза, определяет максимальное $T_c = 30K$ /133/. Согласно /134/, $N(0) \approx 0,6$ (сост./эВ) при $x \approx 0,25$ и быстро падает с ростом x . Роль кулоновских корреля-

ций в широкой $sp\sigma$ -зоне должна быть невелика, и появление сверхпроводимости с $T_c \leq 30K$ в этих соединениях, по-видимому, может быть объяснено в рамках электрон-фононной модели при учете сильного взаимодействия электронов в σ -зоне с "дыхательной" модой октаэдра BiO_6 /134/.

4.3. Экспериментальное исследование электронной структуры ВТСП

Сразу же после открытия нового класса оксидных сверхпроводников большое внимание было уделено экспериментальному исследованию электронной структуры этих соединений с помощью методов рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РЭС) (см. /135/). В этих методах изучаются фотоэлектронные эмиссионные спектры (XPS - X-ray photoemission spectra), мягкие рентгеновские спектры поглощения (XES - X-ray emission spectra), спектры поглощения рентгеновских лучей (XAS - X-ray absorption spectra), обратные фотоэмиссионные спектры (BIS - bremsstrahlung-isochromat spectra), Оже-спектры (AES - Auger electron spectra). С помощью РЭС удается исследовать, как правило, лишь поверхностные слои образца, толщиной порядка $20 \div 30 \text{ \AA}$, что затрудняет их интерпретацию: свойства поверхностных слоев могут отличаться от свойств вещества в объеме и, кроме того, результаты измерений зависят от чистоты поверхности и изменения её свойств под действием облучения. Поэтому более надежными представляются эксперименты по измерению энергетических потерь быстрых электронов (EELS - electron energy-loss spectroscopy). При прохождении пучка электронов через пленки толщиной $1 \div 2 \cdot 10^3 \text{ \AA}$ удается исследовать объемные свойства образца.

Помимо РЭС большое значение в исследовании электронной зонной структуры ВТСП играют оптические методы, которые по спектрам поглощения (в пленках) и отражения позволяют получать информацию о характере зонного спектра в области нескольких эВ вблизи поверхности Ферми. Обсудим некоторые результаты этих экспериментов.

Фотоэмиссионные спектры (XPS) описываются дифференциальным сечением фотоионизации (см., например /135/):

$$\frac{d\sigma(i \rightarrow f)}{d\Omega} \sim \frac{1}{h\nu} \rho(E_f) |\langle \Psi_f | e^{i\vec{q}\vec{r}} (\vec{\eta} \cdot \vec{\nabla}) | \Psi_i \rangle|^2, \quad (4.5)$$

где $h\nu$, $\vec{\eta}$ и \vec{q} - энергия, поляризация и волновое число падающего фотона (γ -кванта), Ψ_f и Ψ_i - волновые функции конечного и начального состояний системы, $\rho(E_f)$ - плотность конечных состояний. При фотовозбуждении выполняется закон сохранения энергии

$$h\nu = E' + E_f(\kappa) - E_i, \quad (4.6)$$

где E' - кинетическая энергия фотозлектрона, а разность конечной $E_f(\kappa)$ и начальной E_i энергии системы при вылете электрона в состоянии κ определяет энергию связи $E_B = E_f(\kappa) - E_i$ электрона на внутриатомном уровне в данном соединении. Обычно используется дополнительное приближение, в котором не учитывается зависимость от волнового числа в (4.5): $\exp(i\vec{q}\vec{r}) \approx 1$, поскольку обычно длина волны фотона $\lambda = 2\pi/q \gg r_0$ - размеров атома. В этом случае возможны переходы $i \rightarrow f$ с изменением углового момента только на $\Delta \ell = \pm 1$ (например, $s \rightarrow p$, $p \rightarrow d$). В случае, если энергия фотона $h\nu \gg E_f$, возможно использовать одночастичное приближение в конечном состоянии и записать усредненную по углам интенсивность фото-процесса в виде:

$$I(h\nu, E) \sim \sum_{\ell, \alpha} \sigma_{\ell}^{\alpha}(E, h\nu) \rho_{\ell}^{\alpha}(E), \quad (4.7)$$

где $\rho_{\ell}^{\alpha}(E)$ - парциальная локальная плотность состояний комплекса связанных атомов (или одного атома) сорта α , σ_{ℓ}^{α} - сечение фотоионизации этого комплекса, ℓ - угловой момент. Последнее соотношение позволяет измерять локальную плотность электронных состояний, взвешенную с соответствующим сечением для изучаемого перехода.

Изучение мягкого рентгеновского излучения (XES), возникающего при заполнении дырки, созданной γ - квантом в коре атома, электроном из валентных оболочек, также позволяет исследовать плотность электронных состояний в валентной зоне. Обратные фотозлектронные спектры (BIS), возникающие при захвате электронов на уровне в зоне проводимости, дают информацию о характере зонного спектра выше энергии Ферми. Оже-спектроскопия применяется для исследования более сложных двухдырочных состояний в валентной зоне.

В первых же экспериментах по изучению фотоэмиссионных спектров в керамических образцах LSCO, YBCO была обнаружена слабая зависимость спектров для меди при изменении состава образца (см., например /136, 137/). При этом наблюдались в основном двухвалентные состояния меди $Cu^{2+}(3d^9)$, а образование двухдырочных состояний при вылете электрона из валентной зоны происходило не за счет появления состояний $Cu^{3+}(3d^8)$, а за счет образования дырки на ионах кислорода ($2p^5$) - лигандах меди. Такое поведение объяснялось локализованным характером состояний электронов $3d^9$, связанным с большой энергией кулоновской корреляции, $U_{dd} = 5 \div 6$ эВ /137/. В этом случае двухдырочное состояние типа $3d^8(Cu^{3+})$ энергетически менее выгодно, чем состояние типа $3d^9 \underline{\quad}$, где $\underline{\quad}$ - дырка p -симметрии относительно иона меди, образованная на лигандах -

- ионах $O^- (2p^5)$ (см. (4.1)). В работах /137/ на основе кластерных расчетов были оценены и другие параметры электронной $p-d$ системы: энергия взаимодействия $V_{pd\sigma} \approx -2V_{pd\pi} \approx 1,1$ эВ, энергия переноса заряда $\Delta = \langle d^{10} \underline{\quad} | H | d^{10} \underline{\quad} \rangle - \langle d^9 | H | d^9 \rangle \approx 0,5$ эВ. Малая величина последней, $\Delta \ll U_{dd}$, обеспечивает характерное для окислов $3d$ переходных металлов строение электронного спектра, показанного на рис. 36. Диэлектрическое состояние для стехиометрических соединений La_2CuO_4 или $YBa_2Cu_3O_{6,5}$ в этом случае определяется не щелью Мотта - Хаббарда U_{dd} , а щелью Δ , связанной с переносом заряда из $2p$ -зоны в незаполненную $3d^{10}$ дырочную верхнюю подзону. Подобная схема уровней для окислов $3d$ переходных металлов была предложена в /138/ еще до открытия ВТСП.

Дальнейшие более тщательные исследования XPS, BIS, AES и др. спектров показали систематическое расхождение экспериментальных результатов с предсказаниями зонных расчетов, описанных в предыдущем разделе. Как правило, $3d$ -спектры для ионов меди в экспериментах оказались сдвинутыми на ~ 2 эВ в область более низких энергий связи и имели значительно меньшую плотность состояний на уровне Ферми, чем в теоретических расчетах (см., например /139/). На рис. 45, взятом из работы /140/, показаны экспериментальные и вычисленные в методе функционала локальной плотности (LDA) /141/ фотоэмиссионные (XPS) и обратные фотоэмиссионные (BIS) спектры

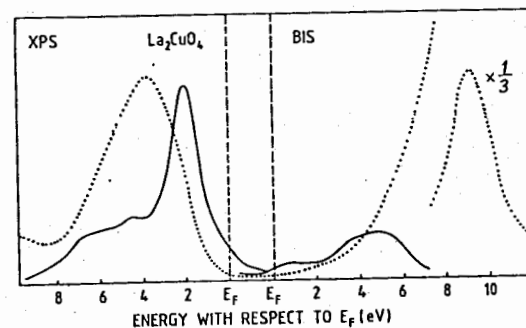


Рис. 45.

Экспериментальные (пунктир) и теоретические (сплошная линия) фотоэмиссионные (XPS) и обратные фотоэмиссионные (BIS) спектры в La_2CuO_4 /140/.

для La_2CuO_4 при возбуждении фотонами с энергией 1486,7 эВ. Поскольку сечение фотовозбуждения для $O2p$ состояний в этом случае примерно в пять раз меньше, чем сечение для $Cu3d$ состояний, то представленные на рис. 45 спектры отражают в основном плотность состояний в валентной (XPS) и зоне проводимости (BIS) для меди. Как видно, теоретические расчеты (сплошная кривая) существенно отличаются от эксперимента (пунктирная линия) - первые приводят к более высокой плотности состояний вблизи уровня Ферми (определяемого по энергии связи E_B) и сдвигу в область более высоких энергий: $E_{LDA} = E_B + \frac{1}{5}U_d \langle n \rangle$, где $U_d \approx 6$ эВ эффективная энергия кулоновской корреляции и $\langle n \rangle \sim 1$ - среднее число заполнения для состояний $Cu3d(x^2-y^2)$.

Сравнение фотоэмиссионных спектров при возбуждении состояний $Cu2p_{3/2}$ в CuO , Cu_2O и $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ приведено на рис. 46, взятом из работы /142/. Для моновалентной меди Cu^{1+}

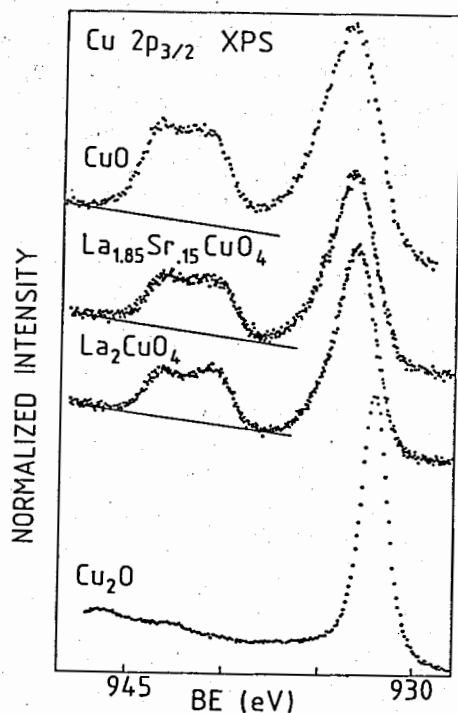


Рис. 46.

Фотоэмиссионные спектры (XPS) для $Cu2p_{3/2}$ уровня в зависимости от энергии связи (BE) /142/.

в соединении Cu_2O имеется лишь один пик при энергии связи ~ 932 эВ, который соответствует конечному состоянию $Cu2p^5 3d^{10}$

- дырке на уровне кора $2p$. Для двухвалентной меди Cu^{2+} основной пик при ~ 933 эВ соответствует конечному состоянию $Cu2p^5 3d^{10} O2p^5$ в котором дырочное состояние кора ($2p^5$) заэкранировано за счет переноса заряда с атома кислорода ($O2p^5$). Сателлитный пик при ~ 943 эВ соответствует состоянию $Cu2p^5 3d^9$. Форма сателлита в виде трапеции связана с взаимодействием дырки кора $2p$ с дыркой в $3d$ оболочке меди. Сдвиг сателлита на ~ 9 эВ отражает кулоновское отталкивание двух дырок. Оценка кулоновской энергии отталкивания, пересчитанной для $3d$ -оболочки, дает $U_{dd} \approx 7$ эВ. Отношение площадей под сателлитной линией и главным пиком определяет перенос заряда с кислорода на медь. Оценки показывают, что заряд на меди в основном состоянии $3d^9$ составляет $\sim 9,4$. Слабая зависимость XPS $Cu3p_{3/2}$ спектра от содержания стронция непосредственно указывает на локализованный характер $3d$ дырочных состояний меди и отсутствие $Cu^{3+}(3d^8)$ состояний в металлической фазе $La_{2-x}Sr_xCuO_4$, $x > 0$ (см. также /143/).

Наиболее интересные результаты о характере дырочных состояний в ВТСП были получены с помощью метода $EELS$ в Карлсруэ (см. /144-146/). Измерение спектра поглощения быстрых электронов ($E = 170$ кэВ) с высоким разрешением, $\Delta E = 0,4$ эВ, в пленках толщиной $\sim 1000 \text{ \AA}$ позволило исследовать локальную плотность дырочных состояний с высокой точностью. При малых передачах импульса основной вклад дают только дипольные переходы с изменением углового момента на $\Delta l = \pm 1$ и поэтому исследование края поглощения при возбуждении $O1s$ уровня ($E_B = 528$ эВ) или $Cu2p_{3/2}$ уровня ($E_B = 931$ эВ) позволяет исследовать дырочные состояния в $O2p$ зоне и $Cu3d$ зоне соответственно. На рис. 47 а, б представлены спектры поглощения при возбуждении $O1s$ уровня в поликристаллических пленках $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ и $YBa_2Cu_3O_{7-y}$ /143/. Плотность состояний вблизи края поглощения на уровне Ферми (который определяется по энергии связи E_B $O1s$ уровня) для стехиометрических соединений ($x = 0$, $y \geq 0,5$) равна нулю, что указывает на диэлектрическое состояние (со щелью $\sim 2 \div 3$ эВ). Значительное увеличение интенсивности поглощения при больших энергиях связано с вкладом незаполненных $La5d$ и $4f$ состояний, взаимодействующих с $O2p$ зоной в $LSCO$ или $Ba5d$ и $4f$, и $Y4d$ состояний в $YBCO$, что в целом согласуется с зонными расчетами (см. § 4.2). При допировании ($x > 0$, $y < 0,5$) интенсивность поглощения на уровне Ферми значительно возрастает, что непосредственно указывает на появление дырочных состояний в $O2p$ -зоне. При этом концентрация дырок оказывается пропорциональной степени допирования /142, 143/. Важно при этом подчеркнуть, что полученные в $EELS$ эксперименте результаты отражают объемные свойства

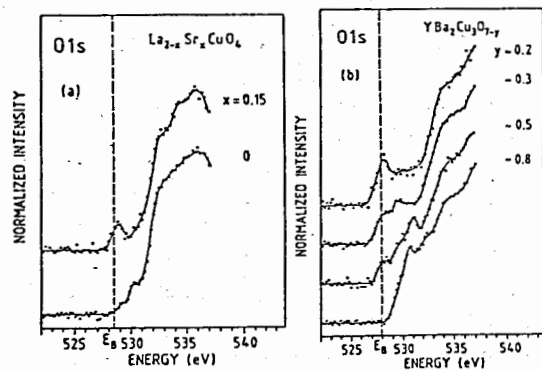


Рис. 47.

Спектры поглощения (EELS) вблизи энергии связи E_B для уровня $O 1s$ в керамических пленках LSCO (a) и YBCO (b) [144].

образцов и не проявляют ряда аномалий, замеченных в других фотоэмиссионных экспериментах (температурной зависимости XPS, появления дополнительных пиков и т.д.), которые можно связать с поверхностными эффектами.

Симметрия дырочных состояний в YBCO и Bi/2212 методом EELS исследовалась в работах [145, 96]. Изменения края поглощения для $O 1s$ и $Cu 2p_{3/2}$ уровней проводились на монокристаллических или ориентированных пленках, что позволяло исследовать зависимость поглощения от ориентации импульса рассеяния \vec{q} : При ориентации \vec{q} вдоль кристаллографической оси $\vec{c} \parallel z$ исследуются переходы электронов кора в незанятые дырочные состояния с ориентацией орбиталей вдоль оси z , типа $O p_{\pi}(z)$ или $Cu d(3z^2 - r^2)$, а при \vec{q} , лежащем в плоскости a, b — состояния с ориентацией орбиталей в плоскости x, y , типа $O p_{\sigma}(x, y)$ или $O p_{\pi}(x, y)$ и $Cu d(x^2 - y^2)$.

Измерение отношения интенсивностей поглощения $I_{x,y} / I_z$ для дырочных состояний позволяет оценить вклад соответствующих орбиталей. На рис. 48 и 49 представлены результаты эксперимента при возбуждении уровней кора $O 1s$ и $Cu 2p_{3/2}$ соответственно для $YBa_2Cu_3O_7$ (a), $YBa_2Cu_3O_6$ (b), $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+x}$ (c) [145].

Наиболее простая картина наблюдается в случае Bi/2212. Уровню ферми соответствует энергия $E_B = 528,8$ эВ для края поглощения $O 1s$ при $\vec{q} \parallel \vec{a}, \vec{b}$. Отсутствие поглощения при $\vec{q} \parallel \vec{c}$ выше края поглощения E_B (см. рис. 48 c) свидетельствует об отсутствии дырочных состояний типа $O p_{\pi}(z)$. Поглощение при $\vec{q} \parallel \vec{a}, \vec{b}$ связано с ды-

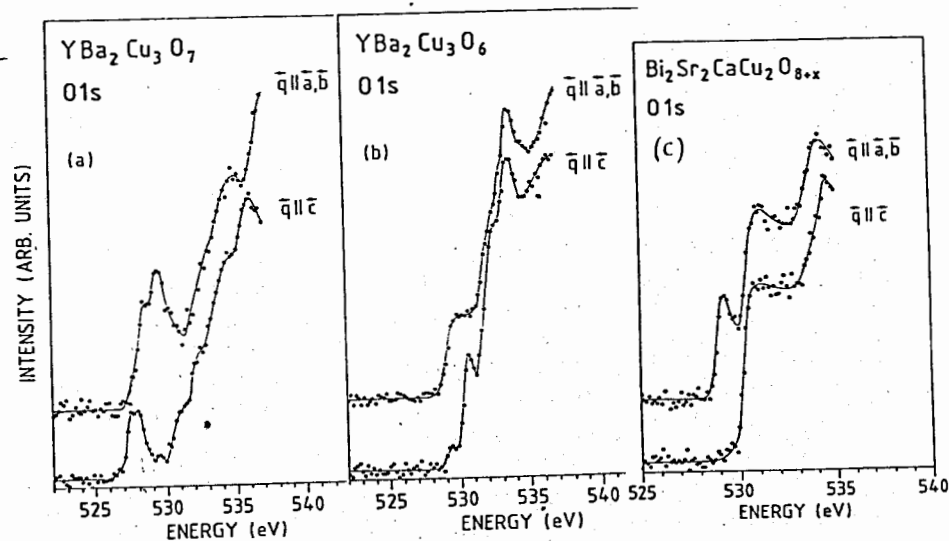


Рис. 48. EELS вблизи порога $O 1s \rightarrow O 2p$ для векторов рассеяния параллельно и перпендикулярно оси \vec{c} монокристаллических пленок $YBa_2Cu_3O_7$ (a), $YBa_2Cu_3O_6$ (b), $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+x}$ (c) [145].

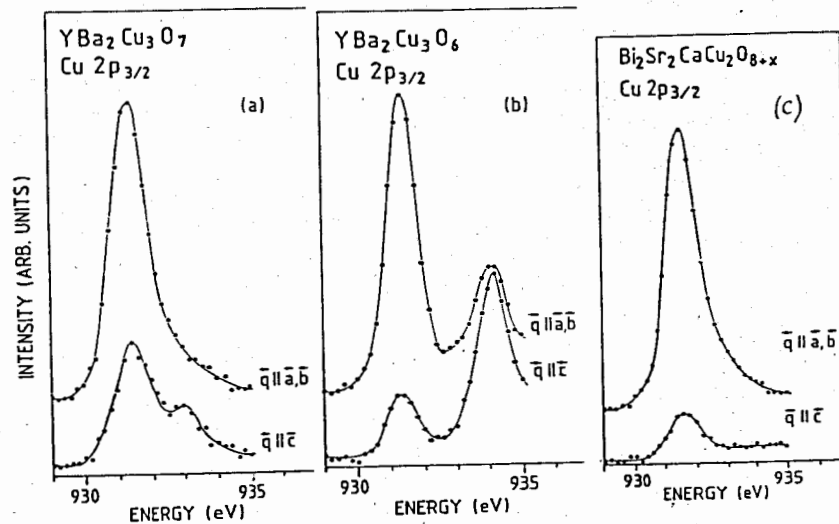


Рис. 49. EELS вблизи порога $Cu 2p_{3/2} \rightarrow Cu 3d$ [145].

рочными состояниями в CuO_2 плоскостях и слоях BiO с симметрией $2p(x, y)$. Определить характер связи, σ или π , из данного эксперимента не удается. Исследование поглощения при возбуждении уровня $Cu 2p_{3/2}$ для $\vec{q} \parallel \vec{a}, \vec{b}$ и $\vec{q} \parallel \vec{c}$ (см. рис. 49с) показывает, что помимо дырочных состояний в плоскости $3d(x^2-y^2)$ имеется небольшая примесь $\sim 10 \div 15\%$ состояний вне плоскости, наиболее вероятно $3d(3z^2-r^2)$ симметрии.

Интерпретация спектров поглощения для $YBa_2Cu_3O_{7-y}$ более трудна, поскольку кроме плоскостей CuO_2 в плотность состояний вблизи уровня Ферми дают вклад цепочки CuO_3 . Как следует из зонных расчетов, описанных в § 4.2, поверхность Ферми пересекает d_{σ} зоны для $Cu(2)3d(x^2-y^2) - 0(2)2p(x) - 0(3)2p(y)$ орбиталей в плоскости и $Cu(1)3d(z^2-y^2) - 0(1)2p(y) - 0(4)2p(z)$ орбиталей в цепочках. Кроме того, вклад в плотность состояний может давать d_{π} зона, построенная из $Cu(1)3d(z, y) - 0(1)2p(z) - 0(4)2p(y)$ орбиталей в цепочке. При этом, согласно расчетам [141], относительные числа заполнения дырочных уровней на 0(1), 0(2), 0(3) и 0(4) позициях кислорода равны 1,7: 1,4: 1,6: 1,0. Сравнивая интенсивность поглощения $I_{xy}/I_z \approx 2$ для энергий $E < 931$ эВ за счет дырочных $2p$ -состояний с теоретически рассчитанной, авторы [144] приходят к выводу, что основной вклад в поглощение дают $2p_{\sigma}$ дырки с распределением их по позициям 0(1) - 0(4) в соответствии с указанным выше отношением. Результаты не противоречат также наличию $2p_{\pi}$ дырок в плоскости σ -связи, в основном типа 0(1) $p_{\pi}(z)$. Существование дырок на орбиталях $2p$ вне плоскости σ -связи, типа $p_{\pi}(z)$ в плоскости CuO_2 или 0(1) $p_{\pi}(x)$ в цепочках, трудно согласовать с данными эксперимента.

Спектры поглощения для $Cu 2p_{3/2}$ уровня в $YBa_2Cu_3O_7$ (рис. 49а) показывают, что примерно одинаковая плотность дырок находится на σ -орбиталях $d(x^2-y^2)$ для $Cu(2)$ в плоскости и $d(z^2-y^2)$ для $Cu(1)$ в цепочках. Небольшая асимметрия спектра (и плечо для $\vec{q} \parallel \vec{c}$) связана с переходом в состояние $Cu 2p^5 3d^{10} - 02p^5$, когда происходит экранирование дырки кора $2p^5$ за счет переноса заряда с кислорода, $02p^5$. В спектре $YBa_2Cu_3O_6$ эта асимметрия и плечо для $\vec{q} \parallel \vec{c}$ исчезают, что свидетельствует об отсутствии этих состояний. При этом резкое уменьшение интенсивности для $\vec{q} \parallel \vec{c}$ в $YBa_2Cu_3O_6$ (рис. 49в) и появление пика при энергии $E_B = 934$ эВ, характерной для Cu^{1+} (см. рис. 46) показывают, что при удалении кислорода в цепочках происходит заполнение дырочных состояний на орбитали $Cu(1)3d(z^2-y^2)$ и $Cu(1)$ переходит в моновалентное состояние с небольшим числом незанятых $3d$ -состояний, в основном $3d(3z^2-r^2)$ типа.

Таким образом, экспериментальные исследования XPS, EELS и других высокоэнергетических спектров методами РФС позволяют выяснить многие черты электронного строения ВТСП. Наиболее важные результаты - это обнаружение сильных кулоновских корреляций в $3d$ -зоне меди $U_d = 6 \div 7$ эВ, образование дырочных состояний при допировании в $2p$ -зоне кислорода при энергии переноса заряда $\Delta < U_d$. Эти результаты подтверждают зонную картину, представленную на рис. 36, которая характерна для полупроводников со щелью, обусловленной переносом заряда $2p \rightarrow 3d$. Поэтому модели ВТСП, основанные на однозонной картине со щелью Хаббарда - Мотта в $3d$ -зоне меди представляются неадекватными. Остается еще невыясненным ряд более тонких особенностей электронного строения: степень локализации $3d$ -состояний при взаимодействии их с $02p$ -дырками, симметрия (σ, π) дырок в $02p$ -зоне, величина кулоновской корреляционной энергии в $02p$ -зоне (см. [146]). Для выяснения этих вопросов требуются тщательные экспериментальные исследования и теоретические расчеты, выходящие за рамки приближений среднего поля.

Как отмечалось в начале этого раздела, оптические методы исследования ВТСП в инфракрасной области частот до $(15 \div 20) \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$ ($8,06 \text{ см}^{-1} = 10^{-3} \text{ эВ} = 11,6 \text{ К}$) дают важную информацию о свойствах электронной системы в нормальной фазе и сверхпроводящей щели при переходе в сверхпроводящее состояние.

Первые эксперименты, проведенные на керамических образцах, ввиду сильной анизотропии проводимости ВТСП в плоскости a, b и вдоль оси c приводили к противоречивым результатам (см. обзоры [147-150]). Полученные в дальнейшем спектры отражения для монокристаллов позволили объяснить ряд несоответствий в экспериментах с поликристаллами и получить ряд важных результатов о характере электронного спектра в инфракрасной области частот. Обсудим некоторые из них.

Измерение коэффициента отражения $R(T, \omega)$ в широкой области частот (до $15 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$) позволяет вычислить на основе соотношений Крамера - Кронига зависящую от частоты проводимость $\sigma(T, \omega)$. В обычных металлах действительная часть проводимости в инфракрасной области частот аппроксимируется формулой Друде:

$$\sigma(\omega) = \frac{\omega_p^2}{4\pi} \frac{\Gamma_d}{\omega^2 + \Gamma_d^2}, \quad (4.8)$$

где $\omega_p^2 = 4\pi n e^2 / m^*$ - плазменная частота (n, m^* - плотность и эффективная масса носителей), $\Gamma_d = 1/\tau$ - частота столкновений. Зависимость Γ_d и m^* от температуры T определяет температурную зависимость $\sigma(T, \omega)$ и $R(T, \omega)$. Проводимость (4.8) удовлетворяет правилу сумм

$$\int_0^{\infty} \sigma(\omega) d\omega = \frac{\pi n e^2}{2 m^*} = \frac{1}{8} \omega_p^2, \quad (4.9)$$

с помощью которого можно найти ω_p и оценить n/m^* .

Измерение коэффициента отражения $R(T, \omega)$ в поликристаллических образцах позволило оценить ω_p и n : $\hbar\omega_p \approx 0,9$ эВ, $n \approx 2 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$ для $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$ (см. /151, 152/) и $\hbar\omega_p \approx 2,7$ эВ, $n \approx 5 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$ для $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ (см. /147/). Однако помимо пика при $\omega = 0$ в формуле Друде (4.8) в экспериментах на поликристаллических образцах наблюдалась дополнительная структура в $\sigma(\omega)$ в области частот $\nu \approx 240 \text{ см}^{-1}$ (0,03 эВ) и $\nu \approx 4 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$ (0,5 эВ) в $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ (см. /147/) и при $\hbar\omega \approx 0,37$ эВ и $\hbar\omega \approx 2,5$ эВ в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ (см., например, /153/). Ввиду значительно меньшей интенсивности этих пиков в несверхпроводящих (диэлектрических) образцах ($x = 0, y \approx 1$), было высказано предположение, что отмеченные особенности связаны с возбуждением экситонов, типа переноса заряда, которые могут играть важную роль в экситонной модели сверхпроводимости. Измерения, проведенные на монокристаллах (см. /147/) не обнаружили, однако, такой структуры в $\sigma(\omega)$. Как выяснилось в дальнейшем, наблюдение особенностей в $\sigma(\omega)$ для поликристаллических образцов можно объяснить высокой степенью анизотропии $\sigma_x(\omega)$: в плоскости a, b проводимость имеет металлический характер, описываемый формулой Друде (4.8) с зависящей от состава (x или y) плазменной частотой ω_p , а вдоль оси c (перпендикулярно плоскостям CuO_2) — полупроводниковый, где значительный вклад в $\sigma(\omega)$ дают оптические фононы при их слабой экранировке (например, при $\nu = 240 \text{ см}^{-1}$ в LSCO). Теоретические расчеты спектра отражения при учете этой сильной анизотропии подтвердили эти выводы (см. /154, 155, 147/).

Более детальный анализ температурной и частотной зависимости спектров отражения для монокристаллов показал, что описание их с помощью формулы Друде (4.8) возможно только в том случае, если предположить достаточно сильную температурную и частотную зависимость функций $\Gamma_d(T, \omega)$ и $m^*(T, \omega)$ в (4.8) /148/, которая может быть объяснена взаимодействием носителей (дырок) с фононами или другими возбуждениями в кристалле. Обсудим эти зависимости более подробно, следуя работе /156/.

Для хороших металлов в области частот меньше плазменной частоты нетрудно получить коэффициент отражения $R \approx 1$. Для ВТСП ввиду сложной технологии их приготовления обычно наблюдаются низкие коэф-

фициенты отражения, $R \lesssim 0,8$, что затрудняет проведение измерений. В /156/ описаны эксперименты на монокристаллах $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ с $R = 1$ при частотах $\omega < 2\Delta$, где Δ — сверхпроводящая щель при $T < T_c$. На рис. 50 представлена зависимость $R(T, \omega)$ для двух образцов с $T_c = 68 \text{ K}$ и $T_c = 50 \text{ K}$ при $T = 20 \text{ K}$ для сверхпроводящей (S) фазы и при $T \gtrsim T_c$ для нормальной (N) фазы. Исследовалось почти нормальное падение света на плоскость a, b образца с микродвойниковой структурой, и поэтому полученные результаты для проводимости, сверхпроводящей щели и т.д. характеризуют усредненные

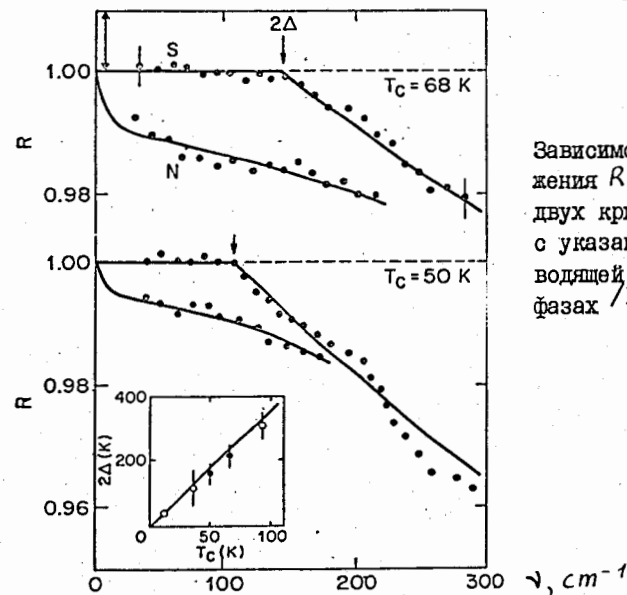


Рис. 50.

Зависимость коэффициента отражения R от частоты ν для двух кристаллов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ с указанными T_c в сверхпроводящей (S) и нормальной (N) фазах /156/.

по a, b осям компоненты этих величин. Исследование $R(T, \omega)$ в широкой области частот позволило с помощью соотношений Крамерса — Кронига вычислить проводимость $\sigma(T, \omega)$, представленную на рис. 51 для нескольких температур для образца с $T_c = 50 \text{ K}$. На вставке показана эта зависимость в области низких частот. В нормальной фазе помимо пика при $\omega = 0$, описываемого формулой Друде (4.8) с зависящим от T параметром Γ_d , имеется еще широкий максимум при $\nu \approx 1700 \text{ см}^{-1}$ (0,2 эВ). Попытка связать этот максимум с межзонными переходами, а не с вкладом в друдовский пик, приводит к необходимости предположить аномально сильную перенормировку зонной массы: $m^*/m \approx 10$ (см. /156/). Поэтому авторы предлагают рассматривать этот максимум в $\sigma(T, \omega)$ как результат взаимодействия носителей (дырок в a, b в плоскости) с другими, оптически неактивными возбуждениями, например фононами. При этом формула Друде (4.8) для комплексной проводимос-

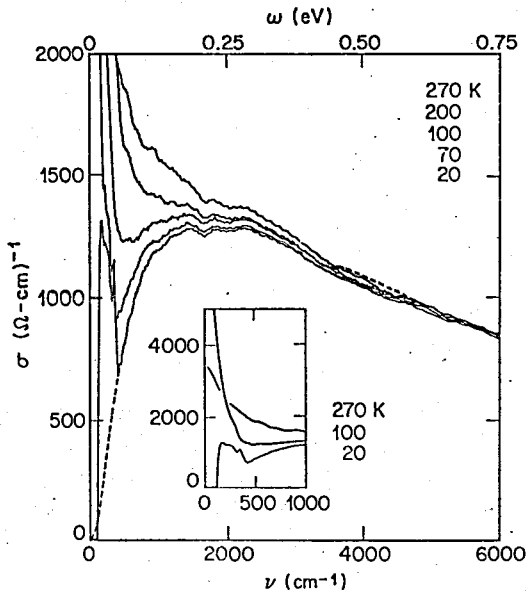


Рис. 51.

Частотная зависимость проводимости $\sigma(T, \omega)$ для $T = 20, 70, 100, 200$ и $270\text{K} / 156/$.

ти $\tilde{\sigma}(T, \omega)$ записывается в более общем виде:

$$\tilde{\sigma}(T, \omega) = \frac{\omega_p^2}{4\pi} \frac{1}{-i\omega(m^*/m) + \Gamma} \quad (4.10)$$

где $m^*(T, \omega)$ и $\Gamma(T, \omega)$ - зависящие от частоты и температуры эффективная масса и частота столкновений. Правило сумм (4.9) определяет плазменную частоту $\omega_p = 3,2$ эВ и плотность свободных носителей $n = 6 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$. Для квазидвумерной поверхности Ферми при этой плотности энергия Ферми $E_F \approx 1,1$ эВ.

Обработка экспериментальных результатов, представленных на рис. 51 для нормальной фазы на основе формулы (4.10), позволяет найти температурную и частотную зависимости $m^*(T, \omega)$ и $\Gamma(T, \omega)$. На рис. 52 для соответствующих температур представлены частотные зависимости этих функций. Отметим, что m^* и Γ в (4.10) можно рассматривать как действительную и мнимую части массового оператора, описывающего взаимодействие электронов с возбуждениями решетки. Результаты вычисления для простой модели таких возбуждений показаны на рис. 52 сплошной и пунктирной линиями для $T = 100\text{K}$ и $T = 200\text{K}$ соответственно. Наиболее важный результат представленной обработки эксперимента - это обнаружение сильной перенормировки эффективной массы носителей при $T \rightarrow 0$, $\omega \rightarrow 0$: $m^*/m = 1 + \lambda \approx 10$, что указывает на сильную связь, $\lambda \approx 9$, носителей с другими возбуждениями в

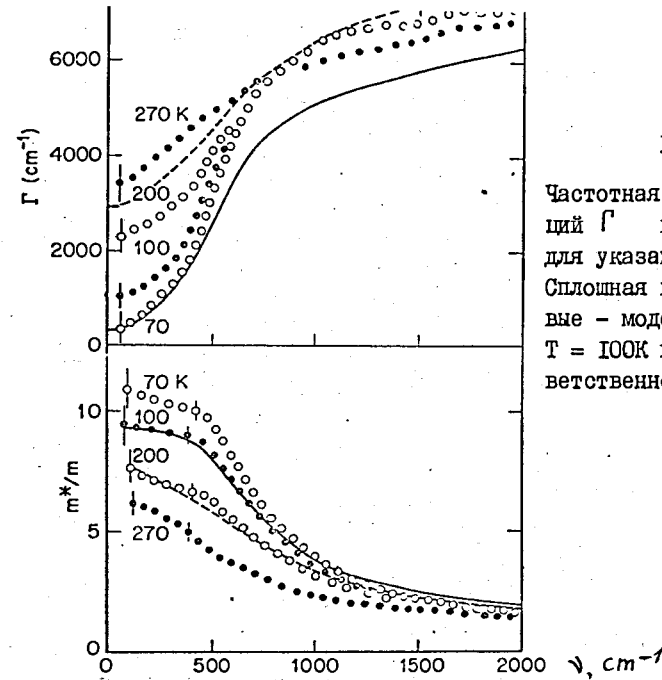


Рис. 52.

Частотная зависимость функций Γ и m^* в (4.10) для указанных температур. Сплошная и пунктирные кривые - модельный расчет для $T = 100\text{K}$ и $T = 200\text{K}$ соответственно /156/.

решетке. Для характерной частоты, выше которой перенормировка мала, согласно рис. 52, получаем оценку $\nu_{\text{max}} = 500 \div 700 \text{ см}^{-1}$, выяснение природы этих возбуждений (высокочастотные фононы, спиновые флуктуации на ионах меди и т.д.) представляет большой интерес для выяснения механизмов спаривания в ВТСП.

В заключение отметим работы /157/, где изучались спектры поглощения при прохождении света через толстые ориентированные пленки $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. Обнаруженные в работе широкие максимумы поглощения при энергиях 0,6; 1,5 и 3 эВ авторы связывают с мультиплетными возбуждениями на $3d$ -уровнях меди без изменения ее зарядового состояния, $\text{Cu}^{2+}(3d^9)$. Поглощение при более высоких энергиях, 4 эВ и 5 эВ, объясняется переносом заряда $02p \rightarrow \text{Cu}3d$. Эти энергии определяют щель $E_{\text{ст}}$ в электронном спектре, связанную с переносом заряда. Отметим в связи с этим теоретические расчеты /158/ оптических свойств кристалла $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ на основе самосогласованного метода LCAO. Вычисленный в работе спектр поглощения $F(\omega) = -\text{Im}[1/\epsilon(\omega)]$ имеет довольно сложную структуру в области нескольких эВ, связанную с межзонными переходами. При этом основной пик поглощения лежит при энергии $\hbar\omega_p = 2,8$ эВ, соответствующий плазменной частоте, значение которой близко к экспериментально наблюдаемой (см. выше). В целом же сложная структура спектра поглощения, обусловленная сильной анизотропией электронного спектра, не позволяет

однозначно интерпретировать полученные в работе /157/ широкие максимумы поглощения при указанных выше энергиях как мультиплетные $d-d$ возбуждения. Необходимы более тщательные исследования на монокристаллических пленках подобно описанным выше в методе $EELS$.

Важную информацию о форме поверхности Ферми в металлах дает метод измерения угловых корреляций при аннигиляции позитронов. Позитроны, попадая в твердое тело, быстро тормозятся и, достигнув тепловой энергии, аннигилируют с электронами металла. При этом обычно рождаются 2γ - кванта с энергиями $\sim 0,5$ МэВ, которые разлетаются в почти противоположных направлениях. Измеряя угловое распределение $N(p_x, p_y)$ по импульсам p_x, p_y вылетающих γ - квантов, можно определить электрон-позитронную плотность распределения $\rho(\vec{p})$:

$$N(p_x, p_y) \sim \int \rho(\vec{p}) dp_z,$$

где в одночастичном приближении

$$\rho(\vec{p}) = \sum_i \left| \int e^{-i\vec{p}\vec{r}} \psi^+(\vec{r}) \psi_i(\vec{r}) d^3r \right|^2. \quad (4.11)$$

Здесь $\psi_i(\vec{r})$ и $\psi^+(\vec{r})$ - волновые функции электрона и позитрона, суммирование ведется по всем заполненным электронным состояниям i . (см. например /159/ и цитируемую там литературу). Чтобы восстановить плотность электронных состояний в импульсном пространстве, необходимо провести измерения на монокристалле в нескольких кристаллографических направлениях. Подобные измерения были выполнены в работах /159/ на монокристаллах $YBa_2Cu_3O_7$, которые затем сопоставлялись с теоретическими расчетами, проведенными на основе полученной в /120/ электронной зонной структуры. При этом было обнаружено хорошее согласие экспериментальных и теоретических данных, которое интерпретировалось как экспериментальное подтверждение существования хорошо определенной поверхности Ферми. Однако дальнейшие эксперименты, выполненные этой же группой (см. /10/), поставили под сомнение однозначность приведенной интерпретации. Оказалось, что значительный вклад в наблюдаемую плотность распределения (4.11) даёт модуляция волновой функции позитрона в кристаллическом поле ионной решетки $YBa_2Cu_3O_6$. Поэтому для определения электронного вклада в (4.11) необходимы дополнительные эксперименты с более высокой точностью.

4.4. Транспортные свойства ВТСП

Изучению транспортных свойств оксидных сверхпроводников - проводимости, эффекта Холла, термо-э.д.с., уделяется большое внимание, поскольку такие исследования позволяют выяснить ряд важных характеристик их электронной системы. Наиболее ценную информацию дает измерения на монокристаллических образцах, ввиду сильной анизотропии электронного спектра этих соединений. Ряд экспериментальных данных о транспортных свойствах приведен в обзорных докладах /160-162/, в работе /163/ даны некоторые оценки микроскопических параметров ВТСП с учетом их транспортных свойств. Подробный теоретический анализ транспортных свойств соединений $LSCO$ и $YBCO$ на основе расчетов электронной зонной структуры проведен в работах /164/. В настоящем разделе мы обсудим лишь основные результаты в этой области.

Дадим определение основных транспортных коэффициентов. При действии на образец внешнего электрического поля E_β , магнитного поля B_γ и при наличии градиента температуры $\nabla_\beta T$ ток в образце определяется соотношением:

$$j_\alpha = \sigma_{\alpha\beta} E_\beta + \sigma_{\alpha\beta\gamma} E_\beta B_\gamma + V_{\alpha\beta} \nabla_\beta T,$$

где тензор электропроводности в приближении изотропного времени релаксации τ имеет вид:

$$\sigma_{\alpha\beta} = e^2 \tau \left(\frac{n}{m} \right)_{\alpha\beta}. \quad (4.12)$$

Для орторомбической структуры с осями координат x, y, z вдоль кристаллографических осей a, b, c имеем только 3 ненулевые компоненты тензора $\sigma_{xx} \neq \sigma_{yy} \neq \sigma_{zz}$. При этом тензор $V_{\alpha\beta}$ имеет ту же симметрию, что и $\sigma_{\alpha\beta}$, а тензор $\sigma_{\alpha\beta\gamma}$ отличен от нуля только для трех несовпадающих компонент: $\sigma_{xy2} = -\sigma_{yx2}$ и т.д. Коэффициент Холла R^H_{xy2} также имеет 3 независимые компоненты:

$$R^H_{xy2} = \frac{E_y}{j_x B_z} = \frac{\sigma_{xy2}}{\sigma_{xx} \sigma_{yy}} \quad (4.13)$$

и т.д. Для изотропной однозонной модели $R^H = 1/nec$, где n - плотность носителей; причем $R^H > 0$, если носители - дырки, $R^H < 0$, если носители - электроны. В системах со сложной

электронной структурой столь простое правило не выполняется. Тензор термо-э.д.с. $S_{\alpha\beta}$ определяется из условия $j_\alpha = 0$, когда градиент температуры создает электрическое поле:

$$E_\alpha = S_{\alpha\beta} \nabla_\beta T = -(\sigma^{-1})_{\alpha\gamma} V_{\gamma\beta} \nabla_\beta T. \quad (4.14)$$

Для диагональных $\sigma_{\alpha\alpha}$ и $V_{\beta\beta}$ тензор $S_{\alpha\alpha}$ также оказывается диагональным.

Теоретические расчеты в приближении изотропного времени релаксации, но с учетом сильной анизотропии электронного спектра соединений $LSCO$ и $YBCO$, полученной в приближении метода функционала плотности (см. § 4.2), были проведены в работах [164]. Расчеты предсказывают большую анизотропию проводимости: $\rho_{zz}/\rho_{xx} \approx 28$ для $LSCO$ и $\rho_{zz}/\rho_{ab} \approx 10$ для $YBCO$. Интересным результатом зонных расчетов является предсказание противоположных знаков для коэффициента Холла и термо-э.д.с. в $YBCO$ соединении. Для внешнего поля, перпендикулярного плоскости CuO_2 , $B \parallel \vec{c}$, когда движение носителей определяется орбитами, лежащими в этой плоскости, $R_{xy}^H > 0$, что указывает на дырочный характер проводимости в плоскости ab , а для поля B , лежащего в плоскости ab , $B \perp \vec{c}$, $R_{zy}^H < R_{yz}^H < 0$, что указывает на электронный характер проводимости вдоль оси \vec{c} . В то же время, $S_{xx} < S_{yy} < 0$, а $S_{zz} > 0$, что в однозонной теории должно определять электронную проводимость в плоскости ab и дырочную - перпендикулярно к ней.

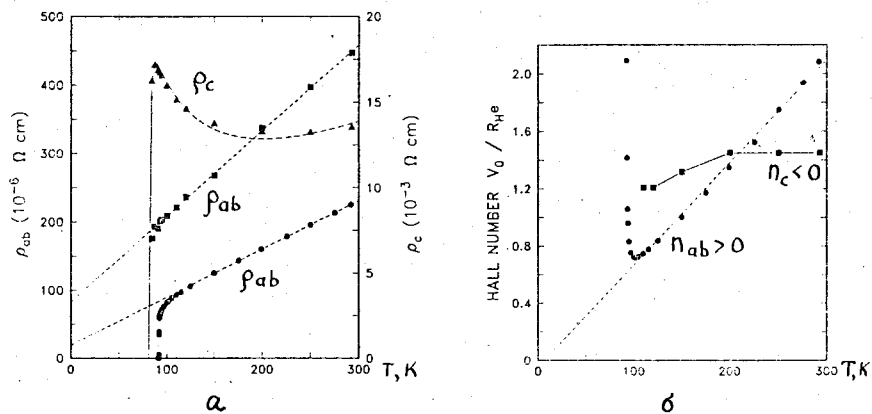


Рис. 53.

Сопротивление ρ_{ab} , ρ_c и обратная постоянная Холла, $n_{ab,c} = V_0/eR_{ab,c}^H$ в монокристалле $YBCO$ [165].

[165] Сравним эти предсказания теории с экспериментом. На рис. 53а представлена зависимость сопротивления ρ_{ab} в плоскости и ρ_c вдоль оси c для монокристалла $YBCO$ с $T_c = 92,0$ K и малой шириной перехода, $\Delta T \sim 0,3$ K. Для проводимости в плоскости наблюдается линейная зависимость сопротивления от температуры, как показывают эксперименты [166] - в широкой области температур. В то же время сопротивление вдоль оси c монокристалла, которое в $100 - 200$ раз больше ρ_{ab} , имеет характерный минимум вблизи 150 K и растет пропорционально $1/T$ при $T \rightarrow 0$. Следует, однако, отметить, что в ряде экспериментов (см., напр., [161, 167]) для хороших образцов монокристаллов $YBCO$, с низким сопротивлением $\rho_{ab} \lesssim 50$ мкОм·см, наблюдается также линейный характер зависимости ρ_c от T . Это указывает, по-видимому, на сильную зависимость сопротивления ρ_c от качества монокристалла: в плохих образцах, имеющих много дефектов структуры (см. § I), при понижении температуры наблюдается характерный рост сопротивления. Этим же можно объяснить и значительно большую, чем дают теоретические расчеты, анизотропию сопротивления. Для соединений на основе Bi анизотропия сопротивления оказывается еще больше, чем в $YBCO$. На рис. 53б [168] приведена зависимость сопротивления ρ_c и ρ_a , ρ_b для монокристалла $Bi_2Sr_{2.2}Ca_{0.8}Cu_2O_8$ ($T_c = 81$ K), где $\rho_c/\rho_{a,b} \sim 10^5$. Столь большую анизотропию можно связать с туннельным характером проводимости вдоль оси \vec{c} между двумерными проводящими слоями CuO_2 , рас-

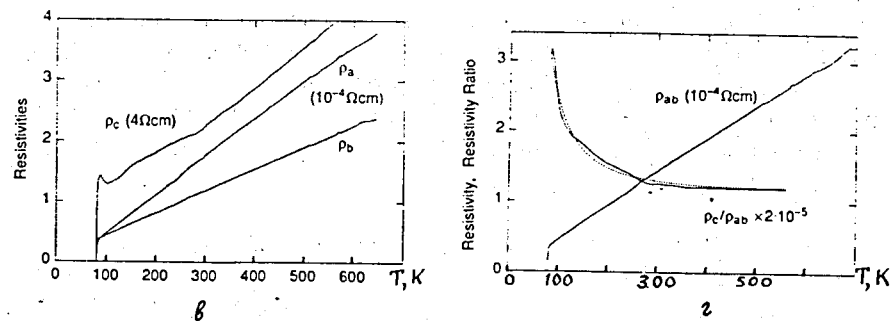


Рис. 53.

Сопротивление ρ_a , ρ_b и ρ_c (6) и отношение ρ_c/ρ_{ab} (2) монокристалла $Bi_2Sr_{2.2}Ca_{0.8}Cu_2O_8$ [168].

стояние между которыми, $d \approx 12 \text{ \AA}$, больше соответствующих расстояний $d = 8,3 \text{ \AA}$ в $YBCO$. Возможно также, что проводимость вдоль оси c определяется дефектами структуры, приводящими к "за-

корачиванию" отдельных двумерных проводящих плоскостей CuO_2 /168/. Для более последовательного сравнения теории и эксперимента необходимы дальнейшие измерения на монокристаллах высокого качества.

Значительный интерес представляет измерение коэффициента Холла R^H , который можно связать с эффективным числом носителей $n = (V_0 / e R^H)$, где V_0 - объем на одну элементарную ячейку. На рис. 53 (б) приведены зависимость n от температуры для внешнего магнитного поля B в плоскости монокристалла $YBCO$ (квадратики) и параллельно оси c (точки) /165/. Для поля в плоскости ab $R_c^H \approx -(7 \div 9) \cdot 10^{-10} \text{ м}^3/\text{с}$, что указывает на электронный характер проводимости ($R_c^H < 0$). Полагая $V_0 = 175 \text{ \AA}^3$, для эффективного числа носителей находим $n_c = 1,2 \div 1,5$ на формульную единицу (примитивную ячейку $YBCO$). При этом n_c почти не зависит от температуры, как это имеет место в обычных металлах. С другой стороны, для магнитного поля вдоль оси c , перпендикулярно плоскости ab , постоянная Холла $R_{ab}^H > 0$, что указывает на дырочный характер проводимости в плоскости ab .

При этом наблюдается не свойственная металлам сильная температурная зависимость постоянной Холла, $R_{ab}^H \sim 1/T$, которую ранее наблюдали в керамических образцах (см. /169/). Теоретические расчеты /164/, хотя и согласуются по порядку величины с измеренными значениями и знаком R^H , не могут объяснить температурной зависимости R_{ab}^H . В работах /170/ была высказана гипотеза о сильном магнитном рассеянии носителей в плоскости на локализованных спинах Cu^{2+} , которое может объяснить как зависимость $R^H \sim 1/T$, так и линейную зависимость сопротивления в широкой области температур при относительно слабом электрон-фононном рассеянии /166/ и слабом влиянии беспорядка в кислородной подсистеме в $YBCO$ /171/. Необходимо дальнейшее исследование этой необычной температурной зависимости R_{ab}^H для изучения характера носителей в плоскости CuO_2 .

Необычной оказывается и температурная зависимость термо-э.д.с. в монокристаллах $YBCO$, приведенная на рис. 54 а, в /162/. Термо-э.д.с. вдоль оси c $S_c(T) \sim T^\alpha$ ($\alpha \approx 1,6$), в то время как термо-э.д.с. в плоскости $S_{ab}(T)$ не имеет регулярной температурной зависимости. При этом обе величины положительны, что характерно для дырочной проводимости, что противоречит выводу об электронном характере проводимости вдоль оси c для коэффициента Холла $R_c^H < 0$. Экспериментальные результаты не согласуются и с зонными расчетами /164/, согласно которым $S_{ab} < 0$.

Таким образом, измерение транспортных свойств в нормальном сос-

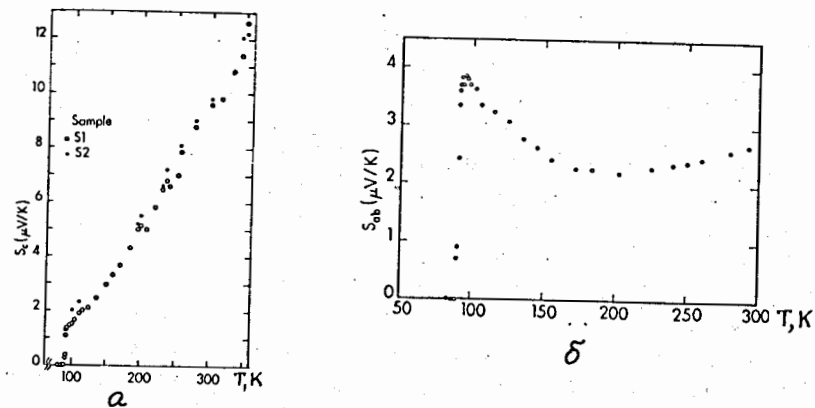


Рис. 54.

Термо-э.д.с. вдоль оси c (а) и плоскости ab (б) в монокристалле $YBCO$ /162/.

тоянии в ВТСП указывает на безусловно сильную анизотропию всех коэффициентов переноса относительно их значений в плоскости CuO_2 и перпендикулярно к ней, что может быть объяснено сильно анизотропным электронным спектром (§ 4.2). В то же время наблюдаемые температурные зависимости коэффициентов переноса и их знаки не удается объяснить в рамках зонной теории.

4.5. Сверхпроводящая щель

Исследование энергетического спектра квазичастиц и определение параметров сверхпроводящей щели имеет большое значение для выяснения механизма спаривания носителей при сверхпроводящем переходе. Прямое измерение энергетической щели $\Delta(T)$ возможно с помощью туннельных экспериментов, при измерении инфракрасных спектров (ИК) поглощения в области частот $h\nu \lesssim 2\Delta$, а также в резонансных экспериментах - ядерном магнитном и квадрупольном резонансе (ЯМР, ЯКР). Первые эксперименты в ВТСП, выполненные на керамических образцах, приводили к противоречивым данным: как правило, в оптических экспериментах наблюдалась энергетическая щель величиной $2\Delta/kT_c < 3,5$, а в туннельных экспериментах щель была значительно больше, $2\Delta/kT_c = 6 \div 10$. В ЯМР экспериментах данные для щели также весьма противоречивы. Такой разброс данных можно отчасти объяснить сильной анизотропией электронных свойств ВТСП, что может приводить и к сильной анизотропии щели, а также трудно учитываемому влиянию поверхности на свойства ВТСП, в частности, на туннельные характеристики. Некоторые

данные для щели, полученные в оптических экспериментах на поликристаллических образцах, приведены в /172/.

Синтезирование монокристаллов и ориентированных пленок с осью \vec{c} , направленной перпендикулярно подложке, позволило исследовать анизотропию щели. В оптических экспериментах обычно удается измерить только величину щели Δ_{ab} в плоскости CuO_2 при нормальном падении ИК-излучения на развитую поверхность монокристалла $YBCO$. В туннельных экспериментах, где используются микроконтакты с размерами, меньшими поперечного сечения монокристаллов, удается получить вольт-амперные характеристики в двух направлениях – в плоскости ab слоёв CuO_2 (Δ_{ab}) и перпендикулярно к ним, т.е. вдоль оси \vec{c} (Δ_c). Однако интерпретация туннельных экспериментов весьма неоднозначна, что приводит к разбросу получаемых на их основе данных для щелей Δ_{ab} и Δ_c .

На рис. 55 собраны некоторые данные для щели, полученные как в оптических экспериментах (темные точки 1-5), так и в туннельных экспериментах (светлые точки 6-8). Измерение энергетической щели для двух монокристаллов $YBCO$, описанных в конце § 4.3, рис. 50, дает отношение $2\Delta_{ab}/kT_c \approx 3,5$ (точки 1) /156/. В то же время в работе /173/ получено $2\Delta_{ab}/kT_c \approx 8$ (точка 2), что указывает на сильную связь (см. также /174/, точка 3). Для ориентированных вдоль оси \vec{c} пленок $YBCO$ (точка 4 /175/) получены промежуточные значения. Для $LSCO$ приведено значение для поликристаллического образца (точка 5 /176/).

Туннельные данные для соединения $Ba(Pb-Bi)O_3$ (точка 6 /177/) дают значения $2\Delta/kT_c = 3,5$, соответствующие теории БКШ.

Данные для монокристаллов $YBCO$ приводят к анизотропной щели: $2\Delta_{ab}/kT_c \approx 8$ и $2\Delta_c/kT_c \approx 3,5$ (точки 7 /178/). В работах /179/ в туннельных экспериментах на поликристаллических образцах $LSCO$ и монокристаллах $YBCO$ был получен разброс данных для щели, отмеченной чертой 8 на рис. 54. Отметим еще работу /180/, где в туннельных экспериментах для монокристаллов $EuBa_2Cu_3O_{7-y}$ ($T_c = 85 \div 91$ K) было получено $2\Delta_{ab}/kT_c = 10 \div 11,6$. Как видно, измерения щели на монокристаллах противоречат данным туннельных экспериментов, что может быть связано с сильным влиянием поверхности образца, неоднородностью его состава и др. свойствами, которые по-разному проявляются в этих двух методиках. Очевидно, что получение согласующихся данных в этих экспериментах необходимо для окончательного вывода о величине щели и ответа на вопрос, сильная или слабая связь реализуется в оксидных сверхпроводниках. Интересная информация о спаривании носите-

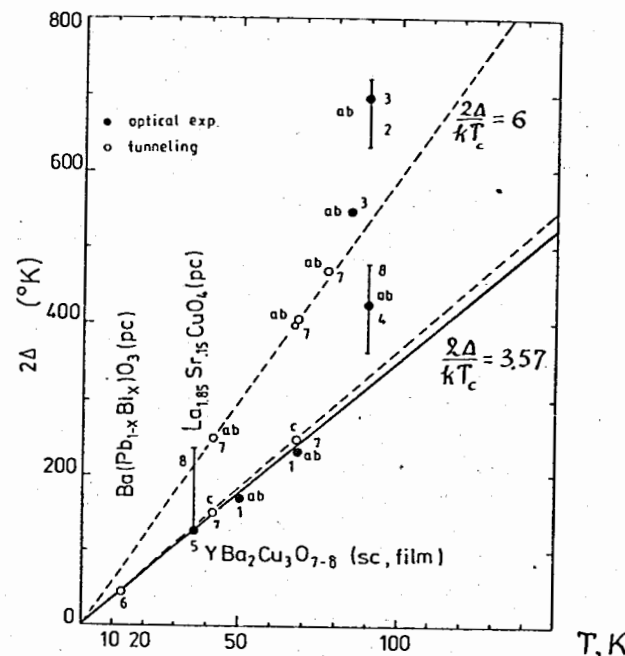


Рис. 55.

Энергетическая щель 2Δ и T_c для поликристаллов (pc), монокристаллов (sc) и ориентированных пленок (film) Δ_{ab} - ab , Δ_c - c : 1 - /156/, 2 - /173/, 3 - /174/, 4 - /175/, 5 - /176/, 6 - /177/, 7 - /178/, 8 - /179/.

лей с противоположными импульсами ($\vec{k}_1, -\vec{k}$) была получена в экспериментах по рассеянию Андреева /181/.

В методах ЯМР и ЯКР исследуются как статические (по измерению частот резонансов), так и динамические (по измерению времени ядерной релаксации) локальные электронные характеристики, определяемые данным ионом и его ближайшими соседями. Наиболее интересные данные были получены при изучении спектров ЯМР на ядрах $^{63,65}Cu$, ^{17}O в соединениях $YBCO$. Некоторые трудности в расшифровке спектров ЯМР в керамических образцах (см., например, /182/) удалось разрешить в экспериментах с монокристаллами. Так, в работе /183/ были получены однозначные данные о значениях тензоров градиентов электрического поля (ГЭП) и сдвига Найта в монокристалле $YBCO$ для узлов меди $Cu1$ в цепочках и $Cu2$ в плоскостях. Оценка тензора ГЭП на узле $Cu2$ на основе модели точечных зарядов на ближайших 5 ионах кислорода оказалась неадекватной, что указывает на значительный вклад электронов проводимости в этом случае.

Исследование зависимости частот ЯКР на узлах $Cu1$ и $Cu2$ от содержания кислорода в поликристаллическом образце $YBa_2Cu_3O_{7-y}$ в интервале $6 < 7-y < 6,91$ было проведено в работе /184/. Существенное изменение частоты ЯКР для $Cu1$ в зависимости от y указывает на различное зарядовое состояние этого иона при изменении числа ближайших ионов кислорода – от 2 ($y=1$) до 4 (при $y=0$).

Частота ЯКР для иона $Cu2$ существенно смещается лишь в металлической фазе, при $y \approx 0,1$. В области диэлектрической и АФ фазы, $y \approx 0,5$, на ионах $Cu2$ имеются локализованные спины, ориентированные в плоскости ab . При переходе в сверхпроводящее состояние обычно наблюдается уменьшение сдвига Найта, что однозначно указывает на синглетный характер спаривания носителей (см., например, /182/). В экспериментах на монокристаллах уменьшение сдвига Найта при $T < T_c$ было обнаружено на $Cu1$, а на $Cu2$ только для внешнего поля в плоскости ab , для $B \parallel \vec{c}$ сдвиг Найта, $K_n \approx 1,3\%$, на $Cu2$ остается постоянным при $T > 0$.

Исследование температурной зависимости времени спин-решеточной релаксации T_1 и его изменения при переходе в сверхпроводящее состояние важно для понимания электронной структуры ВТСП. В обычных металлах в нормальной фазе выполняется закон Корринги, $1/T_1 \sim T$, а при переходе в сверхпроводящее состояние при образовании щели в спектре электронов возникает характерное ускорение релаксации за счет когерентных факторов для куперовских пар ($1/T_1$ имеет пик при $T \lesssim T_c$). Многочисленные эксперименты по измерению $1/T_1$ в $YBCO$ обнаруживают аномальное поведение, не характерное для обычных сверхпроводников. На рис.56 приведены зависимости скорости релаксации ($1/T_1$) для ядер $Cu1$ и $Cu2$ в поликристаллическом образце $YBCO$ при $7-y = 6,91$, $T_c = 91K$ (а) и при $7-y = 6,52$ ($T_c = 50K$) (б) /184/. В первом случае наблюдается высокая скорость релаксации, обусловленная, по-видимому, спин-спиновой антиферромагнитной релаксацией магнитных моментов на ионах $Cu2$. При этом температурная зависимость более слабая, чем в законе Корринги: $1/T_1 \sim T^{0,4}$, которая также может быть объяснена на основе модели спиновых флуктуаций. Скорость релаксации на ионах $Cu1$ в нормальной фазе гораздо сильнее зависит от температуры, интерпретация которой, однако, вызывает трудности. При переходе в сверхпроводящую фазу происходит значительное уменьшение скорости релаксации, которую удается описать степенным законом, $1/T_1 \sim T^n$, $n = 3 \div 4$. Такая степенная, а не экспоненциальная зависимость, $1/T_1 \sim \exp(-\Delta/T)$, характерная для обычных сверхпроводников, скорости релаксации позволила некоторым авторам предложить модель d -спаривания, когда щель в определенных областях поверхности Ферми обращается в ноль (см. /182/). В этом случае отсутствует и характерный пик в $1/T_1$ при $T < T_c$ в сверхпроводниках с s -спариванием. Однако такое аномальное поведение может быть также объяснено большим вкладом в скорость релаксации спинов-спиновых антиферромагнитных флуктуаций. При уменьшении содержания кислорода последний механизм релаксации существенно ослабляется, и

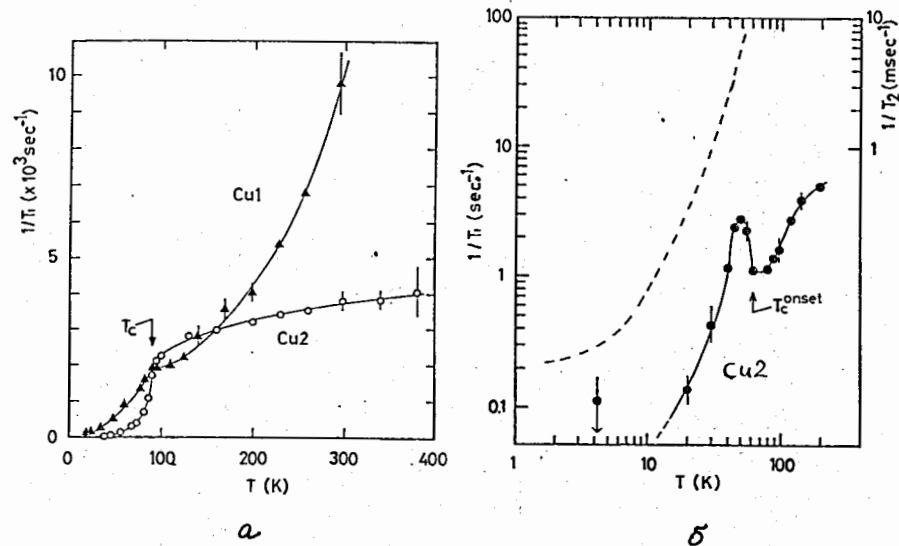


Рис. 56.

Скорость спин-решеточной релаксации $1/T_1$ в $YBa_2Cu_3O_{7-y}$ на ядрах $Cu1$ и $Cu2$ при $7-y = 6,91$ (а) и ядрах $Cu2$ при $7-y = 6,52$ (б) /184/.

и скорость релаксации падает, как показано на рис. 56 б, примерно на 3 порядка для образца при $7-y = 6,52$ (сплошная линия) по сравнению с образцом при $7-y = 6,91$ (пунктир). При этом выше T_c возникает сильная температурная зависимость скорости релаксации, как в законе Корринги, а ниже T_c появляется характерный для s -спаривания пик. Такой пик наблюдался в $LSCO$ -соединении /185/, а также на изотопах кислорода ^{17}O в $YBCO$ /186/.

Важные результаты для понимания механизмов связи локализованных $3d$ -спинов меди и спинов на дырках в $2p$ -зоне кислорода в $YBa_2Cu_3O_7$ были получены в работе /187/. Благодаря использованию порошкового образца с ориентированными в одном направлении осями \vec{c} всех кристаллов, в этой работе удалось независимо измерить скорости ядерной релаксации во внешнем поле $B \parallel \vec{c}$ на всех ионах меди и кислорода (см. рис. 56б). При этом оказалось, что спины на $3d$ -дырках меди $Cu2$ и $2p$ -дырках кислорода $O2,3$ в плоскости сильно связаны в интервале температур $0,25 \lesssim T/T_c \lesssim 1,35$: отношение их скоростей релаксации $R = T_1^{-1}(Cu2)/T_1^{-1}(O2,3) \approx 20$ остается постоянным в этом интервале.

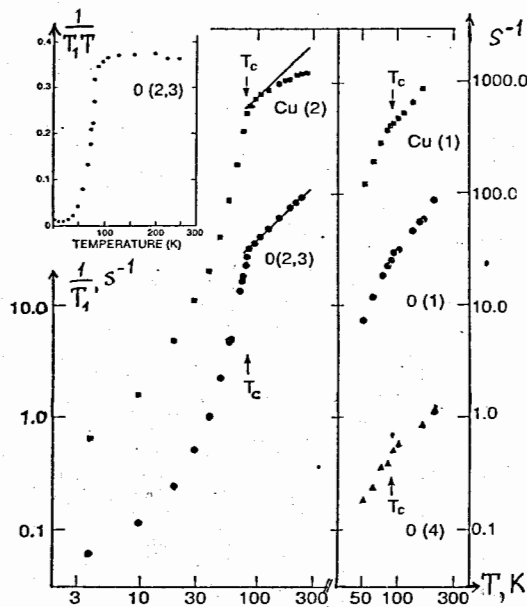


Рис. 566.

Скорости релаксации ядерных спинов $1/T_1$ в ориентированной пленке $YBa_2Cu_3O_7$ /187/.

Более высокая скорость релаксации на ионах меди по сравнению с кислородом, $R \gg 1$, объясняется вкладом сильных антиферромагнитных флуктуаций для $3d$ -спинов. В силу симметричного относительно ионов меди положения ионов $O_{2,3}$ эти флуктуации не дают вклада в релаксацию спинов на O_{2p} -дырках. При этом выше T_c закон Корринги $1/T_1 \sim T$ для ионов $O_{2,3}$ наблюдается вплоть до комнатных температур (см. вставку на рис. 566) а на ионах $Cu_{2,1}$ отклонение от этого закона в сторону более медленной релаксации, $1/T_1 \sim const$, наступает выше $T_S \approx 1,35 T_c$, где происходит "разрыв" связи спиновых степеней свободы на ионах $Cu_{2,1}$ и $O_{2,3}$. Выше этой температуры антиферромагнитные флуктуации спинов на $3d$ -дырках меди с ростом температуры замедляются, что и приводит к более медленной, чем в законе Корринги, скорости релаксации. Ниже T_c скорость релаксации в связанной системе спинов $Cu_{2,1}-O_{2,3}$ быстро падает, $1/T_1 \sim T^5$ без какого-либо пика вблизи T_c . Отсутствие характерного для S -спаривания пика ниже T_c приводит авторов /187/ к выводу о возможности d -волнового спаривания, хотя короткое время жизни куперовских пар при столь высоких T_c также может привести к размытию этого пика, связанного с когерентными процессами.

Независимое измерение скорости релаксации на ионах $Cu_{1,01,04}$ в цепочках, приведенное в /187/, показывает сильную связь дырочных состояний на этих ионах меди и кислорода: скорость релаксации

на всех ионах в цепочке имеет близкую, почти линейную температурную зависимость с небольшим изломом при T_c без какого-либо пика ниже T_c .

Хотя окончательная интерпретация полученных в ЯМР-экспериментах данных требует более детальных расчетов в рамках многозонной теории с учетом электронных корреляций, приведенные результаты указывают на стандартный механизм образования куперовских пар при температуре сверхпроводящего перехода. В их образовании участвуют как электроны в $2p$ -зоне кислорода, так и в $3d$ -зоне меди, на что указывает одновременное подавление скорости релаксации на ионах $Cu_{2,1}$ и $O_{2,3}$ в плоскости CuO_2 ниже T_c . Модели сверхпроводимости, в которых существование синглетных пар предполагается и выше T_c , а сам переход в сверхпроводящую фазу описывается как бозе-конденсация этих пар, трудно согласовать с приведенными данными ЯКР и ЯМР экспериментов. Объяснение процессов, происходящих при температуре $T_S \approx 1,35 T_c$, ниже которой возникает сильная связь спиновых степеней свободы для Cu_{3d} и O_{2p} дырок, которая, по-видимому, наблюдается и в магнитном неупругом рассеянии нейтронов (см. § 2 и /10/), требует дальнейших исследований.

§ 5. Динамика решетки и электрон-фононное взаимодействие

Как известно, электрон-фононное взаимодействие в металлах приводит к перенормировке затравочных ионных частот $\Omega_{\vec{q}\lambda}$ (\vec{q} - волновой вектор, λ - ветвь колебаний) в результате чего измеряемые в эксперименте частоты фононов могут быть представлены в виде:

$$\omega_{\vec{q}\lambda}^2 = \Omega_{\vec{q}\lambda}^2 - 2\Omega_{\vec{q}\lambda} |V_{\vec{q}\lambda}|^2 P_{\vec{q}\lambda}(\omega = \Omega_{\vec{q}\lambda}), \quad (5.1)$$

где $V_{\vec{q}\lambda}$ - матричный элемент электрон-фононного взаимодействия и

$$P_{\vec{q}\lambda}(\omega) = \sum_{\vec{p}\mu\nu} \frac{f_{\vec{p}\mu}(1-f_{\vec{p}+\vec{q}\nu})}{\omega - (E_{\vec{p}\mu} - E_{\vec{p}+\vec{q}\nu})} \quad (5.2)$$

- поляризационный оператор электронов, описывающий их рассеяние; $f_{\vec{p}\mu}$ - функция распределения Ферми для электронов с энергией $E_{\vec{p}\mu}$, \vec{p} - волновое число, μ - номер зоны. Виртуальные процессы $\sim \text{Re} P_{\vec{q}\lambda}(\omega)$ определяют перенормировку частот фононов в (5.1), а реальные - обратное время их жизни: $1/\tau_{\vec{q}\lambda} = -\text{Im} P_{\vec{q}\lambda}(\omega + i\delta)$. Как было показано Алленом /188/, с последней величиной может быть связана функция Элиашберга, определяющая эффективное притяжение электронов за счет обмена фононами:

$$\alpha^2(\omega) F(\omega) = \frac{1}{2\pi\hbar N(0)} \sum_{\vec{q}\lambda} \frac{\gamma_{\vec{q}\lambda}}{\omega_{\vec{q}\lambda}} \delta(\omega - \omega_{\vec{q}\lambda}). \quad (5.3)$$

Таким образом, исследование фононного спектра металлов, его зависимости от температуры или состава образца позволяет оценить электрон-фононное взаимодействие и его вклад, согласно (5.3), в образование сверхпроводящего состояния. Рассмотрим далее некоторые экспериментальные результаты по измерению фононных спектров ВТСП и теоретические расчеты динамики решетки.

5.1. Экспериментальные данные

5.1.1 Соединения $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ ($LSrCO$). Наиболее полные исследования фононного спектра были проведены с помощью метода неупругого рассеяния нейтронов, как на поликристаллических (см. /189-191/), так и монокристаллических образцах /192-194/. При исследовании плотности фононных состояний в зависимости от концентрации стронция x в керамических образцах $LSrCO$ обычно наблюдаются лишь незначительные изменения фононного спектра. Как отмечалось в /190/, в этих соединениях с небольшой плотностью носителей $n = 2 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$ - дырок в кислородной $2p$ -зоне, и достаточно большой величиной щели $\Delta_{pd} = \varepsilon_p - \varepsilon_d = 2 \div 4 \text{ эВ}$, связанной переносом заряда из $2p$ - в $3d$ -зону меди, вклад в перенормировку фононов в (5.1) должен быть невелик (за счет малой величины (5.2) при больших разностях энергий в знаменателе). В целом это и подтверждается на эксперименте. Интересные результаты были получены в работе /191/, где наблюдалось anomalous поведение низколежащей моды возбуждений при $\hbar\omega \approx 6$ эВ, которую можно связать с сильно ангармоническими колебания октаэдра CuO_6 (см. (5.13)).

Отличительной особенностью кристалла La_2CuO_4 является структурный переход из тетрагональной фазы $I4/mmm$ в орторомбическую $Cmca$ при температуре $T_d \approx 500 \text{ K}$ за счет конденсации мягкой моды Σ_4 в точке $X(1,1,0)$ зоны Бриллюэна (см. § 2.1). В работах /192-193/ были измерены фононные дисперсионные кривые в области частот $\hbar\omega < 30$ мэВ методом неупругого рассеяния нейтронов на монокристаллах $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ и исследовано поведение мягкой моды Σ_4 с изменением температуры и концентрации ионов стронция (см. рис. 57). Эта оптическая поперечная мода ротационного типа связана с поворотом октаэдра CuO_6 как целого без его существенной деформации. Подобные мягкие моды хорошо изучены в перовскитах - диэлектриках, классическим примером которых является мода R_{25} в $SrTiO_3$ при $T_d = 110 \text{ K}$. Связанные с конденсацией

этих мод структурные фазовые переходы обусловлены неустойчивостью ионной решетки за счет взаимодействия ближайших соседей. Увеличение концентрации ионов Sr и переход в металлическое состояние слабо влияет на фононный спектр, хотя температура

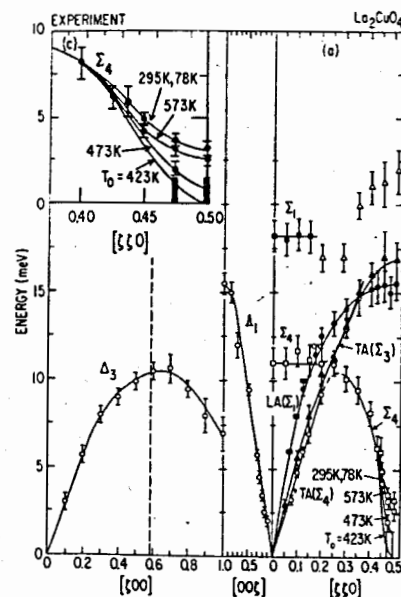


Рис. 57. Фононные дисперсионные кривые в La_2CuO_4 . На вставке показана температурная зависимость мягкой моды /192/.

структурного перехода быстро падает: при $x = 0$ $T_d \approx 500 \text{ K}$; а при $x = 0,18$ $T_d \approx 220 \text{ K}$. Некоторой особенностью мягкой моды является ее слабая температурная зависимость в широком интервале температур: $\hbar\omega(x) = 2 \div 3$ мэВ для $x = 0,18$ при $10 < T < 300 \text{ K}$ /193/. Такое поведение может быть связано с образованием неупорядоченного, стеклоподобного состояния при большой концентрации примесей Sr (см. /195,196/).

Описанное выше поведение фононного спектра в соединениях свидетельствует о ионном (или ионно-ковалентном) характере связи в решетке и малом вкладе в динамику решетки электрон-фононного взаимодействия. Этот вывод в дальнейшем получил своё подтверждение в экспериментах /194/, где фононные дисперсионные кривые были измерены в широкой области частот, вплоть до $22 \text{ THz} = 91 \text{ мэВ}$ ($1 \text{ THz} = 4,13 \text{ мэВ}$) на монокристалле La_2CuO_4 (рис. 58). При этом было обнаружено, что колебания решетки, поляризованные перпендикулярно базисной плоскости (т.е. вдоль оси \vec{c}), имеют характерный для ионных диэлектрических кристаллов вид, в частности, наблюдается рас-

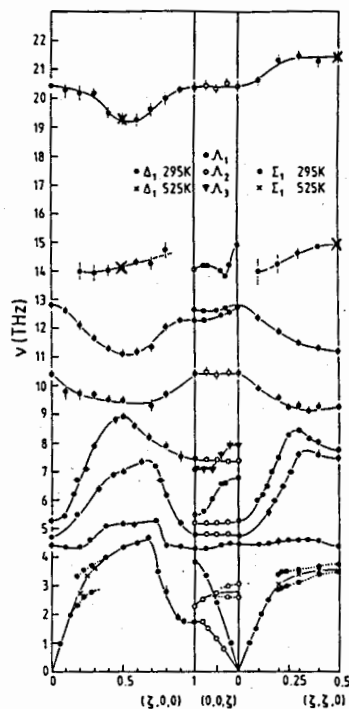


Рис. 58.
 Дисперсионные кривые для
 продольных фононов в La_2CuO_4
 /194/.

щепление продольных и поперечных колебаний типа A_{2u} . Фононы с поляризацией смещений, лежащей в базисной плоскости, имеют вид, характерный для металлов. Интересной особенностью спектра в области высоких частот было наблюдение расщепления мод типа растяжения на две компоненты: высокочастотную, $\nu_1 \approx 20 \text{ THz}$ и низкочастотную, $\nu_2 \approx 14 \text{ THz}$ (см. направление $[\zeta, \zeta, 0]$ на рис. 58). При этом частота моды "дыхательного" типа при увеличении волнового вектора в направлении $[\zeta, \zeta, 0]$ вместо смягчения, предсказываемого теорией /112/, испытывает расщепление на два хорошо определенных возбуждения с частотами $\nu_1 = 22,4 \text{ THz}$ и $\nu_2 = 14,9 \text{ THz}$. Авторы /194/ предполагают, что такое расщепление может быть связано с взаимодействием смещений ионов с низколежащими электронными возбуждениями. В целом же фононный спектр La_2CuO_4 характеризуется очень сильным ангармонизмом колебаний ионов, что приводит авторов /194/ к выводу о неприменимости стандартной гармонической теории для описания динамики решетки этого соединения.

Исследование акустической части спектра фононов с помощью ультразвука показывает значительное смягчение модулей упругости в широком интервале температур, которое связано с взаимодействием деформации с мягкой модой Σ_4 (см., например, /196/). В то же время отме-

чается сильная аномалия в поперечных модулях упругости при переходе в сверхпроводящее состояние: модули упругости растут с понижением температуры при $T < T_c$ /197/. Величина эффекта оказывается аномально большой, которую трудно объяснить только конденсацией носителей ниже T_c , что приводит к предположению о дополнительной структурной перестройке решетки. Имеются указания на структурную неустойчивость решетки и выше T_c , при $T_{d1} = 95 \text{ K}$ для $La_{1-x}Sr_xO_{2-y}$ /197/, возможно, связанную с поворотом комплекса CuO_6 . В целом акустические эксперименты подтверждают сильный ангармонизм колебаний ионов кислорода - наличие нескольких минимумов в потенциальном рельефе, что приводит к структурной неустойчивости, не связанной с сильным электрон-фононным взаимодействием.

5.1.2. Соединения $YBa_2Cu_3O_{7-y}$ ($YBCO$). Фононные спектры поликристаллических образцов этих соединений исследовались методом рассеяния нейтронов в ряде работ (см. /190/, /298-199/). Наиболее интересным является обнаружение сильной зависимости плотности фононных состояний при переходе из металлического, $y \approx 0$, в диэлектрическое, $y \approx 1$, состояние /198/. В этом случае происходит удаление ионов кислорода O_I с цепочек $Cu1 - O_I$, что меняет спектр колебаний в области частот $15 \div 20 \text{ мэВ}$, связанный с поперечными модами колебаний O_I на цепочках. Кроме этого, происходит значительная перестройка плотности фононных состояний в области $40 \div 50 \text{ мэВ}$, которые связаны с изгибными модами колебаний $Cu2 - O_2, O_3$ в плоскости CuO_2 : при уменьшении концентрации кислорода, $y \rightarrow 1$, плотность состояний в этой области падает с одновременным появлением плотности высокочастотных состояний в области $70 \div 80 \text{ мэВ}$ (см. рис. 59). Такое сильное изменение фононного спектра, по мнению авторов /198/, не может быть объяснено лишь структурными изменениями за счет удаления ионов O_I с цепочек. Необходимо учитывать также уменьшение плотности носителей в плоскости CuO_2 , которое приводит к увеличению частот колебаний за счет уменьшений электрон-фононного вклада в (5.1). В связи с этим авторы приходят к выводу о сильной электрон-фононной связи для колебаний изгибного типа в плоскости CuO_2 . Этот вывод отчасти подтверждается значительным изменением плотности фононных состояний при 10% замене Cu на Zn ($T_c < 3 \text{ K}$), хотя изменение фононного спектра при полной замене Y на Pr ($T_c < 2 \text{ K}$) или Y на Nd ($T_c = 84 \text{ K}$) значительно меньше, чем при переходе от O_7 к O_6 /190, 198/. Поэтому столь сильное изменение фононных частот в последнем случае можно связать и со значительной перестройкой структуры и изменением межатомных расстояний. В /199/ также было обнаружено изменение фононного спектра с ростом дефицита кислорода, хотя и не столь сильное, как в работе /198/. Кроме того, как и в об-

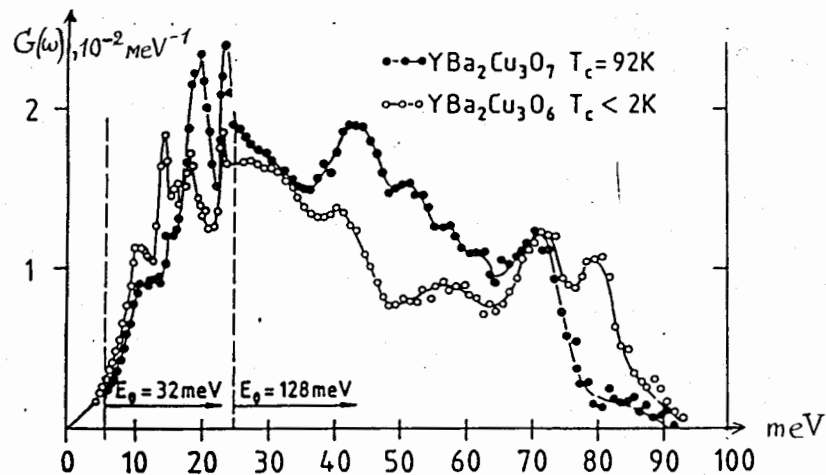


Рис. 59.

Плотность фоновых состояний в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ /198/.

разцах LSCO /191/, в работе /199/ был обнаружен аномальный рост плотности состояний в области энергий $15 \div 40$ мэВ при понижении температуры для сверхпроводящих YBCO составов ($7 - y = 6,95$; $6,45$). В диэлектрическом состоянии ($7 - y = 6,15$) температурная зависимость спектра в интервале $80 \div 290$ К не наблюдалась. Авторы /199/ связывают этот аномальный вклад с магнитным рассеянием ввиду уменьшения его с ростом импульса рассеяния. Однако, как и в случае LSCO , это рассеяние можно объяснить на основе модели сильно ангармонических колебаний комплексов CuO_6 (см. (5.13)). Измерение фоновых дисперсионных кривых методом неупругого рассеяния нейтронов на монокристаллах $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$, $y = 0,1$, проведенное в /200/, подтвердило те особенности в плоскости фоновых состояний, которые наблюдались ранее на поликристаллах в /198/.

Исследование оптических спектров соединений YBCO обнаружил ряд фоновых мод, частоты которых заметно меняются при переходе в сверхпроводящее состояние (см., например /201, 202/). Наиболее сильные изменения наблюдаются для моды B_{1g} симметрии (псевдотетрагональная ячейка) с частотой $\nu = 337$ cm^{-1} , связанной с противофазным смещением $\text{O}_2 - \text{O}_3$ перпендикулярно плоскости ab . Значительное смягчение (4 cm^{-1}) и увеличение ее ширины Γ при $T < T_c$ указывают на связь этой моды с конденсацией носителей в плоскости CuO_2 (см. рис. 60). При этом, согласно /203/, смягчение фононов с частотами $h\nu > 2\Delta$, где Δ – сверхпроводящая щель, как для описанной моды ($2\Delta \approx 3,5 kT_c \approx 226$ cm^{-1}), возможно лишь в случае

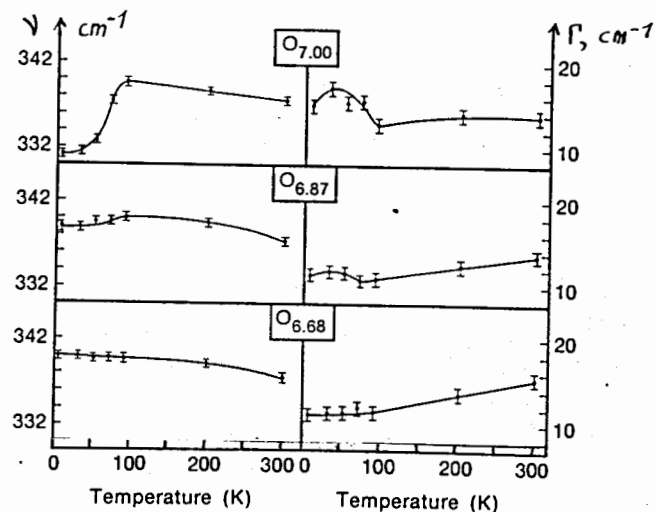


Рис. 60.

Температурная зависимость частоты ν (cm^{-1}) и ширины Γ (cm^{-1}) пика для моды 337 cm^{-1} в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ для образцов с $T_c = 92$ К, 84 К и 51 К, соответственно /202/.

сильной электрон-фононной связи – приближение слабой связи в теории Элиашберга должно приводить только к увеличению частот таких фононов. Более подробный анализ результатов исследования оптических спектров методами инфракрасной спектроскопии и комбинационного рассеяния в соединениях LSCO и YBCO приведен в обзорах /204, 205/.

Акустические фононы, исследуемые с помощью ультразвука (см. /196, 197/), также обнаруживают определенные аномалии при сверхпроводящем переходе, величина которых, как и в случае LSCO – соединений, значительно больше, чем можно ожидать за счет электрон-фононной связи. Аномальное поведение скорости звука при более высоких температурах указывает на структурную неустойчивость, возможно, связанную с упорядочением ионов кислорода /196/.

5.2. Теоретические расчеты

Разработка микроскопической теории динамики решетки и электрон-фононного взаимодействия в оксидных сверхпроводниках вызывает значительные трудности, ввиду необходимости учета сильных кулоновских корреляций (см. § 4.2). В связи с этим теоретические модели, основанные на одноэлектронной зонной теории, представляются неадекватными, и более последовательным представляется подход на основе модели локализованных электронных состояний. Такой подход мы рассмотрим в сле-

дующем разделе, § 6, а здесь кратко обсудим результаты традиционных методов в динамике решетки.

Как уже обсуждалось в § 4.2, расчет электрон-фононного взаимодействия в /112-124/ на основе модели сильной связи в $LaSCO$ и $YBCO$ показывает, что наиболее сильное взаимодействие возникает для "дыхательной моды" кислорода, связанной с растяжением связей $Cu-O$ в плоскости CuO_2 (см. (4.4)). Столь сильное взаимодействие должно приводить к значительной перенормировке фононного спектра согласно (5.1), которая, однако, не наблюдается на эксперименте (см. рис. 58). Как отмечено в обзоре /206/, эти расчеты, основанные на одноэлектронной зонной теории, по-видимому, неадекватно описывают электронный и фононные спектры оксидных сверхпроводников, поскольку не учитывают сильных электронных корреляций в $3d$ -зоне меди.

Поэтому более последовательным представляется расчет фононного спектра оксидных соединений в методе "замороженных фононов", когда в рамках одноэлектронной теории (метода функционала плотности) вычисляется только энергия основного состояния решетки кристалла. Определяя разность этих энергий для решетки при равновесных положениях ионов и смещенных в фононной моде соответствующей симметрии, можно вычислить энергию возбуждений для данной фононной моды. Как показали расчеты /207/, в этом методе удается воспроизвести основные экспериментальные результаты для фононов в центре и на границе (в точке X) зоны Бриллюэна для La_2CuO_4 . На рис. 6 I представлена зависимость энергии решетки от смещений ионов в "дыхательной" (*breathing*) мягкой ротационной (*tilt*) и др. модах в точке X зоны Бриллюэна.

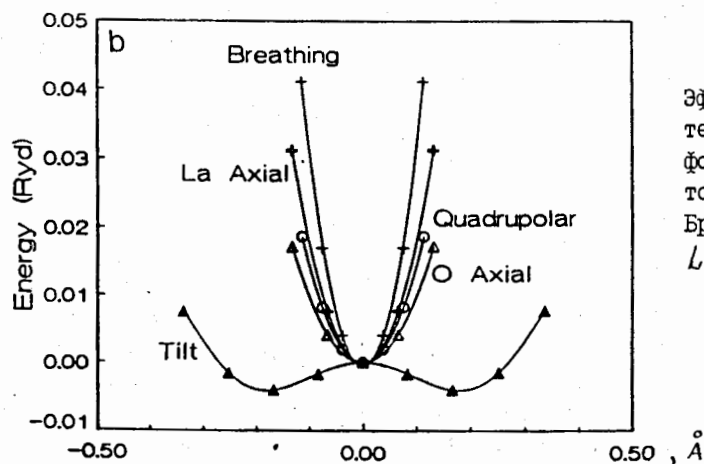


Рис. 6I.
Эффективный потенциал для фононных мод в точке X зоны Бриллюэна для La_2CuO_4 /207/.

Как видно, эти расчеты приводят к устойчивой высокочастотной "дыхательной" моде для La_2CuO_4 ($\nu = 730 \text{ см}^{-1}$) и неустойчивой ротационной моде типа "тиллинга", которая и описывает структурный переход из тетрагональной в орторомбическую фазу (см. рис. 57). Авторы /207/ на основе этих расчетов приходят к выводу, что расчет из "первых принципов" (без подгоночных параметров) на основе метода функционала плотности позволяет достаточно точно вычислять энергию основного состояния и энергии замороженных, т.е. статических, фононов. Основным недостатком этого подхода является его трудоемкость, что не позволяет вычислять дисперсионные фононные кривые во всей зоне Бриллюэна (см. обзор /208/).

Учитывая ионный характер связи в $LaSCO$, в работах /209/ было рассмотрено электрон-фононное взаимодействие, обусловленное модуляцией электрического кристаллического поля при смещении ионов из равновесных положений. Изменение кристаллического поля приводит к сдвигу расщепленных в кристаллическом поле атомных уровней (см. рис. 33), что и обуславливает электрон-фононное взаимодействие. В обычных металлах эффекты кристаллического поля оказываются несущественными ввиду почти полного экранирования ионных зарядов электронами проводимости. В $LaSCO$ при низкой плотности свободных носителей длина экранирования может быть больше межатомных расстояний, и электрон-фононное взаимодействие, обусловленное модуляцией кристаллического поля (особенно для смещений ионов перпендикулярно плоскости CuO_2) может быть значительным (см. ниже (5.8), (5.14)). Эти расчеты подчеркивают ионный характер связи в оксидных сверхпроводниках.

Динамика решетки $YBCO$ соединений анализировалась на основе полуфеноменологических ионных моделей: жестких ионов /210/ и деформируемых ионов /211/. Используя силовые постоянные, полученные для других ионных кристаллов и оксидных металлов, авторам удалось достаточно хорошо воспроизвести фононный спектр $YBCO$, наблюдаемый экспериментально. Эти расчеты, основанные на ионных моделях, несомненно, показывают большую роль ионной связи в ВТСП и неадекватность для них одноэлектронных зонных схем расчета. Укажем также работы /212/, где расчет фононных дисперсионных кривых в $YBCO$ и $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{10}$ был выполнен на основе модели атом-атомных силовых постоянных. Эти расчеты феноменологического характера могут быть полезны при интерпретации экспериментов по рассеянию света и нейтронов.

5.3. Ангармоническая модель

Ввиду отмеченной выше структурной неустойчивости оксидных сверхпроводников, связанной с сильно ангармоническими колебаниями ротационного типа комплексов $Cu O_n$, необходимо обобщение гармонической теории динамики решетки на этот случай. В работах ^{/57/} была предложена ангармоническая модель динамики решетки La_2CuO_4 , основанная на введении локальной нормальной координаты для ротационной моды колебаний октаэдра CuO_6 . В качестве исходного рассматривается гамильтониан, описывающий ангармонические колебания ионов кислорода в среднем поле остальных ионов:

$$H = \frac{m}{2} \sum_{\ell k} \dot{u}_{\ell k}^2 + \frac{1}{2} \sum_{\ell m} \sum_{k p} \Phi_{kp}(\ell, m) u_{\ell k} u_{mp} + \frac{B}{4} \sum_{\ell k} u_{\ell k}^4, \quad (5.4)$$

где $u_{\ell k}$ - смещение ионов кислорода сорта $k = 1, 2$ в ячейке ℓ перпендикулярно плоскости ab , m - эффективная (для данной моды) масса, B - ангармоническая постоянная, $\Phi_{kp}(\ell, m)$ - матрица силовых постоянных, описывающая как среднее поле $\Phi_{kk}(\ell, \ell)$ на узле (ℓ, k) , так и взаимодействие смещений ионов кислорода (k, p) в ячейках $\ell \neq m$. Для колебаний, связанных с поворотом октаэдра CuO_6 как целого, удобно ввести локальную нормальную координату (ЛНК) согласно определению:

$$u_{\ell k} = \frac{1}{\sqrt{2m}} \frac{1}{2} \{ R_\lambda(\vec{\ell} + \vec{a}_k) - R_\lambda(\ell) \}, \quad (5.5)$$

где для $k = 1(2) \equiv x(y)$ мода колебаний $\lambda = y(x)$ описывает поворот вокруг оси $y(x)$, \vec{a}_k - вектор, соединяющий атомы сорта k в соседних ячейках (см. рис. 3).

Учитывая (5.5), гамильтониан (5.4) можно записать в локальном виде, если учесть антифазный характер поворотов $R_\lambda(\ell) \approx -R_\lambda(\ell + a)$ в соседних ячейках:

$$H = \frac{1}{4} \sum_{\ell \lambda} \dot{R}_\lambda^2(\ell) - \frac{\omega_0^2}{2} \sum_{\ell \lambda} R_\lambda^2(\ell) + \frac{\Gamma}{4} \sum_{\ell \lambda} R_\lambda^4(\ell) + \frac{1}{2} \sum_{\ell \neq m} \sum_{\lambda, \lambda'} U_{\lambda \lambda'}(\ell, m) R_\lambda(\ell) R_{\lambda'}(m), \quad (5.6)$$

где $\omega_0^2 = -U_{\lambda \lambda}(\ell, \ell) > 0$, $\Gamma = B/16m$,

$$U_{\lambda \lambda'}(\ell, m) = \frac{1}{8m} \{ \Phi_{kk'}(\ell, m) + \Phi_{kk'}(\ell - a_k, m - a_{k'}) - \Phi_{kk'}(\ell - a_k, m) - \Phi_{kk'}(\ell, m - a_{k'}) \}. \quad (5.7)$$

Условие неустойчивости ротационной моды $U_{\lambda \lambda}(\ell, \ell) = (1/4m) \{ \Phi_{kk}(\ell, \ell) - \Phi_{kk}(\ell, \ell + a_k) \} < 0$ означает, что вклад в константу связи среднего поля меньше взаимодействия ближайших ионов кислорода.

Согласно ^{/209/} эта неустойчивость обусловлена уменьшением энергии ионной решетки $(La^{3+})_2 Cu^{2+}(O^{2-})_4$ при повороте октаэдров CuO_6 за счет понижения энергии атомных $3d$ - и $2p$ -уровней и уменьшением энергии Меллунга при смещении ионов O^{2-} относительно La^{3+} . Оценки в ^{/209/} показывают, что полное изменение энергии решетки на повороте октаэдров на угол $\varphi \approx \eta$, где η - относительное смещение ионов кислорода, может быть записано в виде:

$$\delta E_M = -\frac{A}{2} \eta^2 + \frac{C}{4} \eta^4, \quad (5.8)$$

где $A \approx 8,7 V_C$, $C = A \eta_0^2 \approx 8,7 \cdot 10^2 V_C$, V_C - кулоновская энергия взаимодействия ионов $Cu - O$, $\eta_0 \approx 0,1$ - равновесное смещение в орторомбической фазе. Учитывая соотношение $R_\lambda = \sqrt{I} \operatorname{tg} \varphi \approx \sqrt{I} \eta$, где $I = 2m(a/2)^2$ - момент инерции группы CuO_2 , можно оценить параметры модели (5.6), сопоставляя ее статическую энергию с (5.8). Оценки показывают, что высота потенциального барьера в (5.6) $U_0 = (A/4) \eta_0^2 \approx 2,2 \cdot 10^{-2} V_C \approx 0,1 \text{ эВ}$ при $V_C \approx 5 \text{ эВ}$ значительно больше характерных частот колебаний ротационного типа $\hbar \omega \approx 10 \text{ мэВ}$. Расчет статической энергии (5.8) в методе "замороженных" фононов в ^{/207/} дает значение $U_0 \approx 13 \text{ мэВ}$, также превышающее характерные частоты мягких фононов.

Для таких сильно ангармонических колебаний первое возбужденное состояние $\Omega = E_1 - E_0 \ll E_2 - E_1$ - энергии возбуждений для более высоколежащих уровней в потенциале (5.8). В этом случае можно использовать псевдоспиновое представление, в котором учитываются лишь два низших состояния Ψ_0 и Ψ_1 с энергиями E_0 и E_1 в потенциале с двумя минимумами, (5.6) или (5.8). Вводя операторы псевдоспина в пространстве Ψ_0, Ψ_1 , $R_\lambda(\ell) \rightarrow 2d S_\lambda^x(\ell)$, где $d = \langle \Psi_0 | R | \Psi_1 \rangle$ и $S_\lambda^x(\ell)$ - оператор спина $S = 1/2$, гамильтониан (5.6) запишем в виде:

$$H_S = -\Omega \sum_{\ell \lambda} S_\lambda^z(\ell) - \frac{1}{2} \sum_{\ell \neq m} \sum_{\lambda, \lambda'} J_{\lambda \lambda'}(\ell, m) S_\lambda^x(\ell) S_{\lambda'}^x(m), \quad (5.9)$$

где $J_{\lambda \lambda'}(\ell, m) = -(2d)^2 U_{\lambda \lambda'}(\ell, m)$ - обменный интеграл для псевдоспинов, определяющий дисперсию низколежащей моды $\Omega_\lambda(q)$. Поскольку взаимодействие поворотов $R_\lambda(\ell)$ в соседних ячейках вдоль оси вращения λ много меньше взаимодействия поперек оси (вдоль жестко

связанных ионов O в цепочке Cu - O), то дисперсия таких колебаний носит сильно анизотропный характер. При температуре фазового перехода T_d частота мягкой моды в точке X (при $\vec{q}_1 = (1, 1, 0)$) обращается в ноль:

$$\Omega_\lambda^2(\vec{q}_1, T_d) = \Omega^2 - \Omega J_{\lambda\lambda}(\vec{q}_1) \frac{1}{2} th \frac{\Omega}{2T_d} = 0. \quad (5.10)$$

При $T < T_d$ возникает упорядочение поворотов октаэдров:

$$\langle R_\lambda(\ell) \rangle = 2d \langle S_\lambda^x(\ell) \rangle = \gamma_\lambda e^{i\vec{q}_1 \cdot \vec{\ell}} = \gamma_\lambda (-1)^{n_x + n_y}, \quad (5.11)$$

где параметры порядка $C_1 = \eta_x + \eta_y$, $C_2 = \eta_x - \eta_y$ в (2.7), § 2.1. Спектр псевдоспиновых возбуждений при $T < T_d$ (при $J_\lambda \neq \lambda'(q) \ll J_{\lambda\lambda}(q)$) имеет вид

$$\Omega_\lambda^2(\vec{q}) = \Omega^2 + h_x^2 - \Omega \langle S^z \rangle J_{\lambda\lambda}(\vec{q}), \quad (5.12)$$

$$\text{где } h_x = \langle S^x \rangle J_\lambda(\vec{q}_1), \quad \langle S^z \rangle = \frac{1}{2} th \frac{\Omega}{2T}, \quad \langle S^x \rangle = \frac{h_x}{2\Omega} th \frac{\Omega}{2T}.$$

При структурном переходе важен также учет взаимодействия мягкой моды с акустическими фононами. В ^{157/} такое взаимодействие было рассмотрено для модели (5.6) и было дано качественное объяснение изменения скорости звука, наблюдаемое в LSCO - соединениях при структурном переходе.

В работе ^{1213/} на основе псевдоспиновой модели (5.9) было рассчитано сечение неупругого рассеяния нейтронов на колебаниях O1 в цепочке Cu1 - O1. Сильно ангармонический характер колебаний O1 перпендикулярно цепочке, описываемых псевдоспиновой моделью (5.9), приводит к дополнительной температурной и угловой зависимости. Взвешенная плотность фононных состояний в этой модели имеет вид

$$G(\vec{x}, \omega) = \frac{1}{N} \sum_{\vec{q}\lambda} \sin^2 \frac{\vec{q}\vec{x}}{2} \Omega \langle S^z \rangle \delta[\omega - \Omega(\vec{q})], \quad (5.13)$$

где импульс рассеяния $\vec{x} = \vec{\tau} + \vec{q}$ ($\vec{\tau}$ - вектор обратной решетки) и $\langle S^z \rangle = (1/2) th(\Omega/2T)$. Формула (5.13) качественно объясняет полученные в ^{191, 199/} результаты для аномального рассеяния нейтронов в области энергий ~ 6 мэВ в LSCO и $20 \div 30$ мэВ в

YBCO - соединениях на сильно ангармонических колебаниях комплексов Cu - O_n и не требует привлечения гипотезы о магнитном характере рассеяния.

При замещении ионов La³⁺ на Sr²⁺ в La_{2-x}Sr_xCuO_{4-y} температура структурного перехода T_d падает почти линейно с (x-2y) - концентрацией носителей в 2p-зоне кислорода ^{124/}. Согласно ^{1209/}, такая зависимость $T_d(x-2y)$ может быть объяснена сильным электрон-фононным взаимодействием дырок в 2p-зоне с мягкой модой. Однако зависимость T_d от концентрации вакансий кислорода y, как это обсуждалось в § 2.1 (см. рис. 16), может быть обусловлена и другими причинами. В рамках модели (5.6) подавление структурного перехода может быть описано как уменьшение высоты потенциального барьера в одночастичном потенциале в (5.6), что увеличивает энергию Ω в (5.10) и стабилизирует эту моду при всех температурах: $\Omega > \frac{1}{2} J_\lambda(\vec{q}_1)$. В модели (5.4), (5.6) замещение La³⁺ на Sr²⁺ или появление вакансий O изменяет силовые постоянные $\Phi_{kk}(\ell, \ell)$ и $\Phi_{kk}(\ell, \ell + a_k)$ таким образом, что условие неустойчивости $U_{\lambda\lambda}(\ell, \ell) < 0$ ослабляется согласно (5.7).

Электрон-фононное взаимодействие в модели (5.6), (5.9) обусловлено как изменением энергии 2p электронов в кристаллическом поле решетки при смещении ионов O ^{1209/}:

$$\delta \epsilon_p \approx -1,17 V_c \eta^2, \quad (5.14)$$

так и модуляцией интеграла переноса заряда t_{pd} . Для орбиталей кислорода p(x)-, p(y)-типа, лежащих в плоскости CuO₂, оба взаимодействия пропорциональны квадрату смещений ионов кислорода $u_{ek}^2 \sim R_\lambda^2(\ell) \sim \eta^2$. Для орбитали p_π(z) - типа при смещении кислорода перпендикулярно связи Cu - O (изгибное колебание) возникает линейное по u_{ek} взаимодействие для $3d(x^2 - y^2)$ состояний. Однако, во 2-м порядке по переносу для 2p-зон, $\sim t_{pd}^2 / \Delta_{pd}$ оно также оказывается квадратичным по u_{ek} . Учитывая, однако, понижение симметрии локальных позиций кислорода в орторомбической фазе в LSCO или изгиб плоскости Cu2 - O2, O3 в YBCO, что дает $\langle u_{ek} \rangle \neq 0$, можно ввести линейное по смещению кислорода электрон-фононное взаимодействие, полагая $u_{ek}' = \langle u_{ek} \rangle + \delta u_{ek}$. Воспользовавшись псевдоспиновым представлением в (5.9), электрон-фононное взаимодействие для носителей в 2p-зоне запишем в виде:

$$H_{el-ph} = \sum_{p\gamma} \sum_{\lambda\mu} V_{\lambda\mu}(\vec{q}) S_\lambda^x(\vec{q}) a_{p\gamma}^+ a_{\vec{p}+\vec{q}\mu}. \quad (5.15)$$

Для оценки константы связи здесь имеем:

$$V_{\mu}(\vec{q}_1) \sim \alpha V_c \eta_0^2 + \beta \frac{t_{pd}^2}{\Delta_{pd}} \eta_0^2, \quad (5.15a)$$

где постоянные $\alpha, \beta \sim 1$ и M — зонный индекс для орбиталей $P_{\sigma}(x, y)$, $P_{\pi}(x, y)$, $P_{\pi}(z)$. При низкой плотности носителей ввиду слабой экранировки первый член $\sim V_c$ может давать достаточно сильное электрон-фононное взаимодействие, $\alpha V_c \eta_0^2 \sim 0,1$ эВ, и заметную перенормировку частот фононов для колебаний, связанных с изгибом связи $Cu-O$. Влияние электрон-фононного взаимодействия в форме (5.15) на спаривание носителей в оксидных сверхпроводниках будет рассмотрено в следующем разделе (§ 6.4).

§ 6. Теория высокотемпературной сверхпроводимости

Для объяснения механизма высокотемпературной сверхпроводимости было предложено большое число теоретических моделей, ни одна из которых до сих пор не получила полного подтверждения. Трудность построения теории сверхпроводимости в новых оксидных сверхпроводниках в первую очередь связана с их сложным электронным строением (см. § 4). Наличие сильных кулоновских корреляций в системе почти локализованных $3d-2p$ валентных электронов не позволяет использовать традиционные методы зонной теории, основанные на одноэлектронном приближении. В связи с этим возникает необходимость в разработке моделей с эффективным гамильтонианом, учитывающим многозонный характер, значительную анизотропию связей и сильные кулоновские корреляции в системе электронов.

Принципиальным вопросом при изучении этих моделей, предварительное решение которого необходимо для построения адекватной теории сверхпроводимости оксидных соединений, является выяснение природы основного состояния в нормальной фазе, а именно, можно ли рассматривать это состояние как нормальную ферми-жидкость с хорошо определенной поверхностью Ферми, или основное состояние, ввиду сильных электронных корреляций, имеет совершенно новые свойства. На последнюю возможность впервые указал Андерсон^{/214/}, который предложил упрощенную однозонную модель электронной жидкости с сильным взаимодействием флуктуаций заряда и спина, основное состояние которой описывается системой резонирующих валентных связей (РВС) на решетке с однократно заполненными узлами. Сверхпроводимость и магнитные свойства ВТСП на основе этой модели обсуждаются в обзоре Райса^{/215/}. Дальнейшее развитие теории РВС на основе введения основного состояния в виде соразмерной и несоизмерной вихревых фаз (commensurate and incommensurate

flux phases) обсуждается в трудах^{/19/} (см. обзор^{/216/}).

В более традиционном подходе ферми-жидкостная картина для свободных носителей сохраняется, хотя и значительно усложняется за счет многозонного характера $3d-2p$ системы валентных электронов с сильной корреляцией. Отметим, что недавние эксперименты по измерению угловой зависимости фотоэмиссионных спектров с высоким разрешением указывают на наличие вполне определенной поверхности Ферми и образование сверхпроводящей щели ниже T_c (см., например, ^{/217/}). В этой картине, основанной на модели ферми-жидкости, может быть использована традиционная картина куперовских пар в сверхпроводящем состоянии, образование которых ниже T_c обусловлено обменом некоторыми бозонами: фононами, магнитными возбуждениями, экситонами.

В случае фононного механизма высокие T_c могут быть получены либо в случае сильной связи, обусловленной, в частности, неустойчивостью решетки перовскитных оксидных кристаллов (см. обзор^{/218/}), либо особенностью электронного спектра квазидвумерной системы (см. обзор^{/219/}).

Обнаружение антиферромагнетизма во всех оксидных сверхпроводниках в их диэлектрическом состоянии (см. § 2) и сохранение сильных антиферромагнитных корреляций в металлической фазе $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ (§ 2.1) (см. также обзор^{/220/}) позволяет предложить модель спаривания за счет обмена спиновыми флуктуациями. В § 6.3 мы кратко обсудим модель "спиновых мешков", предложенную в^{/221/}.

Наличие сильных кулоновских корреляций в многозонной $p-d$ системе валентных электронов позволяет конструировать различные модели с экситонным механизмом спаривания, обусловленным переносом заряда^{/222/}, мультипольными $d-d$ возбуждениями в оболочке меди^{/223/}, коллективными электронными возбуждениями (плазмонами) (см., например, ^{/224/}). Наиболее перспективным из экситонных механизмов представляется возбуждение продольных оптических фононов, сильно связанных с переносом заряда^{/225/}.

Свойства оксидных соединений в сверхпроводящей фазе также существенно отличаются от обычных сверхпроводников. Наиболее важное отличие, имеющее принципиальное значение как с точки зрения теории, так и приложений, — это малая корреляционная длина и сильная анизотропия сверхпроводящих параметров (см. § 3.2 и таблицу 3.1). Корреляционная длина в плоскости $\xi_{ab} = 20 \div 30 \text{ \AA}$ составляет лишь несколько межатомных расстояний, а корреляционная длина $\xi_c = 4 \div 6 \text{ \AA}$ даже меньше постоянной решетки в этом направлении. Столь малая длина корреляции ставит под сомнение приближение среднего поля в теории Бардина — Купера — Шриффера (БКШ), разработанной для обычных сверхпроводников с длинной корреляции $\xi \gtrsim 10^3 \text{ \AA}$. Малая длина корреляции позволяет рассмат-

ривать альтернативные к теории БКШ модели с локальными парами, которые могут существовать и выше T_c , а сверхпроводящие свойства в таких моделях возникают лишь ниже температуры бозе-конденсации T_B локальных пар (см., например /226,227/). Убедительных экспериментальных данных о наличии локальных пар выше T_c и бозе-конденсации этих пар при T_c в настоящее время, однако, не имеется. В частности, обнаруженная в первых экспериментах нелинейная зависимость H_{c2} от $(T_c - T)$ (см. рис. 29,30), которая могла бы свидетельствовать о бозе-конденсации поляронов (см. /227/), в последующем на более тщательно приготовленных образцах не подтвердилась (см. /9/).

Другим необычным свойством медно-оксидных сверхпроводников является сильная анизотропия щели, $\Delta_{ab}/\Delta_c \approx 1,5$ (см. § 4.5). Последние измерения электронного комбинационного рассеяния света непосредственно обнаружили эту анизотропию (см. /205/, /9/). При этом большая величина щели $2\Delta_{ab}/kT_c \approx 6$ предполагает сильную связь для носителей в плоскости CuO_2 . В то время как наличие куперовских пар с зарядом $2e$ в синглетном состоянии (с противоположными спинами) не вызывает сомнений (см. данные в /9-12/ по ЯМР спектрам, сдвигу Найта, измерению вихревой структуры, эффекту Джозефсона и др.), характер спаривания, S (с орбитальным моментом $\ell = 0$) или d ($\ell = 2$), до сих пор однозначно не установлен. Последние эксперименты по измерению глубины проникновения магнитного поля $\lambda(T)$ указывают, однако, на S -волновой характер спаривания (см. /228/). В этом отношении тогда оксидные сверхпроводники должны обладать свойствами, описываемыми обычной двухкомпонентной феноменологической теорией с анизотропной массой (см. § 4.2). Более подробное описание электродинамики оксидных сверхпроводников с учетом гигантского крипа потока и (или) фазы сверхпроводящего стекла читатель может найти в обзорных докладах на конференциях /9,10/.

В настоящем разделе мы обсудим лишь наиболее важные теоретические подходы к объяснению механизмов ВТСП. В § 6.1 обсуждаются модельные гамильтонианы в теории ВТСП, в § 6.2 рассмотрены механизмы спаривания в системах с сильной электронной корреляцией, в § 6.3 - механизмы спаривания за счет антиферромагнитных флуктуаций. Возможность фононного механизма спаривания обсуждается в § 6.4, экситонные механизмы, в теоретическом отношении подобные фононному, рассмотрены в § 6.5.

6.1. Эффективный гамильтониан в модели оксидного металла

Как обсуждалось в § 4, электронные свойства медно-оксидных ВТСП в области низких энергий возбуждения могут быть описаны при учете лишь небольшого числа состояний валентных электронов в $Cu3d$

и $O2p$ орбиталей меди и кислорода, образующих плоскость CuO_2 в этих соединениях. При этом наличие сильных кулоновских корреляций ввиду локализованного характера электронных волновых функций не позволяет использовать одноэлектронные зонные схемы расчета (см. § 4.2), в связи с чем более последовательным при построении эффективного гамильтониана представляется подход на основе модели сильной связи. В качестве нулевого в этом случае выбирается гамильтониан локализованных на узлах решетки электронов, а кинетическая энергия определяется интегралами переноса. Следует отметить, что запись такого эффективного гамильтониана в представлении вторичного квантования, которое обычно используется при теоретических расчетах, требует введения ортогонализированного базиса одночастичных волновых функций на узлах решетки. Однако стандартный метод построения таких функций в виде функций Ванье - линейной комбинации блоховских функций, малоэффективен: последние ввиду их значительной делокализации плохо описывают локализованные $3d$ - и $2p$ -состояния на узлах решетки. В связи с этим более удобным представляется метод последовательной ортогонализации атомных волновых функций, разработанный Н.Н. Боголюбовым при построении им полярной модели металла /229/. Параметром разложения при этом является малая величина перекрытия атомных функций на соседних узлах решетки, $\epsilon S = \langle \psi_f | \psi_{g\alpha} \rangle$, где в случае плоскости CuO_2 ψ_f и $\psi_{g\alpha}$ - атомные функции $3d$ и $2p$ в узлах меди $\vec{f} = n_1 \vec{a}_x + n_2 \vec{a}_y$ и кислорода $\vec{g}_\alpha = \vec{f} + \vec{\tau}_\alpha$, $2\vec{\tau}_{x,y} = \vec{a}_{x,y}$. Учитывая расщепление электронных состояний в кристаллическом поле решетки (см. рис. 32,33) в простейшем приближении для конфигурации $3d^{10} 2p^6$, которую обычно выбирают в качестве вакуумного состояния, можно учесть лишь $3d(x^2-y^2)$ состояние на узлах меди \vec{f} и $2p_\sigma(x,y)$ - связывающие орбитали на узлах кислорода $\vec{g}_{x,y}$ (см. рис. 34). После описанной выше ортогонализации волновых функций на соседних узлах (f, g_α) в линейном приближении по ϵS эффективный гамильтониан модели оксидного металла может быть записан в виде (см. /230,231/):

$$H = \sum_{i\sigma} E_i n_{i\sigma} + \sum_{\langle ij \rangle \sigma} t_{ij} a_{i\sigma}^\dagger a_{j\sigma} + \frac{1}{2} \sum_{i\sigma} U_i n_{i\sigma} n_{i-\sigma} + \frac{1}{2} \sum_{\langle ij \rangle} V_{ij} n_i n_j, \quad (6.1)$$

где $a_{i\sigma}^\dagger, a_{i\sigma}$ - операторы рождения и уничтожения электронов со спином σ на узлах решетки $i = (f, g_\alpha)$, $E_i = (E_p, E_d)$ - их энергии для $2p_\sigma(x,y)$ - и $3d(x^2-y^2)$ -состояний в кристаллическом поле остальных ионов, $U_i = (U_p, U_d)$ и $V_{ij} = U_{pd}$ - одноузельное и межузельное кулоновское взаимодействия для операторов плотности

электронов $n_i = \sum_{\sigma} n_{i\sigma} = \sum_{\sigma} a_{i\sigma}^+ a_{i\sigma}$. Эти энергии имеют нулевой порядок по εS , а интеграл переноса $t_{ij} = t(f_i, g_\alpha)$ - первый (или второй для $t_{ff'}, t_{gg'}$) порядок по εS . Параметры гамильтониана (6.1) в этой схеме могут быть рассчитаны из "первых принципов", если известны атомные волновые функции (см. /230, 231/), хотя при более реалистическом подходе их следует считать подгруппными параметрами теории. Предложенный метод расчета может быть обобщен, если учитывать появление дырок в других состояниях, например для меди $3d(3z^2-r^2)$ и кислорода $2p_{\pi}(x, y), 2p_{\pi}(z)$.

Как показывают оценки (см., например, /232, 215/), число независимых параметров в (6.1) может быть сокращено. При этом эффективный гамильтониан в дырочном представлении принимает вид:

$$H = \varepsilon_d \sum_{f\sigma} n_{f\sigma} + \varepsilon_p \sum_{g\alpha\sigma} n_{g\alpha\sigma} + \sum_{\langle fg \rangle \sigma} \{ t(f, g_\alpha) d_{f\sigma}^+ p_{g\alpha\sigma} + h.c. \} + U_d \sum_f n_{f\uparrow} n_{f\downarrow} + U_{pd} \sum_{\langle fg \rangle} n_f n_{g\alpha}, \quad (6.2)$$

где операторы числа дырок на узлах f и g_α определяются как $n_f = \sum_{\sigma} n_{f\sigma} = \sum_{\sigma} d_{f\sigma}^+ d_{f\sigma}$ и $n_{g\alpha} = \sum_{\sigma} n_{g\alpha\sigma} = \sum_{\sigma} p_{g\alpha\sigma}^+ p_{g\alpha\sigma}$, $\varepsilon_d, \varepsilon_p$ - дырочные энергии для d - и p -состояний, U_d - одноузельное кулоновское отталкивание на узлах меди f и U_{pd} - межузельное кулоновское взаимодействие для ближайших узлов меди f и кислорода g_α . Матричные элементы переноса заряда $t(f, g_\alpha)$ согласно рис. 34 для орбиталей $d(x^2-y^2)$ и $p_{\alpha\sigma}(0_i)$ определяются соотношениями:

$$t(f, g_x(0_i)) = -t(f, g_x(0_3)) = -t(f, g_y(0_2)) = t(f, g_y(0_4)) \equiv t_{pd}. \quad (6.2a)$$

По сравнению с (6.1) в (6.2) опущен прямой интеграл переноса для ближайших узлов кислорода $t(g_x, g_y)$, поскольку он много меньше t_{pd} , и не учитывается одноузельное кулоновское взаимодействие для узлов кислорода U_p . Хотя последнее не мало ($U_p \approx 4$ эВ), в случае малой концентрации дырок на узлах кислорода его вкладом можно пренебречь. Поскольку оператор числа электронов $n_{i\sigma}^e$ в (6.1) связан с оператором числа дырок $n_{i\sigma}^h$ в (6.2) соотношением $n_{i\sigma}^e = (1 - n_{i\sigma}^h)$, то дырочные энергии ε_i в (6.2) связаны с электронными E_i в (6.1) соотношением: $\varepsilon_i = -(E_i + U_i)$ и $\varepsilon_p - \varepsilon_d = U_d - (E_p - E_d)$ в приближении $U_p = 0$.

Оценка параметров в (6.2) как на основе теоретических расчетов зонного спектра (см. § 4.2) и кластерных расчетов, так и при сравнении их с экспериментальными данными по фотоэлектронной и оптической спектроскопии (см. § 4.3) приводит к близким значениям. Так, в рабо-

те /232/ были получены следующие значения: $\Delta_{pd} = \varepsilon_p - \varepsilon_d \approx 4$ эВ, $U_d = 10$ эВ, $U_{pd} \approx 1$ эВ, $t_{pd} = 1,38$ эВ, $U_p = 4$ эВ, прямой перенос $0-0$ $t(g_x, g_y) = 0,33$ эВ. Близкие значения были получены и в других расчетах (см., например /233/).

Отметим, что Эмери /234/ впервые указал на возможность спаривания дырок на узлах кислорода в ВТСП и предложил гамильтониан в виде (6.1), в связи с чем (6.1) или (6.2) часто называют гамильтонианом Эмери. Следует подчеркнуть, однако, что при выводе (6.1) в /230, 231/ был использован базис ортогонализированных одночастичных состояний, и поэтому матричные элементы в (6.1), (6.2) отличаются от таковых, вычисленных в неортогональном базисе в приближении сильной связи (см. /232/). Это различие, очевидно, не проявляется, если параметры гамильтонианов (6.1), (6.2) рассматриваются как подгруппные параметры модели.

Как следует из приведенных оценок для параметров модели (6.2), $\Delta_{pd} = \varepsilon_p - \varepsilon_d < U_d$, и реализуется электронное строение, показанное на рис. 36. Вакуумному состоянию в модели (6.2), когда все $n_{f\sigma} = n_{g\alpha\sigma} = 0$, соответствует состояние $|3d^{10} 2p^6\rangle$ ($1Cu^{1+} O^{2-}$). В качестве основного состояния плоскости CuO_2 выбирается состояние, в котором на каждый узел меди приходится по одной дырке - $|3d^9 2p^6\rangle$, что соответствует половинному заполнению зоны меди (рис. 36а). При этом за счет сильных кулоновских корреляций зона меди расщепляется на две подзоны, одна из которых полностью заполнена, а другая - пуста (рис. 36в). В этом случае основное состояние оканчивается диэлектриком со щелью $\sim \Delta_{pd}$, обусловленной переносом заряда. Гибридизация дырки на узле меди за счет переноса заряда t_{pd} на узлы кислорода приводит к перераспределению заряда, так что вероятность нахождения дырки на узле меди уменьшается и, согласно расчетам в /232/, становится равной 0,75 (т.е. в электронных обозначениях реализуется конфигурация $3d^{9,25}$). Тем не менее локализация заряда и спина на узлах меди оказывается достаточно высокой, чтобы в основном состоянии возникало диэлектрическое состояние с антиферромагнитным упорядочением спинов на узлах меди. Последнее определяется эффективным обменным взаимодействием через узлы кислорода:

$$J = \frac{t_{pd}^4}{\Delta_{pd}^2} \left(\frac{1}{U_d} + \frac{1}{\Delta_{pd} + U_p/2} \right). \quad (6.3)$$

Величина его, согласно оценкам /232/, $J \approx 0,24$ эВ близка к экспериментально наблюдаемому значению $J \approx 0,1$ эВ (см. § 2.1). Диэлектрическая щель, измеряемая в оптических экспериментах для соединений La_2CuO_4 или $YBa_2Cu_3O_{6,5}$, в соответствии с мо-

делью (6.2) должна определяться энергией переноса, дополнительно созданной на узле кислорода дырки в системе с однократно заполненными узлами меди. Согласно расчетам в /232/, величина этой щели составляет 2,8 эВ, что также находится в разумном соответствии с экспериментом.

В то время как диэлектрическое антиферромагнитное основное состояние в модели (6.2) при половинном заполнении зоны (по одной дырке на узле меди) не вызывает сомнений, свойства системы при появлении новых дырок за счет допирования могут существенно меняться в зависимости от параметров модели (см. /215/). Если дырки появляются на P_{π} орбиталях кислорода и интеграл переноса для узлов кислорода достаточно велик, то можно ожидать появление дырочной зоны на узлах кислорода, которая лишь слабо связана за счет спиновых корреляций с системой почти локализованных дырок на узлах меди (см. /52/). Однако эта модель противоречит экспериментальным данным по ЯМР: как показано на рис. 56, существует сильная связь дырок на узлах O_2, O_3 и Cu_2 в плоскости $Cu O_2$ в YBCO - соединении при температурах $T < T_s \approx 130$ К. Поэтому более вероятной представляется картина образования сильно связанного состояния в виде синглета для дырки на узле меди и дополнительной дырки на 4 ближайших к нему узлах кислорода, которая описывается линейной комбинацией /235/:

$$P_{f\sigma} = \frac{1}{2} \{ P_{x\sigma}(1) - P_{y\sigma}(2) - P_{x\sigma}(3) + P_{y\sigma}(4) \}, \quad (6.4)$$

где $P_{\alpha\sigma}(i)$ - связывающие орбитали ($\alpha = x, y$) со спином σ для узлов $i = 1, 2, 3, 4$ кислорода (см. рис. 34). Как показывают кластерные расчеты (см. /232/), энергия образования синглета оказывается значительно меньше ($\sim 1,24$ эВ), чем энергия образования несвязанной дырки в зоне кислорода ($\sim 2,6$ эВ). Другие конфигурации для двух дырок в элементарной ячейке $Cu O_2$ (например, триплетное состояние или 2- дырочные состояния на узле меди (d^8) или узлах кислорода в (6.4)) имеют более высокую энергию и при изучении низколежащих возбуждений могут не учитываться. В этом случае многозонный гамильтониан (6.2) можно спроектировать на более простой однозонный гамильтониан: /235/:

$$H = -t \sum_{\langle ij \rangle} (1 - n_{i-\sigma}) c_{i\sigma}^{\dagger} c_{j\sigma} (1 - n_{j-\sigma}) + J \sum_{\langle ij \rangle} \left(\vec{S}_i \cdot \vec{S}_j - \frac{1}{4} n_i n_j \right). \quad (6.5)$$

В нем движение синглета как целого по узлам меди описывается первым членом, где интеграл переноса $t \sim t_{pd}^2 / \Delta_{pd}$, а обменное взаимо-

действие спинов на узлах меди определяется величиной (6.3): $J \sim t_{pd}^4 / \Delta_{pd}^3$ (при $U_d \rightarrow \infty$) и $J/t \sim (t_{pd} / \Delta_{pd})^2 \ll 1$. Гамильтониан (6.5), обычно называемый t - J моделью /215/, представляет собой простейшую однозонную модель для фермионов с сильной корреляцией. Отметим, что эффективный гамильтониан, предложенный Андерсоном /214/ для описания состояния РВС, совпадает по виду с (6.5), хотя он исходил из картины диэлектрика Мотта - Хаббарда

($t_{pd} \ll U_d < \Delta_{pd}$ в (6.2)), в котором движение дырок осуществляется только по узлам меди, а кислородные состояния исключаются из рассмотрения. При этом $J \sim t^2 / U_d \ll t \sim t_{pd}^2 / (\Delta_{pd} - U_d)$.

Рассмотрим более последовательно вывод гамильтониана (6.5) на основе метода канонического преобразования для гамильтониана (6.2) в случае малой гибридизации $t_{pd} \ll \Delta_{pd}$. Отметим прежде всего, что в (6.2) гибридизация d - состояний происходит только с линейной комбинацией (6.4) ближайших к узлу меди состояний кислорода:

$$H_{p-d} = 2 t_{pd} \sum_{f\sigma} (d_{f\sigma}^{\dagger} P_{f\sigma} + h.c.), \quad (6.6)$$

где $P_{f\sigma}^{\dagger}$ ($P_{f\sigma}$) - операторы рождения (уничтожения) дырки на узлах кислорода в состоянии (6.4). Поэтому в (6.2) достаточно рассмотреть лишь две зоны, определяемые $d(x^2 - y^2)$ - состояниями меди и симметризованными состояниями (6.4) для узлов кислорода. Однако состояния (6.4) не ортогонализированы, и поэтому соответствующие антикоммутиационные соотношения для операторов $P_{f\sigma}, P_{f\sigma}^{\dagger}$ не подчиняются статистике Ферми:

$$\{ P_{f\sigma}, P_{f'\sigma'}^{\dagger} \} = P_{f\sigma} P_{f'\sigma'}^{\dagger} + P_{f'\sigma'}^{\dagger} P_{f\sigma} = \delta_{\sigma\sigma'} \left(\delta_{ff'} + \frac{1}{4} \delta_{f', f+a} \right),$$

где $\delta_{f', f+a} = 1$ для ближайших f -узлов. Для построения ортогонализированных состояний необходимо рассмотреть функции Ванье /235/:

$$\Phi_{f\sigma} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{k}} e^{i\vec{k}\vec{f}} \frac{1}{2} \gamma_{\vec{k}}^{-1} \left\{ (e^{-ik_x a} - 1) p_{k\sigma}(1) + (e^{-ik_y a} - 1) p_{k\sigma}(2) \right\}, \quad (6.7)$$

где $\gamma_{\vec{k}} = \{ \sin^2(\alpha k_x / 2) + \sin^2(\alpha k_y / 2) \}^{1/2}$. Учитывая это представление, гамильтониан (6.2) запишем в виде:

$$H = \varepsilon_d \sum_{f\sigma} d_{f\sigma}^{\dagger} d_{f\sigma} + \varepsilon_p \sum_{f\sigma} \Phi_{f\sigma}^{\dagger} \Phi_{f\sigma} + U_d \sum_f n_{f\uparrow} n_{f\downarrow} + \sum_{ff'\sigma} V_{ff'} (d_{f\sigma}^{\dagger} \Phi_{f'\sigma} + \text{h.c.}), \quad (6.8)$$

где взаимодействие d - и p -состояний носит нелокальный характер

$$V_{ff'} = \frac{2t_{pd}}{N} \sum_{\vec{k}} e^{i\vec{k}(\vec{f}-\vec{f}')} \gamma_{\vec{k}}. \quad (6.8a)$$

Одноузловое взаимодействие $V_{ff} \equiv V_0 = 1,92 t_{pd}$, и для ближайших ячеек $V_{f,f+\alpha} \equiv V_1 = -0,28 t_{pd}$.

Рассматривая далее случай сильной кулоновской корреляции, $U_d \gg \Delta_{pd}$, t_{pd} исключим из рассмотрения в (6.8) верхнюю хаббардовскую подзону на узлах меди, которая может быть интересна только в случае электронного допирования ($n > 1$). Для этого вместо операторов Ферми введем хаббардовские операторы ^{1236/}:

$$X_f^{\sigma\sigma} = d_{f\sigma}^{\dagger} (1 - n_{f-\sigma}), \quad X_f^{\sigma\bar{\sigma}} = d_{f\sigma}^{\dagger} (1 - n_{f-\sigma}), \\ X_f^{\sigma\sigma} = n_{f\sigma} (1 - n_{f-\sigma}), \quad X_f^{\sigma\bar{\sigma}} = d_{f\sigma}^{\dagger} d_{f-\sigma}, \dots, \quad (6.9)$$

которые описывают рождение (уничтожение) частиц в нижней хаббардовской зоне однократного заполненных состояний. Алгебра операторов Хаббарда определяется правилами умножения

$$X_f^{\alpha\beta} X_{f'}^{\gamma\delta} = \delta_{\beta\gamma} \delta_{ff'} X_f^{\alpha\delta}, \quad (6.10)$$

в результате чего правила антикоммутиации для них существенно отличаются от фермиевских. В этих операторах двухзонный гамильтониан (6.8) примет вид

$$H = \varepsilon_d \sum_{f\sigma} X_f^{\sigma\sigma} + \varepsilon_p \sum_{f\sigma} \Phi_{f\sigma}^{\dagger} \Phi_{f\sigma} + \sum_{ff'\sigma} V_{ff'} (X_f^{\sigma\sigma} \Phi_{f'\sigma} + \text{h.c.}). \quad (6.11)$$

Предполагая теперь малость гибридизации, $t_{pd} \ll \Delta_{pd}$, исключим в (6.11) последний член с помощью канонического преобразования $H = e^S H e^{-S}$, где

$$S = \frac{1}{\Delta_{pd}} \sum_{ff'\sigma} \{ V_{ff'} \Phi_{f\sigma}^{\dagger} X_{f'}^{\sigma\sigma} - \text{h.c.} \}.$$

При учете членов только 2-го порядка $\sim V_0^2/\Delta_{pd}$ и $V_0 V_1/\Delta_{pd}$ преобразованный гамильтониан примет вид:

$$H = H_0 + H_1, \quad (6.12)$$

$$H_0 = \tilde{\varepsilon}_d \sum_{f\sigma} X_f^{\sigma\sigma} + \tilde{\varepsilon}_p \sum_{f\sigma} \Phi_{f\sigma}^{\dagger} \Phi_{f\sigma} + \tilde{\varepsilon} \sum_{ff'\sigma} (X_f^{\sigma\sigma} X_{f'}^{\sigma\sigma} - \Phi_{f\sigma}^{\dagger} \Phi_{f'\sigma}), \quad (6.12a)$$

$$H_1 = \frac{V_0^2}{\Delta_{pd}} \sum_{f\sigma} (\Phi_{f\sigma}^{\dagger} \Phi_{f\bar{\sigma}} X_f^{\sigma\bar{\sigma}} - \Phi_{f\sigma}^{\dagger} \Phi_{f\sigma} X_f^{\bar{\sigma}\bar{\sigma}}) + \frac{V_0 V_1}{\Delta_{pd}} \sum_{ff'\sigma} \{ \Phi_{f\sigma}^{\dagger} \Phi_{f'\sigma} (X_f^{\bar{\sigma}\sigma} + X_{f'}^{\bar{\sigma}\sigma}) - \Phi_{f\sigma}^{\dagger} \Phi_{f'\sigma} (X_f^{\sigma\bar{\sigma}} + X_{f'}^{\sigma\bar{\sigma}}) \}, \quad (6.12b)$$

где $\bar{\sigma} = -\sigma$. Учет гибридизации во втором порядке в (6.12) приводит к двум p - d зонам с перенормированными энергиями $\tilde{\varepsilon}_d = \varepsilon_d - \delta\varepsilon$ и $\tilde{\varepsilon}_p = \varepsilon_p + \delta\varepsilon$, где $\delta\varepsilon = V_0^2/\Delta_{pd}$, ширина которых определяется интегралом переноса

$$\tilde{\varepsilon} = -V_0 V_1 / \Delta_{pd} \approx 0,5 (t_{pd}^2 / \Delta_{pd}), \quad \tilde{\varepsilon} \ll t_{pd}.$$

При этом гибридизация приводит к увеличению щели между уровнями: $\tilde{\varepsilon}_p - \tilde{\varepsilon}_d = \Delta_{pd} + 2\delta\varepsilon$. Взаимодействие дырок в этих зонах определяется согласно (6.12b) лишь корреляцией спинов для p - и d -состояний в одном ($\sim V_0^2/\Delta_{pd}$) и соседних $f' = f + \alpha$ ($\sim V_0 V_1/\Delta_{pd}$) узлах при фиксированной величине заряда (см. также ^{1237/}).

Анализ спектра возбуждений для гамильтониана (6.12) показывает, что низшим состоянием системы при малой концентрации дырок в p -зоне является синглетное состояние двух дырок на узле меди и ближайших узлах кислорода в состоянии (6.7):

$$\varphi_{fs}^{\dagger} |0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (X_f^{\uparrow\sigma} \Phi_{f\downarrow}^{\dagger} - X_f^{\downarrow\sigma} \Phi_{f\uparrow}^{\dagger}) |0\rangle. \quad (6.13)$$

Триплетное состояние, а также состояние двух дырок в d - или p -узлах имеют более высокую энергию, и поэтому гамильтониан (6.12) можно спроектировать на однозонный гамильтониан (6.5), описывающий движение синглетного дырочного состояния (6.13) с помощью операторов рождения и уничтожения квазичастиц в виде $Q_{f\sigma}^{\dagger} = \varphi_{fs}^{\dagger} X_f^{\sigma\sigma}$, $Q_{f\sigma} = X_f^{\sigma\sigma} \varphi_{fs}$ с интегралом переноса $\tilde{\varepsilon}$. Таким образом, движение синглета в t - J модели сопровождается уничтожением d -дырок ($X_f^{\sigma\sigma}$) и рождением синглетов (6.13), в связи с чем квазичастицы $Q_{f\sigma}^{\dagger}$, $Q_{f\sigma}$ можно рассматривать как частицы со спином $-1/2$ в нижней хаббардовской зоне d -типа.

Пренебрежение переносом заряда в (6.12) и учет только спиновых флуктуаций в $p-d$ модели (6.2) можно строго обосновать лишь в пределе $\Delta_{pd} \gg t_{pd}$. В то же время флуктуация заряда на узлах меди ограничена условием $U_d \gg \Delta_{pd}, t_{pd}$, которое выполняется для оксидных сверхпроводников значительно лучше, чем условие $\Delta_{pd} \gg t_{pd}$. Поэтому гамильтониан (6.2) (или (6.8)) можно упростить, исключив из рассмотрения только двукратно занятые d -состояния ($3d^8$, или Cu^{3+}). Для этого можно воспользоваться каноническим преобразованием Шриффера - Вольфа: $\tilde{H} = e^S H e^{-S}$ с оператором

$$S = \frac{1}{U_d + \varepsilon_d} \sum_{fg} \{ t(f, g\alpha) X_f^{2\sigma} \varepsilon_{\sigma\sigma'} P_{g\alpha\sigma'} - h.c. \},$$

где $X_f^{2\sigma} = d_{f\sigma}^\dagger n_{f-\sigma}$, $\varepsilon_{f\uparrow} = -\varepsilon_{f\downarrow} = 1$, $\varepsilon_{\sigma\sigma} = 0$. Во втором порядке по S для эффективного гамильтониана получаем (см., например, /238/):

$$\begin{aligned} \tilde{H} = & \varepsilon_d \sum_f N_f + \varepsilon_p \sum_g n_g + \sum_{fg\sigma} t(f, g\alpha) \{ X_f^{\sigma\sigma} P_{g\sigma} + h.c. \} + \\ & + \sum_{fg} 2 J_{fg} \{ \vec{S}_f \vec{S}_g - \frac{1}{4} N_f n_g \} + \\ & + \sum_{f, g \neq f} J_{fgg'} \{ X_f^{\sigma\bar{\sigma}} P_{g\bar{\sigma}}^\dagger P_{g'\sigma} - X_f^{\bar{\sigma}\sigma} P_{g'\sigma}^\dagger P_{g\sigma} \}, \end{aligned} \quad (6.14)$$

где $N_f = \sum_{\sigma} X_f^{\sigma\sigma}$, $n_g = \sum_{\sigma} n_{g\sigma}$, $g \equiv g\alpha$; $\vec{S}_f = \frac{1}{2} \sum_{\sigma\sigma'} X_f^{\sigma\sigma} \vec{\sigma}_{\sigma\sigma'} X_f^{\sigma\sigma'}$, $\vec{S}_g = \frac{1}{2} \sum_{\sigma\sigma'} P_{g\sigma}^\dagger \vec{\sigma}_{\sigma\sigma'} P_{g\sigma}$ - операторы числа частиц и спина ($\sigma_{\sigma\sigma'}$ - матрицы Паули) на узлах меди f и кислорода $g\alpha$ соответственно. Эффективные двух- и трехузельное взаимодействия определяются соотношениями

$$J_{fg} = \frac{[t(f, g\alpha)]^2}{U_d + \varepsilon_d}, \quad J_{fgg'} = \frac{t(f, g\alpha) t(f, g'\beta)}{U_d + \varepsilon_d}. \quad (6.14a)$$

Вводя функции Ванье (6.7) гамильтониан (6.14) можно записать в виде двухзонной $p-d$ модели, как и (6.8), где суммирование проводится лишь по узлам подрешетки меди f . В отличие от (6.8) в (6.14) исключены двукратно занятые состояния на узлах меди. Их учет в виде виртуальных процессов с помощью канонического преобразования и определяет взаимодействие спинов (6.14a). Взаимодействие спинов в $p-d$ модели (6.14), как и обменное взаимодействие в $t-J$ модели (6.5), часто рассматривают как один из возможных механизмов появления сверхпроводящих корреляций, который мы рассмотрим в следующем разделе.

6.2. Сверхпроводимость в моделях с сильной корреляцией

Сильные корреляции в медно-оксидных ВТСП, обусловленные большой величиной одноузельного кулоновского взаимодействия на узлах меди, $U_d \gg \Delta_{pd}, t_{fg}$ в (6.1), (6.2), приводят к необходимости рассматривать отдельно подпространство однократно и двукратно занятых d -состояний, разделенных энергией U_d . В этом случае вместо фермиевских операторов на узлах меди удобно ввести операторы Хаббарда (6.9), полагая

$$d_{i\sigma}^\dagger = d_{i\sigma}^\dagger (1 - n_{i-\sigma}) + d_{i\sigma}^\dagger n_{i-\sigma} \rightarrow X_i^{\sigma\sigma} + \sigma X_i^{2\sigma}, \quad (6.15)$$

где $\sigma = (+, -) = (\uparrow, \downarrow)$. Оператор $X_i^{\sigma\sigma}$ и сопряженный ему $X_i^{\sigma\sigma} = (X_i^{\sigma\sigma})^\dagger = d_{i\sigma} (1 - n_{i-\sigma})$ действует в подпространстве однократно занятых состояний, $X_i^{2\sigma}, X_i^{\bar{2}\sigma}$ - двукратно занятых. С помощью операторов (6.9) гамильтониан $t-J$ модели (6.5) может быть записан в виде

$$H = -t \sum_{ij, \sigma} X_i^{\sigma\sigma} X_j^{\sigma\sigma} - \mu \sum_{i\sigma} X_i^{\sigma\sigma} + \frac{J}{2} \sum_{ij, \sigma} (X_i^{\sigma\bar{\sigma}} X_j^{\bar{\sigma}\sigma} - X_i^{\sigma\sigma} X_j^{\bar{\sigma}\bar{\sigma}}), \quad (6.16)$$

где введен химпотенциал μ , определяющий положение уровня Ферми. Величина его находится из уравнения для среднего числа частиц в нижней хаббардовской зоне $n \leq 1$:

$$n = \frac{1}{N} \sum_{i\sigma} \langle X_i^{\sigma\sigma} \rangle, \quad (6.17)$$

где N - число узлов решетки.

Коммутационные соотношения для операторов Хаббарда, определяемые правилами умножения (6.10), имеют более сложный вид, чем для операторов Ферми. В связи с этим вычисление корреляционных функций от операторов Хаббарда требует привлечения весьма сложной диаграммной техники (см., например /239/) или введения дополнительных полей - вспомогательных бозонов, отражающих ограничение фазового пространства частиц с сильной корреляцией (см., например, /240, 244/). Был разработан также и ряд приближенных методов для учета сильных корреляций. Например; в /241/ учет корреляций в $t-J$ модели был проведен на основе вариационного подхода, в котором используется проекционный оператор Гувиллера

$$P = \prod_i (1 - n_{i\sigma} n_{i-\sigma}), \quad (6.18)$$

исключающий из рассмотрения двукратно занятые состояния. При этом корреляционные функции для системы с сильной корреляцией удается

записать через обычные фермиевские корреляционные функции, как, например,

$$\langle \chi_i^{\sigma_0} \chi_j^{\sigma_0} \rangle = g_t \langle d_{i\sigma}^+ d_{j\sigma} \rangle, \quad (6.19)$$

где $g_t = (1-n)/(1-n/2)$, а $\langle \dots \rangle$ вычисляется для системы свободных фермионов. Вычисление средней кинетической энергии в (6.5) или (6.16) согласно (6.19) приводит по существу к эффективной перенормировке интеграла переноса $t \rightarrow \tilde{t} = g_t t$. При $n \rightarrow 1$ происходит резкое сужение зоны $\tilde{t} \sim (1-n)2t \rightarrow 0$ и локализация квази-частиц.

При исследовании обменного взаимодействия в t - J модели (6.5) или (6.16) часто пользуются представлением операторов рождения и уничтожения синглетных пар ^{/240/}:

$$b_{ij}^{\pm} = \frac{1}{\sqrt{2}} (d_{i\uparrow}^{\pm} d_{j\downarrow}^{\pm} - d_{i\downarrow}^{\pm} d_{j\uparrow}^{\pm}), \quad b_{ij} = (b_{ij}^{\pm})^{\dagger}. \quad (6.20)$$

С помощью этих операторов обменное взаимодействие записывают в виде

$$J \sum_{ij} (\vec{S}_i \cdot \vec{S}_j - \frac{1}{4} n_i n_j) = -J \sum_{ij} b_{ij}^{\dagger} b_{ij}. \quad (6.21)$$

Рассматривая теперь это взаимодействие в приближении среднего поля

$$b_{ij}^{\dagger} b_{ij} \rightarrow \langle b_{ij}^{\dagger} \rangle b_{ij} + b_{ij}^{\dagger} \langle b_{ij} \rangle \quad (6.22)$$

и учитывая перенормировку кинетической энергии согласно (6.19), гамильтониан t - J модели можно записать в стандартном для теории БКШ виде. При этом появление ненулевых решений для аномальных средних $\langle b_{ij}^{\dagger} \rangle$ ниже некоторой температуры T_c связывается либо с возникновением РВС - состояния ^{/240/}, либо, в некоторых работах, с появлением сверхпроводимости (см., например, ^{/242/}). Однако принятое в этих работах приближение среднего поля для системы частиц с сильной корреляцией учитывает нефермиевский характер этих частиц лишь "в среднем", нарушая строгое условие отсутствия двухчастичных состояний в одном узле (см. (6.33)). Это приводит к неправильному подсчету числа возможных состояний в одном узле и неправильному уравнению для среднего числа частиц (6.17). Приближение типа (6.19) исключает также из рассмотрения кинематическое взаимодействие (см. (6.32)) и, по-видимому, преувеличивает сужение зоны, $\tilde{t} = g_t t \rightarrow 0$ при $n \rightarrow 1$.

В связи с этими недостатками теории среднего поля для обсуждения возможности сверхпроводящих спариваний в моделях с сильной кор-

реляцией, (6.5) или (6.16), мы воспользуемся более строгим методом уравнений движения для функций Грина, построенных на хаббардовских операторах. Приближенное решение будет получено на основе метода проектирования Мори, который автоматически учитывает вклад всех взаимодействий в приближении среднего поля, не нарушая однако статистику исходных операторов.

Следуя ^{/243/}, рассмотрим одночастичную матричную функцию Грина

$$G_{ij}(t-t') = \langle \langle \Psi_{i\sigma}(t); \Psi_{j\sigma}(t') \rangle \rangle = \left\{ \begin{array}{l} \langle \langle \chi_i^{\sigma_0} | \chi_j^{\sigma_0} \rangle \rangle \langle \langle \chi_i^{\sigma_0} | \chi_j^{\sigma_0} \rangle \rangle \\ \langle \langle \chi_i^{\bar{\sigma}_0} | \chi_j^{\bar{\sigma}_0} \rangle \rangle \langle \langle \chi_i^{\bar{\sigma}_0} | \chi_j^{\bar{\sigma}_0} \rangle \rangle \end{array} \right\}, \quad (6.23)$$

построенную на операторах Намбу:

$$\Psi_{i\sigma} = \begin{pmatrix} \chi_i^{\sigma_0} \\ \chi_i^{\bar{\sigma}_0} \end{pmatrix}, \quad \Psi_{j\sigma}^{\dagger} = (\chi_i^{\sigma_0} \quad \chi_j^{\sigma_0}). \quad (6.24)$$

Диагональные матричные элементы в (6.23) определяют нормальные функции Грина, а недиагональные - аномальные функции, которые позволяют вычислять корреляционные функции, связанные со сверхпроводящим спариванием. В (6.23) приняты обычные обозначения для запаздывания двух-временных функций Грина, введенных Боголюбовым и Тябликовым ^{/244/}.

Воспользуемся далее методом уравнений движения для операторов $\Psi_{i\sigma}(t)$ в представлении Гейзенберга, которые запишем в виде

$$i \frac{d}{dt} \Psi_{i\sigma}(t) = [\Psi_{i\sigma}, H] = \sum_e A_{ie}^{\sigma} \Psi_{e\sigma}(t) + Z_{i\sigma}(t). \quad (6.25)$$

Здесь первый член, линейный по набору операторов (6.24), описывает в духе проекционной техники Мори временную зависимость оператора в эффективном среднем поле, а последний член определяет неупругие процессы рассеяния. Он находится из условий ортогональности его оператору в правой части функции Грина (6.23):

$$\langle \{ Z_{i\sigma}, \Psi_{j\sigma}^{\dagger} \} \rangle = \langle Z_{i\sigma} \Psi_{j\sigma}^{\dagger} + \Psi_{j\sigma}^{\dagger} Z_{i\sigma} \rangle = 0. \quad (6.26)$$

Учитывая эти условия и определение (6.25), для матрицы $(A_{ie}^{\sigma})_{\alpha\beta}$ получаем систему линейных уравнений

$$\sum_{e\rho} (A_{ie}^{\sigma})_{\alpha\beta} \langle \{ \Psi_{e\sigma}, \Psi_{j\sigma}^{\dagger} \} \rangle_{\beta\gamma} = \langle \{ [\Psi_{i\sigma}, H], \Psi_{j\sigma}^{\dagger} \} \rangle_{\alpha\gamma}. \quad (6.27)$$

где $\alpha (p) = 1, 2$ – матричные индексы в соответствии с (6.23). Решение этой системы рассмотрено в ^{/243/}, где получены явные выражения для нормальной $(A_{ij}^{\sigma})_{11}$ и аномальной $(A_{ij}^{\sigma})_{12}$ компонент матрицы через корреляционные функции от Хаббардовских операторов. Эти компоненты определяют, соответственно, нормальную $\Omega_{\vec{q}}^{\sigma}$ и аномальную (связанную со щелью) $\Delta_{\vec{q}}^{\sigma}$ составляющие спектра одночастичных возбуждений:

$$\begin{aligned} \Omega_{\vec{q}}^{\sigma} &= (A_{ii}^{\sigma})_{11} + \sum_{\vec{\ell}} (A_{i\ell}^{\sigma})_{11} e^{i\vec{q}(\vec{\ell}-\vec{i})}, \\ \Delta_{\vec{q}}^{\sigma} &= (A_{ii}^{\sigma})_{12} + \sum_{\vec{\ell}} (A_{i\ell}^{\sigma})_{12} e^{i\vec{q}(\vec{\ell}-\vec{i})}, \end{aligned} \quad (6.28)$$

где суммирование по $\vec{\ell}$ ведется по ближайшим соседям. Учитывая в низшем приближении лишь первый член в уравнении (6.25), для нормальной и аномальной Фурье-компонент функции Грина (6.23) получим простые выражения:

$$\langle\langle X_{\vec{q}}^{\sigma\sigma} | X_{-\vec{q}}^{\sigma\sigma} \rangle\rangle_{\omega} = \langle Q_i^{\sigma} \rangle \frac{\omega + \Omega_{\vec{q}}^{\sigma} - \mu}{\omega^2 - (E_{\vec{q}}^{\sigma})^2}, \quad (6.29)$$

$$\langle\langle X_{\vec{q}}^{\bar{\sigma}\sigma} | X_{-\vec{q}}^{\sigma\sigma} \rangle\rangle_{\omega} = -\langle Q_i^{\sigma} \rangle \frac{\Delta_{\vec{q}}^{\sigma}}{\omega^2 - (E_{\vec{q}}^{\sigma})^2}, \quad (6.30)$$

где спектр одночастичных возбуждений определяется функцией

$$E_{\vec{q}}^{\sigma} = \left\{ (\Omega_{\vec{q}}^{\sigma} - \mu)^2 + |\Delta_{\vec{q}}^{\sigma}|^2 \right\}^{1/2}. \quad (6.31)$$

В парамагнитном состоянии $\langle Q_i^{\sigma} \rangle = \langle X_i^{\sigma\sigma} + X_i^{\bar{\sigma}\sigma} \rangle = 1 - n/2$, где $n \leq 1$ – среднее число электронов на узле, определяемое (6.17).

Аномальные корреляционные функции в (6.28) удается вычислить через одночастичную функцию Грина (6.30) и получить условие самосогласования для функции $\Delta_{\vec{q}}^{\sigma}$ в виде

$$\Delta_{\vec{q}}^{\sigma} = \frac{1}{N} \sum_{\vec{k}} \frac{\Delta_{\vec{k}}^{\sigma}}{E_{\vec{k}}^{\sigma}} [t \gamma(\vec{k}) + J \gamma(\vec{k} + \vec{q})] \text{th} \frac{E_{\vec{k}}^{\sigma}}{2T}, \quad (6.32)$$

где для плоской квадратной решетки $\gamma(\vec{k}) = 2 [\cos a k_x + \cos a k_y]$. Первый член в (6.32) $\sim \vec{k}$ описывает так называемое кинематическое взаимодействие, обусловленное нефермиевским характером коммутационных соотношений для операторов Хаббарда ^{/245/}. Этот вклад не появ-

ляется, если использовать приближение типа (6.19) (см. ^{/240, 242/}). Второй член в (6.32) $\sim J$ обусловлен обменным взаимодействием и имеет тот же вид, что и в теориях среднего поля (см. ^{/240, 242/}).

Уравнение (6.32), однако, не фиксирует симметрию функции $\Delta_{\vec{q}}^{\sigma}$, которая определяется симметрией основного состояния при наличии конденсата куперовских пар. Обычно рассматриваются два типа спаривания, s – волновое, $\Delta_{\vec{q}}^s = \Delta_s \gamma(\vec{q})$, и d – волновое, $\Delta_{\vec{q}}^d = \Delta_d (\cos a k_x - \cos a k_y)$. Выбор симметрии спаривания можно сделать, учитывая строгое ограничение в модели (6.16) на число электронов (дырок) на одном узле. Для операторов Хаббарда согласно (6.10) это условие приводит к строгому равенству:

$$\langle X_i^{\sigma\sigma} X_i^{\bar{\sigma}\sigma} \rangle = 0 = \frac{\langle Q_i^{\sigma} \rangle}{N} \sum_{\vec{k}} \frac{\Delta_{\vec{k}}^{\sigma}}{2E_{\vec{k}}^{\sigma}} \text{th} \frac{E_{\vec{k}}^{\sigma}}{2T} = 0, \quad (6.33)$$

согласно которому в однозонной модели (6.16) отсутствуют куперовские пары на одном узле. Как видно, условие (6.33) не может быть удовлетворено для s – волнового спаривания, $\Delta_s \gamma(\vec{q})$, но автоматически удовлетворяется для d – волны. Следовательно, чтобы не нарушать условие отсутствия двухчастичных состояний на одном узле в модели (6.16), необходимо предположить d – волновой характер спаривания. Но в этом случае кинематическое взаимодействие вклада не дает, ввиду ортогональности s – и d – функций, и уравнение для d – состояния (6.32) принимает вид

$$\frac{1}{J} = \frac{1}{N} \sum_{\vec{k}} \frac{(\cos a k_x - \cos a k_y)^2}{E_{\vec{k}}^d} \text{th} \frac{E_{\vec{k}}^d}{2T}. \quad (6.34)$$

Решение этого уравнения необходимо провести совместно с уравнением (6.17) для химпотенциала

$$\frac{n}{1 - n/2} = \frac{1}{N} \sum_{\vec{k}} \left(1 - \frac{\Omega_{\vec{k}}^d - \mu}{E_{\vec{k}}^d} \text{th} \frac{E_{\vec{k}}^d}{2T} \right). \quad (6.35)$$

Отметим, что максимальное значение для суммы в правой части равно 2 (при $T=0$, $\mu > \max |\Omega_{\vec{k}}^d|$), так что условие $n \leq 1$ здесь выполняется автоматически. Для определения температуры T_c , ниже которой возможны ненулевые решения для щели, $\Delta_d \neq 0$, достаточно рассмотреть решение (6.34), (6.35) в пределе $\Delta_d \rightarrow 0$, $E_{\vec{k}}^d = |\Omega_{\vec{k}}^d - \mu|$. Как показывает расчет, максимальное значение T_c в случае d – волнового спаривания в (6.34) достигается в центре нижней хаббардовской зоны, т.е. при $n \sim 1/2$, а вблизи полного ее заполнения, когда число "дырок" $\delta = (1 - n) \ll 1$, T_c оказывается экспоненциально малой. Отметим, что если рассматривать s – волновое спаривание на

счет обменного взаимодействия, когда в (6.34) вместо разности $(\cos \alpha k_x - \cos \alpha k_y)^2$ стоит сумма $(\cos \alpha k_x + \cos \alpha k_y)^2$, то максимальные значения $T_c \sim 10^{-1} t$ появляются вблизи полного заполнения: $\delta \sim 0,15$. Как было отмечено выше, это позволило ряду авторов предложить механизм сверхпроводящего спаривания за счет обменного /240,242/ (или кинематического /245/) взаимодействия в рамках модели. Однако, согласно ограничению (6.33), s-волновое спаривание в однозонной t-J модели исключается, а полученные оценки для T_c в случае d-спаривания не соответствуют экспериментальной зависимости $T_c(n)$. Зависимость $T_c(n)$ для d-спаривания, близкая к s-типу в /242/, основана на приближенном характере учета сильных корреляций, который привел автора к перенормировке типа $t \rightarrow \tilde{t} = \delta t$ и значительному повышению плотности состояний при $\delta \rightarrow 0$.

Ввиду отсутствия строгих методов учета сильных корреляций в модели Хаббарда или её простейшего однозонного варианта - t-J модели (6.5), был проведен ряд численных расчетов, в которых исследовалось основное состояние и взаимодействие дырок в системе конечного размера с сильной корреляцией (см. /215/). В случае сильного обменного взаимодействия, $J \gtrsim t$ в (6.5), наблюдается образование ферромагнитного полярона для отдельной дырки, а в области промежуточных значений $J/t \lesssim 0,4$ возникает тенденция к образованию связанных состояний d-типа для двух дырок (см., например, /246/). При этом антиферромагнитная корреляционная длина быстро убывает с ростом концентрации дырок. Хотя эти численные расчеты и указывают на возможность образования связанных состояний для двух дырок, однозначный вывод о появлении сверхпроводящего спаривания в t-J модели сделать невозможно. В частности, в этих расчетах трудно учесть влияние конечного числа частиц в кластере на получаемые результаты. Неисследованной остается также проблема локализации пар в системах с сильной корреляцией.

Ввиду ограниченного характера однозонной t-J модели в ряде работ обсуждалась возможность сверхпроводящих спариваний смешанного p-d типа в многозонной модели (6.14) за счет спиновых корреляций (см., например, /238/). Вводя операторы для синглетного состояния p-d пары (ср. с (6.20)):

$$b_{fg} = \frac{1}{\sqrt{2}} (d_{f\uparrow} p_{g\uparrow} - d_{f\downarrow} p_{g\downarrow}), \quad b_{fg}^{\dagger} = (b_{fg})^{\dagger}$$

обменное взаимодействие в (6.14) можно записать в виде, аналогичном (6.21):

$$\begin{aligned} & 2 \sum_{fg} J_{fg} (\vec{S}_f \vec{S}_g - \frac{1}{4} N_f n_g) + \sum_{f, g, g'} J_{fgg'} d_{f\sigma}^{\dagger} d_{f\bar{\sigma}}^{\dagger} p_{g\bar{\sigma}}^{\dagger} p_{g'\sigma} = \\ & = - \sum_{fgg'} J_{fgg'} b_{fg}^{\dagger} b_{fg'} \end{aligned} \quad (6.36)$$

Рассматривая далее это взаимодействие в приближении среднего поля

$$b_{fg}^{\dagger} b_{fg'} \rightarrow \langle b_{fg}^{\dagger} \rangle b_{fg'} + b_{fg}^{\dagger} \langle b_{fg'} \rangle,$$

удаётся получить замкнутую систему уравнений типа БКШ для аномальных средних, определяющих щель в спектре

$$\Delta = \sum_{g\alpha} t(f, g\alpha) \langle b_{fg} \rangle. \quad (6.37)$$

При определении спектра квазичастиц в двухзонной модели (6.14) приходится также использовать для операторов Хаббарда приближение типа (6.19), полагая

$$t(f, g\alpha) \chi_f^{\sigma\sigma} p_{g\sigma} \rightarrow \tilde{t}(f, g\alpha) d_{f\sigma}^{\dagger} p_{g\sigma}, \quad (6.38)$$

где $\tilde{t}(f, g\alpha) = \sqrt{g_t} t(f, g\alpha)$. Как и в однозонной модели, это приближение приводит к сужению зоны, $\tilde{t} \rightarrow 0$, при $n_d \rightarrow 1$. На основе этих приближений среднего поля в /238/ было проведено вычисление температуры T_c , ниже которой возникают ненулевые решения для параметра Δ (6.37). По аналогии с решением для t-J модели эта температура сопоставлялась температуре сверхпроводящего перехода, обусловленного обменным взаимодействием (6.36) в двухзонной модели.

Следует, однако, отметить, что появление локальных пар в реальном пространстве, $\Delta \neq 0$ в (6.37), еще не означает появления сверхпроводимости. Для последней необходима когерентность фаз аномальных средних на расстояниях порядка длины когерентности $\xi \gg a_0$ - размера пары /247/. В отсутствие такой когерентности, как и в однозонной модели /240/, мы приходим к системе локализованных на узлах решетки пар, не обладающей сверхпроводимостью.

Помимо проблемы, связанной с возможной локализацией пар, возникает, как и в однозонной модели, проблема симметрии аномальной корреля-

ционной функции в (6.37). Для решения ее в работе /248/ была рассмотрена система уравнений для матричной функции Грина (6.23), построенной на операторах для двухзонной модели (6.14). Используя метод уравнений движений для операторов Намбу и учитывая аналогично (6.25) только вклады, обусловленные линейными по этим операторам членами, удается получить замкнутую систему уравнений для матричной функции Грина. На основе этого решения можно определить и все корреляционные функции, включая аномальные функции следующего вида:

$$\langle \chi_{\vec{q}}^{\sigma_0} \chi_{-\vec{q}}^{\bar{\sigma}_0} \rangle, \quad \langle \Phi_{\vec{q}\sigma}^+ \Phi_{-\vec{q}\sigma}^+ \rangle, \quad \langle \chi_{\vec{q}}^{\sigma_0} \Phi_{-\vec{q}\sigma}^+ \rangle, \quad (6.39)$$

где $\chi_{\vec{q}}^{\sigma_0}$ и $\Phi_{\vec{q}\sigma}^+$ — фурье-компоненты операторов Хаббарда $\chi_f^{\sigma_0}$ и функций $\Phi_{f\sigma}^+$ (6.7), описывающих состояние Ванье на узлах кислорода. Все аномальные корреляционные функции (6.39) оказываются пропорциональны параметру Δ (6.37). Учитывая теперь строгое условие отсутствия двухчастичных состояний в нижней хаббардовской d -зоне, как и для однозонной модели, получаем уравнение (6.33):

$$\langle \chi_f^{\sigma_0} \chi_f^{\bar{\sigma}_0} \rangle = \frac{1}{N} \sum_{\vec{q}} \langle \chi_{\vec{q}}^{\sigma_0} \chi_{-\vec{q}}^{\bar{\sigma}_0} \rangle = 0. \quad (6.40)$$

Однако в отличие от однозонной модели, где параметр $\Delta_{\vec{q}}$ зависит, согласно (6.32), от волнового вектора \vec{q} за счет обменного взаимодействия $J \gamma(\vec{k}+\vec{q})$, в p - d модели Δ (6.37) является постоянной, не зависящей от \vec{q} (как и в (6.32) при $J=0$). Поскольку аномальное среднее в (6.40) пропорционально Δ , а сумма по \vec{q} не обращается в нуль, то приходится считать $\Delta \equiv 0$, чтобы удовлетворить строгому условию (6.40). Условие (6.40) не рассматривалось в работе /238/, поскольку там использовалось приближение (6.38), нарушающее статистику хаббардовских частиц.

Таким образом, последовательный учет ограничений на фазовый объем для d -состояний в пределе сильных корреляций исключает появление аномального среднего (6.37) и аномальных спариваний (6.39) за счет спиновых корреляций (6.36) в двухзонной модели (6.14). Не исключено, однако, что спиновые флуктуации более высокого, чем второго порядка по t_{pd} в (6.14), могут дать ненулевое спаривание для функций (6.39). В частности, косвенное обменное взаимодействие для спинов на узлах меди (6.3) (четвертого порядка по t_{pd} , не учтенное в модели (6.14) может привести аналогично модели (6.5), (6.16) к d -волновому спариванию с параметром $\Delta_{\vec{q}}$. Возможен также и ряд других механизмов спаривания за счет спиновых взаимодей-

ствий высшего порядка по t_{pd} в p - d модели, обусловленных сильной корреляцией частиц (см., например, /249/).

6.3. Влияние антиферромагнитных флуктуаций на сверхпроводимость

Как обсуждалось в § 2, все медно-оксидные сверхпроводники в диэлектрической фазе обладают антиферромагнитным (АФ) порядком за счет упорядочения спинов на узлах медной подрешетки. При переходе в металлическое состояние дальний АФ порядок разрушается, хотя АФ корреляции сохраняются на достаточно больших расстояниях (см. § 2.1 и, например, обзор /220/). В предыдущем разделе мы рассмотрели возможные следствия эффективного взаимодействия через спиновые степени свободы для частиц с сильной корреляцией. По существу, при этом рассматривалась лишь статическая часть спиновых корреляций, которая возникает при исключении виртуальных состояний в методе канонического преобразования.

Другой метод учета спиновых корреляций основан на изучении зависящих от времени спиновых флуктуаций, которые подобно фононам могут привести к спариванию частиц. В простейшем приближении учитывается обмен одним антиферромагнетом, который приводит к эффективному взаимодействию вида /250/:

$$U_{AFM}(\vec{k}, \vec{k}') = U + \frac{U^3 \chi_0^2(\vec{k}' - \vec{k})}{1 - U^2 \chi_0^2(\vec{k}' - \vec{k})} + \frac{U^2 \chi_0(\vec{k}' - \vec{k})}{1 - U \chi_0(\vec{k}' - \vec{k})}, \quad (6.41)$$

где $\chi_0(\vec{k}, \omega)$ — восприимчивость системы невзаимодействующих фермионов. В этом подходе предполагается, что кулоновское взаимодействие $U \ll W$ — ширины зоны для квазичастиц, и поэтому может быть использована обычная картина ферми-жидкости. Как показывают расчеты (см. /251/ и, например, /220/), эффективное взаимодействие (6.41) приводит к отталкиванию квазичастиц вблизи поверхности ферми, но возможно d -волновое спаривание с достаточно низкой температурой T_c .

В работе /221/ были рассмотрены более сложные процессы взаимодействия квазичастиц со спиновыми АФ флуктуациями, определяемые диаграммами четвертого порядка по U . В основе предложенного механизма притяжения, получившего название модели спиновых мешков /252/, лежит предположение о локальном понижении энергии системы, близкой к АФ неустойчивости, в области сближения двух дырок.

В первоначальном варианте модели /252/ рассматривалось АФ состояние, образованное волной спиновой плотности со щелью в спектре Δ_{SDW} . Квазичастицы, электроны или дырки, приводят к разрушению АФ порядка

и локальному уменьшению щели Δ_{SDW} на расстояниях порядка $\xi_s = \hbar v_F / \Delta_{SDW}$ - длины когерентности для АФ состояния. Поэтому сближение двух квазичастиц на расстояние меньше ξ_s приводит к выигрышу энергии, что можно рассматривать как их эффективное притяжение. Расчеты, выполненные в ^{/252/}, указывают на возможность притяжения двух дырок с противоположными спинами в области малых импульсов передачи и образования сверхпроводящего состояния S - волнового типа.

В работе ^{/221/} было рассмотрено парамагнитное состояние, которое возникает в области больших концентраций дырок в плоскости CuO_2 , разрушающих АФ дальний порядок. Однако взаимодействие фермиевских квазичастиц (дырок) с сильно развитыми АФ флуктуациями приводит к образованию псевдощели в спектре квазичастиц. Дополнительный обмен АФ флуктуациями для двух квазичастиц, уже "одетых" шубой АФ флуктуаций - "спиновых мешков", приводит к их эффективному притяжению в области малых передач импульса, которое описывается потенциалом взаимодействия ^{/221/}:

$$V_{SB}(\vec{k}, \vec{k}' | \omega, \omega') = \frac{i}{N} \sum_{\vec{q}} \left\{ \frac{dV}{2\pi} G_0(\omega - \nu, \vec{k} - \vec{q}) G_0(-\omega' - \nu, -\vec{k}' - \vec{q}) \cdot U^2 \chi_0(\vec{q}, \omega) U^2 \chi_0(\vec{q} + \vec{k}' - \vec{k}, \nu + \omega' - \omega) \right\}, \quad (6.42)$$

где $G_0(\vec{q}, \omega) = [\omega - \varepsilon(\vec{k}) + i\delta\omega]^{-1}$ - функция Грина свободной квазичастицы со спектром $\varepsilon(\vec{k})$, $\delta \rightarrow 0^+$. Как показали модельные расчеты в ^{/221/}, этот потенциал дает притяжение в области малых энергий обмена $\omega \sim \omega' < \nu_0$ - характерной энергии спиновых флуктуаций, и малых импульсов передач $q = |\vec{k} - \vec{k}'| \rightarrow 0$. Учитывая также потенциал отталкивания $V_{AFM}(\vec{k}, \vec{k}')$ (6.41), максимальный вклад которого приходится на область больших импульсов рассеяния $|\vec{k} - \vec{k}'| \approx Q = (\pi/a, \pi/a)$, авторы ^{/221/} получают эффективный потенциал $V_{eff} = V_{SB} + V_{AFM}$, который обнаруживает притяжение в области малых импульсов передачи $q = |\vec{k} - \vec{k}'|$ и отталкивание - в области больших q . Последнее, однако, не дает большого вклада для d - волнового спаривания, поскольку в точках $|\vec{k} - \vec{k}'| \approx Q$ щель $\Delta_d(\vec{q})$ обращается в нуль. При этом, если в этих областях поверхности Ферми имеется псевдощель, обусловленная АФ флуктуациями, где плотность состояний квазичастиц мала, то обращение сверхпроводящей щели $\Delta_d(\vec{q})$ в ноль в этих областях уже не будет оказывать заметного влияния на термодинамические характеристики такого сверхпроводника - его поведение будет трудно отличить от обычных сверхпроводников с S - спариванием.

Таким образом, хотя обычные одномагнитные процессы обмена для фермиевских квазичастиц не приводят к высоким T_c в оксидно-медных сверхпроводниках, более сложные процессы взаимодействия "одетых"

квазичастиц - спиновых мешков согласно ^{/221/} позволяют конструировать модели, где спаривание квазичастиц обусловлено антиферромагнитными флуктуациями. Окончательный вывод о возможности "магнитного" механизма притяжения может быть получен лишь после весьма сложных расчетов физических параметров ВСП и сопоставления их с экспериментами. Имеющиеся же сейчас эксперименты по измерению интенсивности АФ флуктуаций в зависимости от состава показывают "антикорреляцию" сверхпроводящих и АФ свойств ВСП (см., например, ^{/253/}).

6.4. Электрон-фононный механизм сверхпроводимости

Прямые указания на определенную роль фононов в механизме спаривания в оксидных металлах дает наблюдение изотопического эффекта - зависимости температуры перехода T_c от массы M ионов решетки: $T_c \sim M^{-\alpha}$. При чисто фононном механизме притяжения в монокристаллической решетке α достигает максимального значения: $\alpha = 0,5$. Тщательные эксперименты по исследованию изотопического эффекта на кислороде при замене ^{16}O на ^{18}O обнаружили вполне заметную зависимость T_c от массы изотопа (см. ^{/254/}). Максимальные значения α достигаются в сверхпроводниках без меди: $\alpha \approx 0,5$ для $BaPb_{1-x}Bi_xO_3$ ($T_c \lesssim 13K$), $\alpha \approx 0,4$ для $K_xBa_{1-x}BiO_3$ ($T_c = 29,4K$ при $x \approx 0,375$), где фононный механизм, по-видимому, играет основную роль (см., например, ^{/255/}). В медно-оксидных сверхпроводниках происходит падение α по мере роста T_c : $\alpha = 0,2 \div 0,3$ при $T_c \approx 40K$ в $LSCO$ и $\alpha \approx 0,05$ при $T_c \approx 95K$ в $YBCO$. В связи с этим обычно предполагается, что фононный механизм по мере роста T_c играет все меньшую роль за счет постепенного включения механизма нефононного типа в медно-оксидных соединениях. Теоретические расчеты в рамках стандартной электрон-фононной модели сверхпроводимости подтверждают этот вывод ^{/206/}.

В то же время, как обсуждалось в § 5, в динамике решетки оксидных сверхпроводников наблюдается ряд аномалий, обусловленных ионным характером связи атомов в решетке и структурной неустойчивостью их перовскитоподобной структуры. Отметим здесь прежде всего структурный переход в La_2CuO_4 и связанные с ним сильно ангармонические колебания ионов кислорода (см. рис. 57, 61), аномальное поведение высокочастотной моды дыхательного типа при расщеплении её на две компоненты в La_2CuO_4 (см. рис. 58), сильную связь B_{1g} моды при колебаниях ионов O_2 и O_3 в плоскости CuO_2 в $YBCO$ - соединении (рис. 60), значительную перенормировку фононных частот в $YBCO$ при постепенном удалении кислорода (см. рис. 59), ряд акустических аномалий при сверхпроводящем переходе. Отметим также недавнюю работу ^{/256/} по наблюдению зависящего от концентрации x изотопического

эффекта по кислороду в $Lq_{2-x}Sr_xCuO_4$. При малых концентрациях $x \approx 0,12$ параметр $\alpha \approx 0,5$ для $T_c \lesssim 30$, а при повышении x и росте T_c величина α уменьшается до обычно наблюдаемых значений $\alpha \approx 0,1$. Такое аномальное поведение α коррелирует с резким падением T_c до нуля в соединении $Lq_{2-x}Ba_xCuO_4$ при $x \approx 0,12$, когда в кристалле возникает новая тетрагональная фаза (пр.гр. $P4_2/nct$) при температурах $T < T_{d2} = 50 \div 60K$ /257/.

Эти экспериментальные данные указывают на существенную роль колебаний ионов кислорода в образовании сверхпроводящего состояния для носителей заряда в плоскости CuO_2 . К этому же выводу приводят и теоретические оценки констант электрон-фононной связи, обусловленной модуляцией кристаллического поля на узлах кислорода /209,258/. Согласно /258/, перенос заряда медь - кислород из-за сильных кулоновских корреляций на узлах меди подавлен, и сильное электрон-фононное взаимодействие может возникнуть только для узлов кислорода при переносе заряда между их соседними позициями. Это же сильное электрон-фононное взаимодействие согласно /258/ обуславливает и неустойчивость решетки $Lq_{2-x}M_xCuO_4$ (см. § 2.1). Как было впервые предложено в /259/, структурная неустойчивость оксидных сверхпроводников может приводить к значительному повышению T_c за счет сильно ангармонических колебаний ионов кислорода. Этот механизм повышения T_c за счет структурной неустойчивости, рассмотренный еще в работе /260/, мы обсудим ниже (см. также обзор /218/ и, например, /195,261-263/).

При теоретическом описании высокотемпературных сверхпроводников на основе электрон-фононной модели приходится рассматривать случай сильной связи, когда температура перехода $T_c \gtrsim \bar{\omega}$ - характерных частот колебаний решетки. Решение уравнений Элиашберга в этом случае представляет определенную проблему, а поведение термодинамических величин (отношения $2\Delta/kT_c$, скачка теплоемкости $\Delta C/T_c$, критического поля $H_{c1}(T)$, глубины проникновения $\lambda(T)$ и т.д.) может существенно отличаться от универсальной зависимости в случае слабой связи в теории БКШ (см. § 3). Исследованию этой проблемы и сравнению теоретических предсказаний о неуниверсальном поведении термодинамических величин с экспериментом посвящено большое число работ. Однако ввиду недостаточной точности имеющихся экспериментов пока что не удалось получить однозначного подтверждения такого неуниверсального поведения, и поэтому на обсуждении этой проблемы мы не будем останавливаться (см., например, /70,85-88/).

Рассмотрим далее основные соотношения, определяющие температуру сверхпроводящего перехода T_c в моделях с электрон-фонон-

ной связью. Обычно для оценки T_c пользуются соотношением (см., например, /264/)

$$T_c = \bar{\omega} f(\lambda, \mu^*), \quad (6.43)$$

где $\bar{\omega}$ - усредненная частота фононов, μ^* - кулоновский псевдопотенциал (для грубых оценок $\mu^* = 0,1 \div 0,2$). Эффективная константа притяжения электронов

$$\lambda = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{\omega} \alpha^2(\omega) F(\omega) \quad (6.44)$$

определяется функцией Элиашберга $\alpha^2(\omega) F(\omega)$. Она может быть записана в виде (5.3), который следует из более общей формулы:

$$\alpha^2(\omega) F(\omega) = \frac{1}{N(0)} \int \frac{d^2p}{v_p} \int \frac{d^2p'}{v_{p'}} |V(\vec{p}-\vec{p}')|^2 \frac{1}{\pi} \text{Im} \chi(\vec{p}-\vec{p}'; \omega), \quad (6.45)$$

записанной в виде двукратного интеграла по поверхности Ферми ($v_p = |\partial \mathcal{E}(\vec{p}) / \partial p|_F$ от квадрата матричного элемента $V(\vec{p}-\vec{p}')$ электрон-фононного взаимодействия и динамической восприимчивости решетки $\chi(\vec{q}, \omega)$, определяющей её фононный спектр. Интегрирование по частоте в (6.44) и независимые усреднения по поверхности Ферми матричного элемента и динамической восприимчивости по зоне Бриллюэна позволяет записать оценку для константы связи в виде:

$$\lambda = \frac{1}{N(0)} \int \frac{d^2p}{v_p} \int \frac{d^2p'}{v_{p'}} |V(\vec{p}-\vec{p}')|^2 \text{Re} \chi(\vec{p}-\vec{p}'; \omega=0) \approx \approx N(0) \langle V^2 \rangle \chi_{ph}, \quad (6.46)$$

где

$$\langle V^2 \rangle = \frac{1}{N^2(0)} \int \frac{d^2p}{v_p} \int \frac{d^2p'}{v_{p'}} |V(\vec{p}-\vec{p}')|^2,$$

$$\chi_{ph} = \frac{1}{N} \sum_{\vec{q}} \chi(\vec{q}, \omega=0) \approx \frac{1}{N} \sum_{\vec{q}} \frac{1}{M \omega_{\vec{q}}^2} \equiv \frac{1}{M \bar{\omega}^2}.$$

Последнее соотношение записано для монокристаллической решетки со спектром частот $\omega_{\vec{q}}$ (более общее представление см. в /264/).

Вид функции $f(\lambda, \mu^*)$ в (6.1) определяется величиной константы λ : в случае слабой или промежуточной связи ($\lambda \lesssim 1$) она обычно выбирается в экспоненциальном виде:

$$f(\lambda, \mu^*) \approx \exp\left(-\frac{1+\lambda}{\lambda-\mu^*}\right), \quad (6.47a)$$

а в пределе сильной связи ($\lambda \gg 1$) — в виде

$$f(\lambda, \mu^*) \approx 0,18 \sqrt{\lambda}. \quad (6.47b)$$

Отметим, что приведенные формулы могут быть обоснованы лишь в случае обычных металлов с достаточно изотропным электронным и фононным спектрами и малой величиной параметра $\bar{\omega}/M_F$, M_F — энергия Ферми. Оксидные металлы не удовлетворяют этим требованиям, и поэтому приведенные формулы могут служить лишь для качественной оценки T_c .

Используя приведенные формулы, нетрудно оценить возможную величину T_c в оксидных соединениях. Полагая $N(0) \approx 1$ (сост./эВ) (см. § 4.2), $\langle V^2 \rangle = 5 \div 9$ (эВ/Å)² (см. 4.4) и выбирая характерные для колебаний кислорода частоты: $\bar{\omega} = 50$ мэВ, $f = M\bar{\omega}^2 \approx 10$ (эВ/Å²), получаем согласно (6.43), (6.46), (6.47a) $\lambda \approx 0,9$ и $T_c \approx 40$ К для $\mu^* = 0,2$. Увеличение средней частоты $\bar{\omega}$ приводит к быстрому падению λ ($\sim 1/\bar{\omega}^2$) и T_c . Существенного же повышения T_c можно достичь, если при том же значении параметра

$\eta = N(0)\langle V^2 \rangle \approx 9$ (эВ/Å²) предположить значительное смягчение частот колебаний до $\bar{\omega} \approx 10$ мэВ, $f = M\bar{\omega}^2 \approx 0,4$ (эВ/Å²). В этом случае приходим к сильной связи: $\lambda \approx 20$ и $T_c \approx 90$ К согласно (6.47b). Однако при столь сильной электрон-фононной связи, как правило, решетка становится неустойчивой (см. ниже). Рассмотрим в связи с этим ангармоническую модель динамики решетки (§ 5.3).

В случае электрон-фононного взаимодействия (5.15), записанного в псевдоспиновом представлении для сильно ангармонических колебаний ионов кислорода в потенциальной яме с двумя минимумами, для оценки константы связи λ можем воспользоваться той же формулой (6.46), вводя статическую восприимчивость

$$\chi_s = \frac{(2d)^2}{N} \sum_q \frac{\Omega \langle S^2 \rangle}{\Omega_q^2} \approx \frac{(2d)^2}{\omega_s} \quad (6.48)$$

для двухуровневой модели, рассмотренной в § 5.3. Здесь Ω_q — спектр псевдоспиновых возбуждений и $d = \langle \Psi_0 | R | \Psi_1 \rangle$ — матричный элемент для перехода между двумя низшими уровнями. Величину его можно оценить по расстоянию между двумя минимумами потенциала: $2d = 0,2 \div 0,3$ Å (см. рис. 6I). Полагая для средней по спектру частоты $\omega_s = 10$ мэВ,

получим $\chi_s = 4 \div 9$ (Å эВ), что дает при той же величине $N(0) \approx 1$ (сост./эВ) и весьма слабом взаимодействии $\langle V^2 \rangle \approx (V_c/a)^2 \approx 1(\div 8/\text{Å})^2$ сильную связь: $\lambda = 4 \div 9$. При этом согласно (6.47b) получаем $T_c = 40 \div 60$ К.

Таким образом, значительное смягчение частот колебаний при наличии потенциала с двумя минимумами приводит к сильной связи даже при умеренном электрон-фононном взаимодействии. Отметим при этом, что появление неустойчивости решетки и потенциалов с двумя минимумами для определенных мод колебаний кислорода обусловлено ионным характером связи в решетке оксидных металлов (см. § 5.2). При повышении числа носителей, когда длина экранирования становится меньше межатомных расстояний и происходит полное экранирование кристаллического поля, этот механизм электрон-фононного взаимодействия должен выключаться, чем можно было бы объяснить и падение T_c с ростом числа носителей во всех ВТСП. Отметим также, что в рамках ангармонической модели^{/259/} удается объяснить и малый изотопический эффект по кислороду (см. ^{/265/}).

В заключение этого раздела кратко обсудим другие возможные механизмы повышения T_c в рамках электрон-фононной модели, отмеченные в начале этого раздела. Прежде всего, значительного повышения T_c можно достичь за счет более высокой плотности электронных состояний $N(0)$ в (6.46). Хотя зонные расчеты, рассмотренные в § 4.2, не приводят к высоким средним значениям $N(0)$, учет квазидвумерного характера зонного спектра и особенностей Ван-Хова при более последовательном выводе самой формулы для T_c приводит к повышению T_c . Обычно в формуле БКШ, определяющей температуру перехода T_c :

$$\frac{1}{V} = \int_{-\bar{\omega}}^{\bar{\omega}} N(\epsilon) \frac{d\epsilon}{2\epsilon} \operatorname{th} \frac{\epsilon}{2T_c}, \quad (6.49)$$

предполагают, что плотность электронных состояний $N(\epsilon)$ не имеет особенностей. Полагая тогда $N(\epsilon) \approx N(0)$, приходят к формуле типа (6.43) с $\lambda = N(0)V$. Для квазидвумерной поверхности Ферми, проходящей через особенность Ван-Хова (см. рис. 4I), $N(\epsilon) \sim \ln(D/\epsilon)$. Проводя интегрирование в (6.49) с учетом этой особенности, приходим к следующей оценке для T_c ^{/219/}:

$$T_c \sim D \exp(-1/\sqrt{\lambda_e}), \quad (6.50)$$

где D — характерная ширина двумерной зоны и $\lambda_e \sim V/D$. Полученная оценка справедлива в случае $\ln(\bar{\omega}/D) \ll (1/\sqrt{\lambda_e})$, когда об-

ласть интегрирования в (6.49) определяется логарифмической сингулярностью в плотности состояний, а не областью электрон-фононного притяжения $\bar{\omega}$. Появление в преэкспоненте (6.50) электронной энергии $D \sim 0,3$ эВ приводит к высоким $T_c \sim 100\text{K}$ в случае слабой связи $\lambda_e \lesssim 0,1$ /219/. В последнем случае корневая зависимость от λ_e в (6.50) дает дополнительное повышение по сравнению с (6.47a). В рамках этой теории удается объяснить и малую величину изотопического эффекта ввиду малости $\sqrt{\lambda_e} \ln(\bar{\omega}/D)$. Развита теория, однако, встречается с определенными трудностями при объяснении относительно высоких $T_c \sim 30\text{K}$ в оксидных сверхпроводниках типа $(\text{Ba-K})\text{BiO}_3$, электронный спектр которых носит трехмерный характер. Большую проблему представляет также и последовательный учет сильных кулоновских корреляций на узлах меди, который существенно меняет зонную картину в медно-оксидных сверхпроводниках и может привести к подавлению особенности Ван-Хова (см. § 4.2).

Отметим в связи с этим работу /266/, где в рамках метода функционала локальной плотности с дополнительным учетом кулоновских корреляций для дырочных состояний удалось получить в качестве основного диэлектрическое антиферромагнитное состояние для La_2CuO_4 . При этом вблизи диэлектрической щели возникает резкое увеличение плотности состояний, что согласно модели Капаева Ю.В. (см. /264, 267/), как и в описанном выше случае, приводит к резкому увеличению T_c .

Значительное повышение T_c можно ожидать в рамках электрон-фононной модели в случае образования поляронов малого радиуса и биполярной сверхпроводимости (см. /227/). В случае промежуточной электрон-фононной связи, $\lambda \gtrsim 1$, возможно образование полярона малого радиуса, которое приводит к сильному сужению зоны

$$W = D \exp(-g^2) \ll D, \quad (6.51)$$

где g - константа электрон-фононной связи при $\lambda = g^2 \bar{\omega}/D$. Резкое сужение зоны нарушает адиабатическое приближение в теории Мигдала ($W \lesssim \bar{\omega}$ вместо $D \gg \bar{\omega}$), что приводит к качественно другой картине образования сверхпроводящего состояния. Поляронная сверхпроводимость согласно /227/ возникает при $\lambda \gtrsim 1$, температура перехода для которой

$$T_c \sim W \exp(-1/\lambda_p) \quad (6.52)$$

может оказаться значительно выше (6.43) за счет высокой плотности

состояний в поляронной зоне: $\lambda_p \sim g^2 \bar{\omega}/W \sim \lambda \exp(g^2) \gg \lambda$. При этом, как и в (6.50), область интегрирования по энергии в уравнении (6.49) определяется электронной энергией W - шириной поляронной зоны (6.51), а не фононной энергией $\bar{\omega}$. Максимальное значение (6.52) оценивается в /227/ величиной $T_c \sim 0,5 \bar{\omega} \approx 500\text{K}$ при взаимодействии с высокочастотной кислородной модой колебаний.

В области сильной электрон-фононной связи, $\lambda = g \omega^2/D \gg 1$, возможно образование биполяронов и переход к биполярной сверхпроводимости, определяемой бозе-конденсацией биполяронов при температуре

$$T_B \sim \frac{n^{2/3}}{m^*}, \quad \frac{m^*}{m} \sim \exp(g^2), \quad (6.53)$$

где $n \ll 1$ - трехмерная плотность биполяронов, составных бозе-частиц. При этом свойства биполярной сверхпроводимости, определяемой локальными парами с малой корреляционной длиной $\xi \ll n^{-1/3}$, существенно отличаются от свойств сверхпроводников типа БКШ, в которых куперовские, возникающие ниже T_c пары имеют большую корреляционную длину $\xi \gg n^{-1/3}$. В работах /268/ обсуждаются общие свойства и экспериментальные следствия для сверхпроводников при образовании пар в реальном пространстве с малой длиной когерентности. Для этого использована совершенно общая модель типа Хаббарда (6.1) с притяжением, которое определяется либо $U < 0$ - одноузельное притяжение, либо $V_{ij} < 0$ (при $U > 0$) - межузельное притяжение. Причиной появления "отрицательного U " может быть как обмен бозонами (фононами, экситонами), так и специфические "химические" механизмы (образование пероксидных пар $(\text{O}^-)_2$ /91/, поляризация ионов /269/). Эта модель позволяет рассмотреть как область слабой связи $|U| \ll D = 2t$ (где температура перехода растет с увеличением связи $\lambda = |U|/D$, как и в модели БКШ; $T_c \sim D \exp(-1/\lambda)$), так и область сильной связи $|U| \gg t$, где происходит бозе-конденсация локальных пар и $T_c \sim t^2/|U|$ падает с ростом $|U|$. Наиболее важные предсказания теории в области сильной связи - увеличение эффективной массы носителей: $m^*/m \sim \exp(g^2) \sim 30$ /227/ и существование локальных пар выше $T_c = T_B$. Определенный интерес представляет и более сложная модель двух типов носителей - зонных электронов и локальных пар: бозе-конденсация последних приводит к образованию куперовских пар в системе зонных электронов (см. /226, 268/). Учет дальнегодействующего кулоновского взаимодействия, характерного для ионных кристаллов, приводит к увеличению радиуса поляронов, что увеличивает их подвижность и облегчает переход в сверхпроводящее состояние /270/. Роль магнитных корреляций при образовании поляронов рассмотрена в обзоре /271/.

Подводя итоги обсуждения электрон-фононного механизма сверхпроводимости в ВТСП, можно сказать, что этот механизм безусловно играет определенную роль в оксидных сверхпроводниках, возможно, являясь основным в трехмерных соединениях $(K-Ba)BiO_3$. Однако окончательная оценка его роли может быть сделана лишь после весьма трудоёмких расчетов всех свойств этих соединений при последовательном учете особенностей их электронного и фононного спектров.

6.5. Экситонные механизмы сверхпроводимости

Как следует из общей формулы для температуры перехода (6.42), значительное повышение T_c в случае слабой связи (6.47а) в рамках теории БКШ можно получить, если энергия бозонов, обеспечивающих притяжение электронов, будет значительно выше характерных фононных частот $\bar{\omega}$. Поэтому, если в системе электронов проводимости возможен обмен высокоэнергетическими возбуждениями электронного типа — экситонами, то можно ожидать высоких температур T_c . В оксидных сверхпроводниках ввиду сложного зонного спектра и его квазидвумерного характера появление таких экситонов весьма вероятно, что привело ряд авторов к изучению экситонного механизма ВТСП (см., например, /222-225/). Общие проблемы экситонного механизма обсуждаются в книге /264/.

Всякий экситонный механизм по существу связан с особенностью диэлектрической проницаемости электронной системы, в связи с чем полезно рассмотреть общий подход к этой модели, основанный на диэлектрическом формализме (см. /264/). Обсудим его, следуя /225/.

Эффективное взаимодействие двух электронов в электрон-ионной системе описывается формулой

$$V_{eff}(\vec{q}, \omega) = \frac{v(\vec{q})}{\epsilon(\vec{q}, \omega)}, \quad (6.54)$$

где $v(\vec{q})$ — кулоновское взаимодействие, а полная диэлектрическая проницаемость системы $\epsilon(\vec{q}, \omega)$ определяется суммой поляризуемостей ионной α_{ion} и электронной α_{el} подсистем:

$$\epsilon(\vec{q}, \omega) = \epsilon_\infty + \alpha_{ion}(\vec{q}, \omega) + \alpha_{el}(\vec{q}, \omega). \quad (6.55)$$

Высокочастотный предел ϵ_∞ определяется вкладом внутренних оболочек ионного остова. Спектральная плотность для продольных флуктуаций заряда в решетке определяется соотношением:

$$\rho(\vec{q}, \omega) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} \frac{\epsilon_\infty}{\epsilon(\vec{q}, \omega + i\delta)}, \quad (6.56)$$

что позволяет рассмотреть определенные модели экситонов, связанных с коллективными возбуждениями — колебаниями плотности заряда. В частности, в работе /222/ была предложена модель коллективных возбуждений при переносе заряда между ионами меди и кислорода. Модель квадрупольных $d-d$ возбуждений при переносе заряда между орбиталями $3d(x^2-y^2)$ и $3d(3z^2-r^2)$ на узлах меди рассматривалась в работах /223/. Существование низколежащих плазменных возбуждений в сильно анизотропной системе также может быть причиной экситонного механизма на плазмонах /224/. Возможно, что плазменный механизм, проявляющийся в особенностях электронной поляризуемости в (6.55), усиливает электрон-фононное притяжение, определяемое ионной поляризуемостью (см. /224, 225/). Рассмотрим последнюю возможность более подробно.

Для определенности рассмотрим простую модель ионной решетки, определяемую частотами продольных, $\omega_{LO}(\vec{q})$, и поперечных, $\omega_{TO}(\vec{q})$, оптических фононов. Диэлектрическая проницаемость в такой модели описывается соотношением:

$$\epsilon_{ion}(\vec{q}, \omega) = \epsilon_\infty \frac{\omega_{LO}^2(\vec{q}) - \omega^2}{\omega_{TO}^2(\vec{q}) - \omega^2}. \quad (6.57)$$

Диэлектрическая проницаемость электронной подсистемы в общем виде определяется формулой:

$$\frac{\epsilon_{el}(\vec{q}, \omega)}{\epsilon_\infty} = \epsilon_1(\vec{q}, \omega) + i\epsilon_2(\vec{q}, \omega), \quad (6.58)$$

где ϵ_1 и ϵ_2 — действительная и мнимая её часть. В обычных металлах $\epsilon_1(\vec{q}, \omega)$ в области фононных частот $\epsilon_1(\vec{q}, \omega) \approx \epsilon_1(\vec{q}, 0) \gg \epsilon_\infty$ для не слишком малых q . В оксидных металлах как отмечается в /225/, статическая восприимчивость имеет аномально большое значение

$$\chi(\vec{q}, 0) = 1 - \frac{1}{\epsilon_{el}(\vec{q}, 0)} \gg 1.$$

Это условие может выполняться лишь в случае $\epsilon_{el}(\vec{q}, 0) < 0$ при $|\epsilon_{el}(\vec{q}, 0)| \ll 1$, что означает "антиэкранирование" внешнего поля электронной системой. В этих условиях ионная решетка близ-

ка к неустойчивости, поскольку происходит смягчение частот ее колебаний. Действительно, вводя параметр

$$\eta = -\frac{1}{\varepsilon_d(\vec{q}, 0)} = \chi(\vec{q}, 0) - 1 > 1, \quad (6.59)$$

запишем спектральную плотность для продольных флуктуаций заряда (6.56) с учетом (6.57)-(6.59) в виде:

$$\rho(\vec{q}, \omega) = \eta^2 \frac{\omega_{Lo}^2(\vec{q}) - \omega_{To}^2(\vec{q})}{2\pi \tilde{\omega}(\vec{q})} \frac{\Gamma(\vec{q})}{[\omega - \tilde{\omega}(\vec{q})]^2 + \Gamma^2(\vec{q})}, \quad (6.60)$$

где

$$\Gamma(\vec{q}) = \eta^2 \varepsilon_2(\vec{q}, \omega = \tilde{\omega}(\vec{q})) \frac{\omega_{Lo}^2(\vec{q}) - \omega_{To}^2(\vec{q})}{2 \tilde{\omega}(\vec{q})}.$$

Частота связанных электрон-ионных продольных колебаний заряда определяется соотношением:

$$\tilde{\omega}^2(\vec{q}) = \omega_{To}^2(\vec{q}) - \eta [\omega_{Lo}^2(\vec{q}) - \omega_{To}^2(\vec{q})]. \quad (6.61)$$

При достаточно больших значениях η (6.59) происходит значительное смягчение частоты (6.61) и сильный рост интенсивности этих флуктуаций заряда (6.60). (В обычных металлах $\eta < 0$ и $\tilde{\omega}(\vec{q}) \approx \omega_{To}(\vec{q})$).

Учитывая полученные соотношения для эффективного взаимодействия электронов (6.54), можем написать соотношение:

$$V_{eff}(\vec{q}, \omega) = \frac{v(q)}{\varepsilon_\infty} \left\{ 1 - 2 \int_0^\infty \frac{z dz}{z^2 - (\omega + i\delta)^2} \rho(\vec{q}, z) \right\}. \quad (6.62)$$

Эффективная константа связи оценивается величиной

$$\zeta(\vec{q}) = 2 \int_0^\infty \frac{dz}{z} \rho(\vec{q}, z). \quad (6.63)$$

Сравнивая полную константу связи (6.63) с константой связи, обусловленной только вкладом ионных колебаний $\rho_{ion}(\vec{q}, z)$, можно считать фактор усиления константы электрон-фононного притяжения:

$$A(q) = \frac{\zeta(q)}{\zeta_{ion}(q)}.$$

Как показывают расчеты, приведенные в [225], $A(q) \gg 1$ при $\eta = 1 \div 2$, что приводит к значительному увеличению константы λ и росту T_c . При этом изотопический эффект, ввиду большого вклада электронной подсистемы во взаимодействие (6.62), подавляется.

Рассмотренный выше механизм усиления электрон-фононного притяжения за счет взаимодействия с электронной подсистемой носит весьма общий характер. Условие "антиэкранирования" (6.59) может быть выполнено как в моделях, учитывающих перенос заряда между медной и кислородной зонами [222], так и в плазменных моделях [224]. Экспериментально появление отрицательной диэлектрической проницаемости (6.59) в системе может наблюдаться по смягчению продольных фононных мод или усилению интенсивности этих мод в измерениях по поглощению электронов. Отметим в связи с этим аномальное поведение продольной оптической моды в La_2CuO_4 (см. рис. 58) при расщеплении её на две компоненты. В целом же ионный характер связи в решетке оксидных сверхпроводников и малая плотность носителей в металлической фазе делают вполне вероятным рассмотренный выше механизм повышения T_c . С ростом числа носителей этот эффект "антиэкранирования" должен подавляться, что может объяснить падение T_c во всех оксидных сверхпроводниках при больших концентрациях носителей.

Заключение

В настоящих лекциях автор представил лишь малую часть огромного экспериментального материала, накопленного за три года интенсивных исследований новых оксидных сверхпроводников, получивших название высокотемпературных. В основном обсуждаются свойства лишь наиболее изученных из них, из класса соединений $La_{2-x}M_xCuO_4$ и $RBa_2Cu_3O_{7-y}$. Лишь кратко упоминаются соединения без меди с кубической решеткой $(K-Ba)BiO_3$ и совсем не обсуждаются недавно открытые ВТСП с электронной проводимостью типа $Nd_{2-x}Ce_xCuO_4$ [272]. Информацию об этих сверхпроводниках читатель может найти в трудах конференций [9, 10]. Во всем мире продолжается активный поиск новых ВТСП, и вполне вероятно, что скоро мы станем свидетелями обнаружения соединений с еще более высокими температурами перехода, $T > T_c = 125K$ - пока что самой высокой температурой перехода в $Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_{10}$ (см. § I).

Ввиду ряда необычных свойств и сложного электронного строения ВТСП в области теоретических исследований также наблюдается активный поиск новых нестандартных механизмов сверхпроводимости в оксидных соединениях. В § 6 мы рассмотрели лишь основные модели ВТСП, среди которых предложено и разработано большое число более частных моделей. Пока что трудно выделить какое-либо одно направление в теории ВТСП, в рамках которого можно было бы наиболее полно описать все наблюдаемые свойства оксидных соединений. В связи с этим определенный интерес представляет разработка более универсальных моделей феноменологического характера, в которых на основе простого предположения о виде спектра элементарных возбуждений электронов (дырок) можно было бы объяснить основные экспериментальные данные как в нормальном, так и сверхпроводящем состояниях.

Укажем в связи с этим на работу²⁷³⁾, где для описания спектра коллективных возбуждений, связанных с флуктуацией плотности зарядов и спинов, предложена простая модель в виде:

$$-Im P(\vec{q}, \omega) = N(0) \left\{ \frac{\omega}{T} \Big|_{|\omega| < T} \div \text{sign} \omega \Big|_{T < |\omega|} \right\}. \quad (7.1)$$

Согласно этой модели, в широкой области волновых векторов \vec{q} спектр флуктуаций определяется лишь соотношением их энергии ω и температуры T . Взаимодействие одночастичных электронных возбуждений с флуктуациями со спектром (7.1) приводит к перенормировке квазичастичного спектра, которая описывается массовым оператором вида:

$$\Sigma(\vec{k}, \omega) \sim g^2 N^2(0) \left\{ \omega \ln \frac{\chi}{\omega_c} - i \frac{\pi}{2} \chi \right\}, \quad (7.2)$$

где g — константа связи, $N(0)$ — плотность электронных состояний на поверхности Ферми, $\chi = \max(|\omega|, T)$ и ω_c — максимальная энергия коллективных возбуждений. На основе (7.2) для одночастичной функции Грина, записанной в квазичастичном представлении

$$G(\vec{k}, \omega) = \frac{1}{\omega - \varepsilon_{\vec{k}} - \Sigma(\vec{k}, \omega)} = \frac{z_{\kappa}}{\omega - E_{\vec{k}} + i\Gamma_{\vec{k}}} + G_{incoh}(\omega), \quad (7.3)$$

находим, что вес одночастичных возбуждений

$$z_{\kappa} = \left[1 - \frac{\partial Re \Sigma(\vec{k}, \omega)}{\partial \omega} \right]_{\omega=E_{\vec{k}}}^{-1} \sim \left[\ln \left| \frac{\omega_c}{E_{\vec{k}}} \right| \right]^{-1} \quad (7.4)$$

логарифмически стремится к нулю на поверхности Ферми $E_{\vec{k}} = \varepsilon_{\vec{k}} + \Sigma(\vec{k}, E_{\vec{k}}) = 0$, где остается вклад лишь некогерентных возбуждений $G_{incoh}(\omega)$. В обычной ферми-жидкости спектр флуктуаций в области низких частот, $\omega < qv_F$, при $T \ll \mu_F$ имеет вид $-Im P(\vec{q}, \omega) \sim \omega / qv_F$, что дает $Re \Sigma \sim \omega$ и $-Im \Sigma \sim \omega^2$, так что вблизи поверхности Ферми сохраняются хорошо определенные квазичастичные возбуждения. Размытие квазичастичных возбуждений за счет взаимодействия с континуумом низкоэнергетических флуктуаций заряда и спина с характерными тепловыми энергиями $\sim kT$ в модели (7.1) приводит к особому состоянию системы электронов, которое можно лишь условно назвать ферми-жидкостью ("Marginal Fermi Liquid" /273/). Как показано в /273/, такое необычное для ферми-систем поведение функции Грина (7.3) позволяет объяснить ряд экспериментальных особенностей, наблюдаемых в нормальном и сверхпроводящем состоянии оксидных сверхпроводников.

В целом же предстоит еще большая работа по систематическому исследованию многих физических свойств оксидных соединений на высококачественных образцах с целью выяснения наиболее важных взаимодействий, определяющих их сверхпроводящие свойства. Построение адекватной микроскопической теории помимо критического анализа экспериментальных данных требует также решения и ряда принципиальных задач в теории многих частиц с сильной корреляцией. Поэтому исследование ВТСП остается одной из главных проблем в физике твердого тела.

Литература

1. Bednorz J.C., Müller K.A. - Z.Phys.B., 1986, 64, p.189.
2. Wu M.K. et al. - Phys.Rev.Lett., 1987, 58, p.908;
Hor P.H. et al. - *ibid.*, p.911.
3. Khurana A. - Phys.Today, 1987, 40, N4, p.17.
4. Головашкин А.И. - УФН, 1987, 152, с.553.
5. Maeda H. et al. - Jap.J.Appl.Phys.Lett. 1988, 27, p.2;
Physica C, 1988, v.153-155, p.602.
6. Proceedings of the International Conference on high-temperature
superconductors and materials and mechanisms of superconductivity
(Interlaken, 29.02-4.03, 1988) - Physica C., 1988, v.153-155.
7. Proceedings of the Adriatico Research Conference on High-Temperature
Superconductors (Trieste, 5-8 July, 1987).
Intern.J.Modern Phys.B, 1987, v.1, N 3,4.
8. Proceedings of the XVIII International Conference on Low Temperature
Physics (Kyoto, August, 1987) - Jap.Journ.Appl.Phys. 1987, S-26, N 3.
9. Proceedings of the International M²-HTSC Conference (Stanford,
California, 23-28 July, 1989) - Physica C, 1989, 162-164.
10. Proceedings of the International Seminar on High-Temperature
Superconductivity (Dubna, June 28- July 1, 1989). World Scienti-
fic Publ. Comp., Singapore, 1990.
11. Novel Superconductivity. Eds. S.A. Wolf, V.Z.Kresin, Plenum Press
N.Y., 1987.
12. Physical Properties of High-Temperature Superconductors. Ed.
D.M.Ginsberg. World Scientific Publ. Comp. Singapore, 1989.
13. Hinks D.G. et al. - Appl.Phys.Lett., 1987, 50, p.1688.
14. Torrance J.B. et al. - Phys. Rev. Lett., 1988, 60, p.542.
15. Hahn J. et al. - *ibid.* p. 126.
16. Jacobson A.J. - in: Chemistry of Oxide Superconductors, IUPAC/Black-
well, Oxford, Ed.C.N.R. Rao, 1988.
17. J.D.Jorgensen et al. - Phys.Rev.Lett., 1987, 58, p.1024.
18. Birgenau R.J. et al. - Phys.Rev.Lett., 1987, 59, p.1329.
19. Аксенов В.Л., Плакида Н.М., Стаменкович С. - Рассеяние нейтронов сег-
нетоэлектриками. М., Энергоатомиздат, 1984, § II.
20. Fujita T. et al. - Jap.J.Appl.Phys. 1987, 26, p.L368;
Fujita T., et al. - Jap.J.Appl.Phys., 1987, 26, Suppl.26-3, p.
I041.
21. Flemming R.M. et al. - Phys.Rev., 1987, B35, p.7191.
22. Moret R., et al. - Europhys.Lett., 1987, 4, p.365.
23. Андреев А.В. и др. - Письма в ЖЭТФ, 1987,
Приложение к т.46, с.192.
24. Moret R. et al. - Physica C, 1988, 153-155, p.968.
25. Takahashi H. et al. - Jap.J.Appl.Phys., 1987, 26, p.L504.
26. Skeleton E. et al. - Phys.Rev.B, 1987, 36, p.5713.
27. Jorgensen J.D. - Jap.J.Appl.Phys., 1987, Suppl. 26-3;
Jorgensen J.D. et al. - Phys.Rev.B, 1987, 36, p.5731.
28. Francois M., et al. - Solid St.Comm., 1988, 66, p.1117;
Hewat A.W. Physica C, 1988, 153, p.962.
29. Jorgensen J.D. et al. - Phys.Rev.B, 1987, 36, p.3608.
30. Renault A. et al. - J.Physique, 1987, 48, p.1407.
31. Terada N. et al. - Physica C, 1988, 153, p.976.
32. Cava R.J. - Int.J.Modern Phys. B, 1987, 1, p.813.
33. Kwok W.K. et al. - Phys.Rev.B, 1987, 37, p.106.
34. Moschchalkov V.V. - Physica C, 1989, 156, p.473.
35. Jing J. et al. - Physica C, 1988, 153, p.952.
36. Roth G. et al. - Z.Phys.B., 1988, 71, p.43.
37. Ravea B. et al. - Physica C, 1988, 153, p.3.
38. Hadeau J. et al. - Physica C, 1988, 153, p.582
39. Zhang K. et al. - Preprint, Argonne Nat. Lab. 1988
40. Осипьян Ю.А. и др. Письма в ЖЭТФ, 1987, 46, с.189.
Physica C, 1988, 153-155, p.970.
41. Hervieu M. et al. - Europhys.Lett. 1987,
4, p.205; Domenges B. et al. - *ibid.* p.211.
42. Sunshine S.A. et al. - Phys.Rev.B, 1988, 38, p.893.
43. Taraskon J.M. et al. - Phys.Rev.B, 1988, 37, p.9382.
44. Johnston D.C. et al. - Physica C, 1988, 153, p.572.
45. Vakhin D. et al. - Phys.Rev.Lett., 1987, 58, p.2802.
46. Mitsuda S. et al. - Phys.Rev.B, 1987, 36, p.822.
47. Freltoft T. et al. - Phys.Rev.B, 1987, 36, p.826.
48. Shirane G. et al. - Phys.Rev.Lett., 1987, 59, p.1613;
Preprint BNL 40704, 1987; Endoh Y. et al. - Phys.Rev.B,
1988, 37, p.7443; Physica C, 153-155, p.515.
49. Uemura Y.J. et al. - Phys.Rev.Lett. 1987, 59, p.1045.
50. Kitaoka Y. et al. - J.Phys.Soc.Jap. 1988, 57, N 3;
Kitaoka Y. et al. - Physica C, 1988, 153, p.733.
51. Aharony A. et al. - Phys.Rev.Lett. 1988, 60, p.1330;
Physica C, 1988, 153, p.1211.
52. Birgeneau R.J. et al. - Zeit.Phys.B, 1988, 71, p.57.
53. Tineke Thio et al. - Phys.Rev.B 1988, 38, p.905.
54. Плакида Н.М., Шахматов В.С. - Известия АН СССР, сер. физ., 1989,
53, с.1236; Aleksandrov K.S. et al. - phys. stat. sol(a), 1987, 104 p.529;
- 54b. Боровик-Романов А.С. и др. - Письма в ЖЭТФ, 1988, 4, с.600.

55. Ковалев О.В. Неприводимые и индуцированные представления и копредставления федоровских групп. М.:Наука, 1986.
56. Yoshizaki R. et al. - Jap.Journ.Appl.Phys. 1987, Suppl. 26-3, p.1129;
Bishop D.J. et al. - Phys.Rev.B, 1987, 35, p.8788.
57. Aksenov V.L., Flach S., Plakida N.M. - phys. stat. sol. (b) 1988, 146, p. KI; *ibid*, 149, p. K7;
58. Tranquada J.M. et al. - Phys.Rev.Lett., 1988, 60, p.156.
59. Petitgrand D., Collin G. - Physica C, 1988, 153, p. 192.
60. Ramirez A.P. et al. - Phys.Rev., 1987, B36, p.7145.
61. Brewer J.H. et al. - Phys.Rev.Lett., 1988, 60, p.1073.
62. Rossat-Mignod J., et al. - Physica C, 1988, 152, p.19.
63. Goldman A.I., et al. - Phys.Rev., 1987, B36, p.7234.
64. McK Paul D. et al. - Phys.Rev., 1988, B37, p.2341.
65. Gering E., et al. - Physica C, 1988, 153, p. 184 .
66. Lyons K.B. et al. - Phys. Rev., 1988, B37, p. 2353.
67. Lyons K.B. et al. - Phys. Rev. Lett., 1988, 60, p. 732.
68. Абрикосов А.А.- Основы теории металлов, Наука, М., 1987.
69. Булаевский Л.Н., Гинзбург В.Л., Соболянин А.А. - ЖЭТФ, 1988, 94, p.355.
70. Marsiglio F., Akis R., Carbotte J.P. - Phys. Rev., 1987, B36, p. 5245; Physica C, 1988, 153-155, p. 223.
71. Junod A. et al. - Jap. J. Appl. Phys., 1987, 26, Sup. 26-3, p. III9.
72. Van Miltenburg J.C. et al. - Physica B, 1987, 146, p. 319.
73. Junod A. et al. - Physica C, 1988, 152, p. 50.
74. Ramirez A.P. et al. - *Preprint Bell Lab., 1988.*
75. Vilminot S. et al. - Mat. Res. Bull., 1988, 23, p. 521.
76. Kuentzler R. et al. - Sol. St. Comm., 1988, 65, p. 1529.
77. Ahrens R. et al. - Physica C, 1988, 153-155, p. 1008.
78. Kato M. et al. - Physica C, 1988, 152, p. II6.
79. Bernasconi A et al. - Physica C, 1988, 153-155, p. 1034.
80. Hidaka Y. et al. - Jap. J. Appl. Phys., 1987, 26, Sup. 26-3, p. II33.
81. Worthington et al. - Phys. Rev. Lett., 1987, 59, p. II60.
82. Umezawa A et al. - Phys. Rev. B, 1988, 38, p. 2843.
83. Абрикосов А.А., Буздин А.И. - Письма в ЖЭТФ, 1988, 47, с. 204.
84. Inderhees S.E. et al. - Phys. Rev. Lett., 1988, 60, p. II78.
85. Булаевский Л.Н., Долгов О.В. - Письма в ЖЭТФ, 1987, 45, с. 413.

86. Ashaner B., et al. - Zeit Phys. B, 1987, 67, p. 147;
J. Rammer - Physica C, 153-155, p. 1625.
87. Rammer J. - Phys. Rev., B36, p. 5665.
88. Rammer J. - Europhys. Lett., 1988, 5, p. 77 :
89. Gammel P.L. et al. - Phys. Rev. Lett., 1987, 59, p. 2592.
90. Umezawa A. et al. - Phys. Rev., 1987, B36, p. 7151.
91. Хомокий Д.И. - Труды Международного совещания "Механизмы высокотемпературной сверхпроводимости", ОИЯИ, Д17-88-681, Дубна, 1988, с. 135.
92. Харрисон У. - Электронная структура и свойства твердых тел, "Мир", М., 1983.
93. Adrian F.J. - Phys. Rev. B, 1988, 37, p. 2326.
94. Мотт Н.Ф. - Переходы металл - изолятор. "Наука", М., 1979.
95. Tanaka S. et al. - Int. J. Mod. Phys. B., 1987, 1, p. 755.
96. Pink J. et al. - Proc. Int. Discussion Meeting on High-T_c Superconductors, Schloss Mauterndorf, Austria, 7-II, 2, 1988.
Nücker N. et al. - Physica C, 153-155, 1988, p. II9.
97. Soderholm L. et al., - *Preprint Argonne Nat. Lab., 1988.*
Tamegai T. et al - Jap. J. Appl. Phys., 1987, 26, p. LI304.
98. Tarascon J.M. et al. - Phys. Rev. B, 1987, 36, p. 8393;
in: Novel Superconductivity, Eds. S.A. Wolf, V.Z. Kresin, Plenum Press, N.Y., 1987, p. 705.
99. Xiao G. et al. - Phys. Rev. B, 1987, 35, p. 8782.
100. Xiao G. et al. - Phys. Rev. Lett., 1988, 14, p. 1446;
Nature, 1988, 332, p. 238.
101. Tarascon J.M. et al. - Phys. Rev., B, 1988, 37, p. 7458.
102. Balagurov A.M. et al. - *In: JINR Rapid Communications N 4-88, Dubna, p. 38; Z. Phys. B, 1989, 76, p. 153.*
103. Maeno Y., Fujita T. - Physica C, 1988, 153-155, p. II05.
104. Mattheiss L.F. - Phys. Rev. Lett., 1987, 58, p. 1028.
105. Yu Jaejun, Freeman A.J., Xu J.-H. - Phys. Rev. Lett., 1987, 58, p. 1035;
Freeman A., et al. - Phys. Rev. B, 1987, 36, p. 7111.
106. Xu J.-H., et al. - Phys. Lett., 1987, 120, p. 489,
107. Whangbo M.-H., Evain M., Beno M.A. et al. - Inorg. Chem., 1987, 26, p. 1829;
Cohen R.E. et al. - Phys. Rev. Lett., 1988, 60, p. 817.
108. Pouget J.P., et al. - J. Physique, 1988, 49, p. 375.
109. Richert B.A., Allen R.E. - Jap. J. Appl. Phys., 1987, S26-3, p. 989,
110. Kasowski R.V., Hsu W.Y., Herman P. - Phys. Rev., B, 1987, 36, p. 7248.

- III. Papaconstantopoulos D.A. et al. - Phys. Rev. Lett., 1988, 61, p. 211.
- II2. Weber W. - Phys. Rev. Lett., 1987, 58, p. 1371.
- II3. Fu C.L., Freeman A.J. - Phys. Rev. B., 1987, 35, p. 8861.
- II4. Pickett W.E. et al. - Phys. Rev. B., 1987, 35, p. 7252, Papaconstantopoulos D.A. - Jap. J. Appl. Phys. 1987, S26-3, p. 1021.
- II5. Zaanen J. et al. - Physica C., 1988, I53-I55, p. 1636.
- II6. Stocks G.M. et al. - ibid., p. 1215; Kübler J. et al. - ibid, p. 1237.
- II7. Oshigama A. et al. - ibid, p. 1235.
- II8. Chui S.T., Kasowski R.V., Hsu W.Y. - Phys. Rev. Lett., 1988, 61, p. 207.
- II9. Mattheiss L.F., Hamann D.R. - Solid St. Comm., 1987, 63, p. 395.
- I20. Massida S., et al., - Phys. Lett., A., 1987, I22, p. 198; Yu J., et al. - ibid, p. 203; A.J. Freeman et al. - Physica B, 1987, I48, p. 212.
- I21. Herman F., et al - Phys. Rev., B., 1987, 38, p. 6904.
- I22. Whangbo M.-H., et al. - Inorganic Chem, 1987, 26, p. 1831, 1832.
- I23. Richert B., Allen R.A. - Phys. Rev., B, 1988, 37, p. 7496.
- I24. Weber W., Mattheiss L.F. - Phys. Rev., B., 1987, 37, p. 599, Physica B, 1987, I48, p. 271.
- I25. Hybertsen M.S., Mattheiss L.F. - Phys. Rev. Lett., 1988, 60, p. 1661.
- I26. Freeman A.J. - Physica C, 1988, I53-I55, p. 1225; Massida S. et al. - Physica C, 1988, I52, p. 251.
- I27. Herman F. et al. - Phys. Rev., 1988, B38, p. 204.
- I28. Krakauer H., Pickett W.E. - Phys. Rev. Lett., 1988, 60, p. 1665.
- I29. a) Yu J., Massida S., Freeman A.J. - Physica C., 1988, I52, p. 273.
b) Kasowski R.V. et al. - Phys. Rev., 1988, B38, p. 6470.
- I30. Chen H., Callaway J., Misra P.K. - Phys. Rev., 1988, B38, p. 195.
- I31. Eschrig H., Seifert G. - Solid St Commun., 1987, 64, p. 521; Physica C., 1988, I53-I55, p. 1243.
- I32. Yamaguchi K. et al - Jap. J. Appl. Phys., 1987, 26, p. L1362; L 2037; Physica C., 1988, I53-I55, p. 1213.
- I33. Hinks D.G. et al. - Nature, 1988, 333, p. 836.
- I34. Mattheiss L.F., Hamann D.R. - Phys. Rev. Lett., 1988, 60, p. 2681.

- I35. Немошкаленко В.В., Алешин В.Г. Электронная спектроскопия кристаллов. Киев, Наукова думка, 1983.
- I36. Tranguada J.M. et al. - Phys. Rev., 1987, B35, p. 7187; Tranguada J.M. et al. - ibid, B36, p. 5263.
- I37. Fujimori A et al. - Phys. Rev., 1987; B35, p. 8814; Solid St. Comm., 1987, 63, p. 857.
- I38. Zaanen J. et al. - Phys. Rev. Lett., 1985, 55, p. 418.
- I39. Redinger J., et al. - Phys. Lett., 1987, I24, p. 463. Redinger J. et al. - ibid, p. 469.
- I40. Fuggle J.C. et al. - Phys. Rev., 1988, B37, p. 123;
- I41. Temmerman W.M. et al. - J. Phys. F.: Met. Phys., 1987, I7, p. L135.
- I42. Nücker N et al. - Z. Phys. B., 1987, 67, p. 9.
- I43. Steiner P. et al. - Z. Phys. B, 1988, 69, p. 449.
- I44. Nücker N. et al. - Phys. Rev., 1988, B37, p. 5158; Nücker N. et al. - Physica, 1988, CI53-I55, p. 119.
- I45. Nücker N et al. - Phys. Rev., 1988, B39, p. 6619.
- I46. Fink J., Nücker N., Romberg H., Fuggle J.C. - IBM J. of Research and Development, 1988.
- I47. Schlesinger Z., et al. - Physica C, 1988, I53-I55, p. 1734.
- I48. Orenstein J., et al. - ibid, p. 1740.
- I49. Timusk T., et al. - ibid, p. 1744.
- I50. Tanaka J. et al. - ibid, p. 1752.
- I51. Orenstein J., et al. - Phys. Rev., 1987, B36, p. 8892.
- I52. Geserich H.P., et al. - Z. Phys. B, 1988, 69, p. 465.
- I53. Kamaras K., et al. - Phys. Rev. Lett., 1987, 59, p. 919.
- I54. Schlesinger Z., et al. - Phys. Rev. 1987, B36, p. 5275.
- I55. Orenstein J., Rapkine D.H. - Phys. Rev. Lett., 1988, 60, p. 968.
- I56. Thomas G.A., et al. - Phys. Rev. Lett., 1988, 61, p. 1313.
- I57. Geserich H.P., et al. - Physica C, 1988, I53-I55, p. 661; Geserich H.P., et al. - Europhys. Lett., 1988,
- I58. Zhao G.-L., et al. - Phys. Rev., 1988, B36, p. 7203.
- I59. Peter M. et al. - Physica C, 1988, I53-I55, p. 1724; Hoffman L. - ibid, p. 129.
- I60. Kitazawa K. et al. - ibid, p. 9.
- I61. Iye Y. et al. - ibid, p. 26.
- I62. Ong N.P. et al. - ibid, p. 1072.
- I63. Горьков Л.П., Колпин Н.Б. - УФН, 1988, I56, с. 117.
- I64. Allen Ph.B. et al. - Phys. Rev., 1987, B36, p. 3926, ibid, 1988, B37, p. 7482.
- I65. Tozer S.W. et al. - Phys. Rev. Lett., 1987, 59, p. 1768; Penney T. et al. - Phys. Rev., 1988, B38, p. 2918.

166. Gurvitch M., Fiory A.T. - Phys.Rev.Lett., 1987, 59, p. 1337.
167. Virnikov L.Ya. et al. - Physica C, 1988, 153-155, p.1359.
168. Martin S. et al. - Phys.Rev.Lett., 1988, 60, p.2194.
169. Wang Z.Z. et al. - Phys.Rev., 1987, B36, p. 7222.
170. Fiory A.T., Grader G.S. - Phys.Rev., 1988, B38, p.198.
171. Grader G.S. et al. - Phys.Rev., 1988, B38, p.844.
172. Thomas G.A. et al. - Jap. J. Appl. Phys., 1987, 26, S26-3, p. 1001.
173. Schlesinger Z. et al. - Phys.Rev.Lett., 1987, 59, p.1958.
174. Nok T.W. et al. - Preprint Symp. of the Mat. Research Society, 1987.
175. Collins R.T. et al. - Phys.Rev.Lett. 1987, 59, p.704.
176. Thomas G.A. et al. - Phys. Rev., 1987, B36, p.736.
177. Tajima S. et al. - Phys.Rev., 1982, B32, p.6302
178. Tsai J.S. et al. - Physica C, 1988, 153-155, p. 1385.
179. Kirtley J. R. et al. - Phys.Rev., 1987, B35, p. 8846; Kirtley et al. - Jap. J. Appl. Phys. 1987, 26, S26-3.
180. Веденеев С.И. и др. - Письма в ЖЭТФ, 1988, 47, с. 306.
181. Van Kempen H. et al. - Preprint, 1988, Nijmegen.
182. Kitaoka Y. et al. - Physica C, 1988, 153-155, p. 83.
183. Хейнмаа И.А. и др. - Письма в ЖЭТФ, 1988, 48, с. 171.
184. Yasuoka H. et al. - Technical report of ISSP, Ser. A, N1998, 1988.
185. Saidel H. et al. - Europhys.Lett., 1988, 5 p. 647.
186. Kitaoka Y. et al. Preprint, 1988; Wzietek P. et al. - Europhys.Lett., 1988, 8, p.363.
187. Hammel P.C., Takigawa M., et al. - Phys. Rev. Lett. 1989, 63, p. 1992.
188. Allen P.B. In: Dynamical Properties of Solids, ed. by G.K.Horton and A.A.Maradudin, vol 3., p. 95 North Holland Publ. Co., Amsterdam, 1980.
189. Renker B., et al. - Zeit. Phys. B., 1987, 67, p.15.
190. Reitschel H., et al. - Physica C, 1988, 153-155, p.1067.
191. Beluskin A.V., et al. - Physica C, 1988, 156, p.259.
192. Böni P., et al. - Phys. Rev. B. 1988, 38 p. 185.
193. Thurston T.R., Birgeneau R.J., et al. - Phys.Rev. B, 1989, 39.p. 4327.
194. Rietschel H., Pintschovins L., Reichardt W. - Physica C, 1990; Pintschovius L. et al. - (Proc. of the Int.Sem. on High-T_c Supercond., Dubna, 1989) - Int. J.Mod.Phys. B, 1990.
195. Schreiber J., Flach S. Physica C, 153-155, p. 237.

196. Laegreid T., Fossheim K. et al. - ibid, p. 1096.
197. Bhattacharya S., et al. - Phys.Rev. B, 1988, 37, p. 5901; Phys.Rev.Lett., 1988, 60, p. 1181.
198. Renker B. et al. - Z. Phys. B., 1988, 71, p.437; Renker, B., et al. - Z. Phys. B. 1989 73, p. 309.
199. Натканец И. и др. - Письма в ЖЭТФ, 1988, 48, с. 166.
200. Reichardt W. et al. - Physica C, 1989, 162-164.
201. Genzel L. et al. - Phys.Rev. B. 1989, 40, p. 2170.
202. Krantz M. et al. - Phys.Rev. B., 1988, 38, p. 4922.
203. Zeyher R., Zwicknagel G. - Solid St. Comm. 1988, 66, p. 617; Z. Phys. B., 1990, 78, p. 175.
204. Feile R. - Physica C., 1989, 159, p.1.
205. Thomsen C., Cardona M. - In: "Physical Properties of High-Temperature Superconductors" Ed. D.M.Ginsberg, World Scientific Publ. Comp. Singapore, 1989.
206. Weber W. - Adv. in Solid State Phys., 1988 28, p. 141.
207. Cohen R.E. et al. - Phys.Rev.Lett., 1989, 62, p. 831.
208. Pickett W. - Rev.Mod. Phys., 1989, 61, p.433.
209. Barišić S., Batistić I. - Int. Journ. Mod. Phys. B., 1988, 2, p. 827; Europhys. Lett., 1989, 9, p. 765.
210. Bruesch P., Bührer W. - Z. Phys. B, 1988, 70, p.1; Chaplot S.L. Phys.Rev. B, 1988, 37, p. 7435; Della Valle R.G. - Physica C, 1989, 162-164.
211. Kress W. et al. - Physica C, 1988, 153-155, p. 221; Phys. Rev. B. 38, p. 2906.
212. Yasuda T., Mase S. - J.Phys.Soc.Jap., 1989, 58 p. 195; Mase S., Yasuda T., - ibid, p. 658.
213. Flakida N.M. et al. - JINR, E17-89-670, Dubna, 1989; Mod.Phys.Lett. B., 1990.
214. Anderson P.W. - Science, 1987, 235, p. II96; in: Frontiers and borderlines in many particle physics, Int. School of Physics "Enrico Fermi", Course IO4, ed by J.R.Schrieffer and R.A. Broglia, North Holland, Amsterdam, 1988.
215. Růce T.M. - Physica Scripta, 1989, T29, p. 72.
216. Chen Y.-H., Wilczek F., Witten E., Halperin B.I. - Intern. J. Mod. Phys. B., 1989, 3, p. I001.
217. Manzke R. et al. - Europhys. Lett., 1989, 9, p. 477; Claessen R. et al. - Phys. Rev. B., 1989, 39, p. 73161.
218. Flakida N.M. - Physica Scripta, 1989, T29, p. 77.

219. Labbe J.- Physica Scripta 1989, T29, p. 82.
Friedel J.- J. Phys. Condens. Matter, 1989, I, p. 7757.
220. Изямов Ю.А., Скрябин Ю.Н., Плакида Н.М. -
УФН, 1989, 159, с. 621.
221. Kampf A., Schrieffer J.R. Preprint La - UR-89-3149,
Los Alamos, 1989; Phys. Rev. B., 1989.
222. Varma C.M. et al.- Solid St. Comm., 1987, 62, p. 681;
Varma C.M. - IBM J. Develop., 1989, 33, p. 215.
223. Gaididei Yu. B., Loktev V.M. - phys. stat. sol. (b),
1988, 147, p. 307;
Weber W.- Z. Phys. B., 1988, 70, p. 323.
224. Пашинский Э.А. - УФЖ, 1988, 33, с. 737;
Препринт № 6, АН УССР, ИФ, Киев, 1989;
225. Kresin V.Z., Morawitz H.- Phys. Rev., B., 1988, 37, p. 7952;
J. Opt. Soc. Am. B, 1989, 6, p. 490.
Tachiki M., Takahashi S. - Phys. Rev. B, 1988, 38, p. 218;
Physica C, 1989, 162-164.
226. Кулик И.О.- ФНТ, 1988, 14, с. 209;
Int. J. Mod. Phys. B., 1988, I, p. 851.
227. Александров А.С.- ЭЖТФ, 1989, 95, с. 296;
Physica C., 1989, 158, p. 337.
228. Krusin - Elbaum L. et al. - Phys. Rev. B., 1989, 39, p. 2936;
Sridhar S. et al. - Phys. Rev. Lett., 1989, 63, p. 1873.
229. Боголюбов Н.Н. - Лекции по квантовой статистике. Избр. труды,
Киев: Наукова думка, 1970, т. 2, с. 390.
230. Bogolubov N.N., Aksenov V.L., Plakida N.M.,- Physica C, 1988,
153-155, p. 99.
231. Plakida N.M., Yushanchai V.Yu.- JINR Rapid Comm., No 4, (30) -
88, Dubna, 1988, p. 14.
232. Mila F. - Phys. Rev., B., 1988, 38, p. II358.
233. Hybertsen M.S. et al.- Phys. Rev. B., 1989, 39, p. 9028.
234. Emery V.J. - Phys. Rev. Lett., 1987, 57, p. 2794.
235. Zhang F.C., Rice T.M. - Phys. Rev. B., 1988, 37, p. 3759.
236. Hubbard J. - Proc. Roy. Soc., 1965, 285, p. 542.
237. Emery V.J. Reiter G. - Phys. Rev. B., 1988, 38, p. II938;
Zhang F.C., Rice T.M. - Preprint ETH, 1989.
238. Spalek J. - Phys. Rev., B., 1988, 38, p. 208.
239. Слободян П.М., Стасюк И.В. - ТМФ, 1974, 19, с. 423;
Зайцев Р.О. - ЭЖТФ, 1976, 70, с. II00.
240. Vasikan G. et al. - Sol St. Comm, 1987, 63, p. 973;
Ruckenstein A.E. et al. - Phys. Rev. B., 1987, 36, p. 857;
Fukuyama H. et al. - Physica C., 1988, 153-155, p. 1630.
241. Zhang F.C. et al. - Supercond. Sci. and Techn. 1986, I, p. 36.
242. Cyrot M.- Solid St. Comm, 1987, 62, p. 821;
ibid. 63, p. 1015; Cyrot M. et al. - J. Phys. Cond. Mat.,
1989, I, 4359.
243. Plakida N.M., Yushankhai V.Yu., Stasyuk I.V. - Physica C.,
1989, 160, p. 80.
244. Боголюбов Н.Н., Тябликов С.В. - ДАН СССР, 1959, 136, с. 53;
Зубарев Д.И. - УФН, 1960, 71, с. 71.
245. Зайцев Р.О., Иванов В.А. - ФТТ, 1987, 29, с. 2554, 3111;
Зайцев Р.О. - ФТТ, 1989, 31, с. 233.
246. Bonca J., Prelovsek P., Sega I. - Europh Lett., 1989, 10, p. 87.
247. Fenton E.W. - Solid St. Comm., 1988, 65, p. 1007.
248. Lovtsov S.V., Plakida N.M., Yushankhai V.Yu. - JINR, BI7-90-22,
Dubna, 1990.
249. Emery V.J., Reiter G. - Phys. Rev., B., 1988, 38, p. 4547.
250. Nakajima S. - Prog. Theor. Phys. Jup., 1973, 50, II01;
Anderson P.W., Brinkman W.F.- Phys. Rev. Lett., 1979, 30, p. II08.
251. Scalapino D.J., et al., - Phys. Rev. B., 1987, 35, p. 6694;
Hirsch J.E. et al., - Phys. Rev. Lett., 1986, 56, p. 2732.
252. Schrieffer J.R. et al. - Phys. Rev. Lett., 1988, 60, p. 944;
Phys. Rev. B ; 1989, 39, p. II663.
253. Weidinger A. et al. - Phys. Rev. Lett., 1989, 62, p. 102.
254. Allen Ph. B. - Nature, 1988, 335, p. 419.
255. Papaconstantopoulos D.A. et al.- Phys. Rev. B., 1989, 40,
No 13;
Shirai M. et al. - J. Phys. Cond Mat., 1989, I, p. 2939.
256. Crawford M.K., Kunchurt M.N., Farneth W.E. et al. - Preprint,
Wilmington, 1989; Physica C, 1989, 162-164.
257. Axe J.D. et al - Phys. Rev. Lett., 1989, 62, p. 2751;
Suzuki T., Fujita T. - Physica C., 1989, 159, p. III;
J. Phys. Soc. Jap., 1989, 58, p. 1883.
258. Barisic S., Zelenko J. - Solid St. Comm., 1990.
259. Plakida N.M., Aksenov V.L., Drechsler S.L. - Europhys. Lett.,
1987, 4, p. 1309.
260. Vujicic G.M. et al. - J. Phys. C., 1981, 14, p. 2377.
261. Phillips J.C. - Phys. Rev., 1987, 36, p. 861;
Phys. Rev. Lett., 1987, 59, p. 1856.
262. Hardy J.R., Flocken J.W.-Phys. Rev. Lett., 1988, 60, p. 2191.
263. Bussman - Holder A. et al. - Phys. Rev. B., 1989, 39, p. 207.
264. Проблема : высокотемпературной сверхпроводимости
(ред. В.Л. Гинзбург, Д.А. Киржниц), Наука, М., 1977.

265. Drechsler S.L., Plakida N.M. - phys. stat. sol.(b), 1987, 144, p. K II3,
Galbaatar T. et al. - Int. J. Modern. Phys. B., 1989, 3 No 6.
266. Anisimov V.I. et al. - Physica C., 1989, 161, p. 59.
267. Kopaev Yu. V., Rusinov A.I. - Phys. Lett. A., 1987, 121, p. 300.
268. Micnas R., Ranninger J., Robaszkiewicz S. - Journ. de Phys., 1988, 49, Sup. I2, C8, p. 2221 - 2226;
Rev. Mod. Phys. 1990, 62, No I.
269. Hirsch J.E. - Physica C., 1989, 161, p. 185.
270. Emin D., Hillery M.S. - Phys. Rev. B., 1989, 39, 6575.
271. De Jongh L.J. - Physica C., 1988, 152, p. 171.
272. Tokura Y. et al. - Nature, 1989, 337, p. 345.
273. Varma C.M. et al. - Phys. Rev. Lett., 1989, 63, p. 1996;
Varma C.M. - Int. Journ. Mod. Phys. B., 1990.

Рукопись поступила в издательский отдел
15 марта 1990 года.

ПЕРЕЧЕНЬ

лекций, вышедших с 1974 г. в ОИЯИ

- Фаустов Р.Н. Связанная система частиц в квантовой электродинамике. Вып.1. ОИЯИ; Дубна, 1974.
- Синаев А.Н. Современные аппаратурные системы модульной структуры, используемые при создании измерительно-вычислительных комплексов /КАМАК, ВЕКТОР/. Вып.2. ОИЯИ, 8507, Дубна, 1975.
- Волков Д.В. Кварки как следствие дуальности. Вып.3. ОИЯИ, P2-8765, Дубна, 1975.
- Пальчик М.Я., Фрадкин Е.С. Введение в теорию конформно-инвариантных квантовых полей. Вып.4. ОИЯИ, 2-8874, Дубна, 1975.
- Замори Э. Микропроцессоры. Вып.5. ОИЯИ, P10-8852, Дубна, 1975.
- Биленький С.М. Вопросы физики нейтрино высоких энергий. Вып.6. ОИЯИ, 2-9026, Дубна, 1975.
- Малкин И.А., Манько В.И. Инварианты, когерентные состояния и динамические симметрии квантовых систем. Вып.7. ОИЯИ, P2-9228, Дубна, 1975.
- Волков М.К., Первушин В.Н. Квантовая теория поля с киральным лагранжианом и физика мезонов низких энергий. Вып.8. ОИЯИ, P2-9390, Дубна, 1976.
- Басиладзе С.Г. Интегральные схемы с эмиттерной связью и их применение в наносекундной ядерной электронике. Вып.9. ОИЯИ, 13-9744, Дубна, 1976.
- Аникин С.А. и др. Перенормированные составные поля в квантовой теории поля. Вып.10. ОИЯИ, P2-10528, Дубна, 1977.
- Шляпников П.В. Множественные процессы и инклюзивные реакции. Вып.11. ОИЯИ, P2-10681, Дубна, 1977.
- Капусцик Э. Галилеева инвариантность в теории поля. Вып.12. ОИЯИ, P2-10677, Дубна, 1977.
- Бутцев В.С. Явление возбуждения высокоспиновых ядерных состояний и механизм поглощения отрицательных π -мезонов. Вып.13. ОИЯИ, P15-10847, Дубна, 1977.
- Валуев Б.Н. Применение алгебры Клиффорда к решению задачи Изинга - Онсагера. Вып.14. ОИЯИ, P17-11020, Дубна, 1977.
- Капусцик Э. Нестандартные алгебры квантово-механических наблюдаемых. Вып.15. ОИЯИ, P4-11497, Дубна, 1978.

Блохинцев Д.И. Квантовая механика. Лекции по избранным вопросам. Вып.16. ОИЯИ, P2-11728, Дубна, 1978.

Ширикова Н.Ю. Начиная работать на ЭВМ CDC-6500. Вып.17. ОИЯИ, P11-11739, Дубна, 1978.

Барбашов Б.М., Нестеренко В.В. Непрерывные симметрии в теории поля. Вып.18. ОИЯИ, P2-12029, Дубна, 1978.

Некоторые проблемы физики высоких энергий /сборник/. Вып.19. ОИЯИ, P2-12080, Дубна, 1978.

Басиладзе С.Г. Электронная регистрирующая аппаратура физического эксперимента. Вып.20. ОИЯИ, P13-12151, Дубна, 1979.

Ефремов А.В., Раджский А.В. Партоны, жесткие процессы и квантовая хромодинамика. Вып.21. ОИЯИ, P2-12803, Дубна, 1979.

Говорков А.Б. Введение в теорию кварков. Вып.22, ОИЯИ, P2-12803, Дубна, 1979.

Говорков А.Б. Цветные кварки и глюоны. Вып.23. ОИЯИ, P2-80-6, Дубна, 1980.

Исаев П.С. Глубокоупругое рассеяние лептонов на нуклонах. Партоновая модель нуклона. Вып.24. ОИЯИ, P2-80-325, Дубна, 1980.

Казаков Д.И., Ширков Д.В. Суммирование асимптотических рядов в квантовой теории поля. Вып.25. ОИЯИ, P2-80-462, Дубна, 1980.

Ососков Г.А. Применение методов распознавания образов в физике высоких энергий. Вып.26. ОИЯИ, P10-83-187, Дубна, 1983.

Мальшев В.А. Элементарное введение в математическую физику бесконечно-частичных систем. Вып.27. ОИЯИ, P17-83-363, Дубна, 1983.

Савушкин Л.Н., Фоменко В.Н. Введение в мезонную теорию ядерных взаимодействий и ядерных систем. Вып.28. ОИЯИ, P4-83-369, Дубна, 1983.

Биленький С.М. Осцилляции нейтрино. Вып.29. ОИЯИ, P2-83-441, Дубна, 1983.

Бужек В. Введение в метод стохастического квантования. Вып.30. ОИЯИ, P2-84-419, Дубна, 1984.

Шумовский А.С., Юкалов В.И. Фазовые состояния и переходы. Вып.31. ОИЯИ, P17-85-676, Дубна, 1985.

Владимиров А.А. Введение в квантовые интегрируемые системы. Метод R-матрицы. Вып.32. ОИЯИ, P17-85-742, Дубна, 1985.

Осипов В.А., Федянин В.К. Полиацетилен и двумерные модели квантовой теории поля. Вып. 33. ОИЯИ, P17-85-809, Дубна, 1985.

Шуян Ш. Стохастичность в динамических системах. Вып. 34. ОИЯИ, P17-86-211, Дубна, 1986.

Ефремов А.В. Введение в квантовую хромодинамику. Вып. 35. ОИЯИ, P2-86-212, Дубна, 1986.

Нестеренко В.В., Червяков А.М. Сингулярные лагранжианы. Классическая динамика и квантование. Вып. 36. ОИЯИ, P2-86-323, Дубна, 1986.

Пепельшев Ю.Н. Регистрация нейтронов /современное состояние и перспективы развития/ Вып. 37. ОИЯИ, P13-86-719, Дубна, 1986.

Боголюбов Н.Н./мл./, Шумовский А.С. Светоизлучение. Вып. 38. ОИЯИ, P17-87-176, Дубна, 1987.

Пушкар Д.И. Дефектоны в кристаллах. /Метод квазичастиц в квантовой теории дефектов/. Вып. 39. ОИЯИ, P17-87-177, Дубна, 1987.

Никитюк Н.М. От современной алгебры к специализированным процессорам. Вып. 40. ОИЯИ, P10-87-401, Дубна, 1987.

Дубничкова А.З. Непрерывные группы для физиков. Вып. 41, ОИЯИ, P2-87-197, Дубна, 1987.

Никитюк Н.М. Электронные методы экспериментальной физики высоких энергий. Вып. 42, ОИЯИ, P1-87-909, Дубна, 1987.

Балдин А.М., Диденко Л.А. Асимптотические свойства адронной материи в пространстве четырехмерных относительных скоростей. Вып. 43, ОИЯИ, P1-87-912, Дубна, 1987.

Машкевич В.С. Индетерминистская квантовая динамика. Вып. 44, ОИЯИ, P2-88-150, 1988.

Филиппов А.Т. Введение в теорию суперструн. Вып. 45, ОИЯИ, P2-88-188, 1988.

Бардин Д.Ю. Прецизионные проверки стандартной теории. Вып. 46, ОИЯИ, P2-88-189, 1988.

Смирнов В.А., Четыркин К.Г. R*-операция: техника ренормгрупповых вычислений и другие приложения. Вып.47, ОИЯИ, P2-88-190, 1988.

Добролюбов М.И., Игнатъев А.Ю., Шапошников М.Е. Элементарные частицы и космология. Вып. 48, ОИЯИ, P2-88-654, 1988.

Ambjörn J. Non-Perturbative Field Theory / Field Theory on a Lattice. Вып.49, ОИЯИ, E2-88-655, 1988.

Горбатов А.М. Гиперсферический базис в квантовой теории многих тел. Вып.50, ОИЯИ, P6-88-656, 1988.

Бельков А.А., Первушин В.Н., Эберт Д. Низкоэнергетические предсказания современных киральных лагранжианов, основанных на динамике кварков. Вып.51, ОИЯИ, P2-88-657, Дубна, 1988.

Лев Ф.М. Некоторые вопросы релятивистской квантовой механики систем с заданным числом степеней свободы. Вып.52. ОИЯИ, P4-88-829, Дубна, 1988.

Карамян С.А. Новые возможности определения времени жизни возбужденных ядер в реакциях с тяжелыми ионами. Вып.53. ОИЯИ, P7-89-50, Дубна, 1989.

Шабанов С.В. Структура фазового пространства в калибровочных теориях. Вып. 54. ОИЯИ, P2-89-533, Дубна, 1989.

Мажаньков В.Г., Рыбаков Ю.П., Санюк В.И. Модель Скирма и солитоны в физике адронов. Вып.55. ОИЯИ, P4-89-568, Дубна, 1989.

Kazakov D.I. Beyond the Standard Model. Вып.56. JINR, E2-89-711, Dubna, 1989.

Требования, предъявляемые к серии брошюр "Лекции для молодых ученых ОИЯИ"

Серия брошюр "Лекции для молодых ученых ОИЯИ" издаётся с целью повышения научно-профессионального кругозора и уровня молодых ученых и специалистов ОИЯИ в актуальных областях исследований, ведущихся по тематике Института. Выпуски должны представлять собой законченные циклы лекций, прочитанные в ОИЯИ и ориентированные прежде всего на молодых сотрудников Института.

Лекции должны иметь характер учебного пособия, предназначенного для первого ознакомления с рассматриваемой проблемой, а также содержать обзор её современного состояния. Они должны быть снабжены подробным оглавлением и основной литературой. Большие параграфы рекомендуется разбивать на подпараграфы с вынесенными в оглавление подзаголовками.

Весь текст, включая отдельные главы и параграфы, следует печатать, заполняя каждую страницу целиком.

Рукопись должна быть напечатана на специальных бланках, предназначенных для прямого репродуцирования, которые можно получить в издательском отделе. Все формулы и схемы должны быть вписаны аккуратно и ясно тушью или чернилами черного цвета. Разметка формул не производится, их нумерация должна находиться в конце строки справа в круглых скобках. Текст лекций печатается на машинке с черной (не серой) лентой через 1,5 интервала. Объём лекций не должен превышать 100 страниц машинописного текста.

Рукопись представляется в Редакционный совет серии брошюр "Лекции для молодых ученых ОИЯИ" Советом молодых ученых и специалистов ОИЯИ и Советами молодых ученых и специалистов лабораторий Института. Редакционный совет принимает окончательное решение о целесообразности ее публикации.

Редакционный совет

Редактор Е.К.Аксенова. Макет Н.А.Киселевой.

Подписано в печать 18.04.90.

Формат 60x90/16. Офсетная печать. Уч.-изд.листов 11,36.

Тираж 450. Заказ 43375.

Издательский отдел Объединенного института ядерных исследований.
Дубна Московской области.