

ОБОЗРЫ АКТУАЛЬНЫХ ПРОБЛЕМ

Экзотическая сверхпроводимость и магнетизм в рутенатах

С.Г. Овчинников

Приводится обзор основных экспериментальных и теоретических результатов по рутенатам и рутенокупратам. Описана электронная структура различных рутенатов, экзотическая сверхпроводимость с триплетным спариванием в Sr_2RuO_4 , сложная фазовая диаграмма с конкуренцией различных магнитных фаз и переходами металл–диэлектрик в $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{RuO}_4$, экзотические магнитные свойства $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$ и двойных перовскитов Sr_2YRuO_6 , сосуществование сверхпроводимости и магнетизма в рутенокупрате $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$, перспективы практического применения Sr_2RuO_4 и SrRuO_3 . Обсуждается роль эффектов сильных корреляций в рутенатах и сравниваются свойства рутенатов и купратов.

PACS numbers: 71.27. + a, 74.25.Jb, 74.70.Pq

Содержание

1. Введение (27).
2. Экзотическая сверхпроводимость в Sr_2RuO_4 (28).
 - 2.1. Электронная структура и поверхность Ферми в Sr_2RuO_4 .
 - 2.2. Эффекты сильных электронных корреляций в Sr_2RuO_4 .
 - 2.3. Сравнение структурных свойств Sr_2RuO_4 и La_2CuO_4 .
 - 2.4. Основные свойства сверхпроводящего состояния. 2.5. Симметрия параметра порядка в Sr_2RuO_4 .
 - 2.6. Сравнение сверхпроводимости в рутенате Sr_2RuO_4 и купратах.
3. Свойства твердых растворов $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{RuO}_4$ (37).
 - 3.1. Структурные, магнитные и электронные переходы в Ca_2RuO_4 .
 - 3.2. Переходы металл–диэлектрик в $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{RuO}_4$.
4. Эффекты спиновых флуктуаций в проводящих рутенатах $(\text{Sr}/\text{Ca})\text{RuO}_3$ и $(\text{Sr}/\text{Ca})_3\text{Ru}_2\text{O}_7$ (43).
5. Магнетизм в двойном перовските Sr_2YRuO_6 (46).
6. Сосуществование сверхпроводимости и магнетизма в рутенокупратах (47).
7. Возможности практического применения рутенатов (48).
8. Заключение (49).

Список литературы (49).

1. Введение

Рутенаты — это термин, обозначающий большую совокупность оксидных материалов на основе рутения, самым известным из них является Sr_2RuO_4 . Интерес к рутенатам резко усилился после открытия высокотемпературной сверхпроводимости (ВТСП) в купратах

$\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ [1]. Наряду с созданием новых Y-, Bi-, Tl-, Hg-купратов с более высокими $T_c \geq 100$ К с 1987 г. во всем мире начался поиск других оксидных сверхпроводящих материалов, не содержащих меди. Известный ранее оксидный сверхпроводник $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$ имеет кубическую структуру, отличающуюся от слоистой структуры купратов, сходство и различие этого оксида с купратами обсуждалось во многих работах (см., например, [2]). Среди оксидов, изоструктурных купратам, единственным известным сверхпроводником оказался Sr_2RuO_4 [3] с $T_c \sim 1$ К. Будучи изоструктурным антиферромагнитному диэлектрику La_2CuO_4 , рутенат Sr_2RuO_4 не имеет дальнего магнитного порядка и не требует допирования, т.е. обладает металлическими и сверхпроводящими свойствами сам по себе, без каких-либо добавок, в отличие от купрата La_2CuO_4 .

Первоначально считалось, что исследование рутената Sr_2RuO_4 позволит прояснить механизмы ВТСП в купратах, однако вскоре выяснилось, что рутенаты сами по себе образуют очень интересный класс материалов. Во-первых, сверхпроводимость в Sr_2RuO_4 оказалась экзотической с триплетными куперовскими парами со спином $S = 1$ и ненулевым орбитальным моментом, имеется прямая аналогия со сверхтекучими фазами гелия-3. Во-вторых, обнаружилась сильная конкуренция ферромагнитных, антиферромагнитных, орбитальных и сверхпроводящих упорядочений, а также переходов металл–диэлектрик, наиболее ярко проявляющихся в сложной фазовой диаграмме $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{RuO}_4$. В-третьих, двухслойные рутенаты $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$ показывают пример нового класса квантовых критических точек, где дальний магнитный порядок даже при низких температурах подавляется сильными квантовыми флуктуациями. Кроме того, известные давно диэлектрические рутенаты со структурой двойного перовскита Ca_2YRuO_6 [4] обладают нетривиальными магнитными свойствами. Ионы рутения в них формируют ГЦК решетку с антиферромагнитным взаимодействием между ближайшими соседями. В модели Гейзенберга такая система спинов

С.Г. Овчинников. Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН
660036 Красноярск, Академгородок, Российская Федерация
Тел. (3912) 43-29-06
Факс (3912) 43-89-23
E-mail: sgo@iph.krasn.ru

Статья поступила 17 апреля 2002 г.,
после доработки 22 мая 2002 г.

фрустрирована, ее основное состояние характеризуется как спиновая жидкость. Электронный транспорт в системах с фрустрированными спинами представляется очень интересным направлением. Имеются пока не подтвержденные другими авторами сообщения о следах сверхпроводимости ниже 60 К в двойных перовскитах Ca_2YRuO_6 , допированных Cu [5]. Стабилизация наблюдаемого в двойных перовскитах дальнего антиферромагнитного порядка возможна только за счет дополнительных слабых возмущений, например, анизотропии. В-четвертых, недавно открыты рутено-купраты $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$, гибридные соединения, которые можно рассматривать как природные сверхрешетки с чередующимися слоями RuO_2 и CuO_2 , разделенными диэлектрическими буферными слоями. В рутено-купратах обнаружено сосуществование магнетизма и сверхпроводимости [6]. В-пятых, рутенаты оказались весьма интересными материалами для применения: благодаря своей высокой термодинамической стабильности и высокой металлической теплопроводности Sr_2RuO_4 является хорошей подложкой для ВТСП-пленок, а пленки SrRuO_3 представляют интерес для создания сегнетоэлектрических устройств. Основные свойства рутенатов приведены в таблице. Кроме стехиометрических соединений, широко исследуются и твердые растворы с замещением Sr на Ca.

Весь этот зоопарк рутенатов нуждается в присмотре. В октябре 2001 г. в Италии, в г. Салерно, прошла первая международная конференция по рутенатам и рутенокупратам, на которой автор был единственным участником из России. Цель настоящего обзора состоит в том, чтобы познакомить читателя журнала *Успехи физических наук* с новой бурно развивающейся областью физики конденсированных сред, с ее достижениями и нерешенными проблемами. Наряду с купратами и манганитами система рутенатов являет пример конкуренции различных магнитных, зарядовых, орбитальных и сверхпроводящих упорядочений, а также переходов металл-диэлектрик. Характерные для оксидов переходных металлов сильные электронные корреляции, безу-

словно, имеют место и в рутенатах, и это дополнительно усложняет теорию и обогащает физику явлений, наблюдаемых в этих материалах.

2. Экзотическая сверхпроводимость в Sr_2RuO_4

Рутенаты образуют ряд Руддлессдена–Поппера $(\text{Ca}, \text{Sr})_{n+1}\text{Ru}_n\text{O}_{3n+1}$ [7, 8] (рис. 1). При $n = 1$ получаем слоистый рутенат Sr_2RuO_4 , изоструктурный соединению La_2CuO_4 (рис. 1а), с параметрами решетки $a = b = 3,8694 \text{ \AA}$, $c = 12,764 \text{ \AA}$ при комнатной температуре [9]. При $n = 2$ формируется двухслойный металлический метамagnetик $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$ (рис. 1б). При $n = 3$ получаем соединение $\text{Sr}_4\text{Ru}_3\text{O}_{10}$ (рис. 1в). Наконец, при $n = \infty$ SrRuO_3 имеет искаженную кубическую перовскитную структуру. Двойной перовскит Ca_2YRuO_6 имеет, по сути, ту же структуру, что и SrRuO_3 , в которой каждый второй атом Ru замещен на атом Y. Мы начнем рассмотрение электронной структуры рутенатов с наиболее изученного и простого случая Sr_2RuO_4 .

2.1. Электронная структура и поверхность Ферми в Sr_2RuO_4

Рутенат Sr_2RuO_4 в отличие от недопированного антиферромагнитного диэлектрика La_2CuO_4 с одной дыркой, локализованной на меди в $d_{x^2-y^2}$ орбитали, имеет четыре валентных электрона в ионе Ru^{4+} , заполняющих t_{2g} состояния. В результате три t_{2g} зоны, сформированные с участием (p-d)-π гибридных орбиталей, заполнены на 4/3. Таким образом, многозонность в рутенате обеспечивает металлическое состояние с тремя листами поверхности Ферми. В этом смысле можно назвать Sr_2RuO_4 самодопированной системой, в отличие от La_2CuO_4 .

Поскольку (p-d)-π связь более слабая, чем (p-d)-σ, то примешивание p-состояний кислорода в рутенатах меньше, чем в купратах. Так, доля p-состояний вблизи уровня Ферми в Sr_2RuO_4 равна 16 %, в то время как доля

Таблица. Наиболее исследованные рутенаты, их электрические и магнитные свойства

Соединение	Металл/ диэлектрик	Магнетизм	Сверхпроводимость
Sr_2RuO_4	Металл, ферми-жидкость	Парамагнетик с обменным усилением	Триплетный сверхпроводник, $T_c = 1,5 \text{ К}$
Ca_2RuO_4	Диэлектрик Мотта–Хаббарда	Антиферромагнетик $T_N = 113 \text{ К}$	—
$\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$	Металл, Не ферми-жидкость	Метамagnetик вблизи квантовой критической точки	?
$\text{Ca}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$	"Плохой" металл	Антиферромагнетик $T_N = 56 \text{ К}$	Пока не обнаружена, возможна при улучшении качества образцов
SrRuO_3	Металл, Не ферми-жидкость	Ферромагнетик $T_M = 165 \text{ К}$	Несверхпроводник
CaRuO_3	"Плохой" металл	Парамагнетик вблизи ферромаг- нитной неустойчивости	Несверхпроводник
Sr_2YRuO_6	Диэлектрик	Антиферромагнетик $T_N = 26 \text{ К}$	—
$\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$	Металл	Магнетик, $T_M = 133 \text{ К}$ Ферро-, антиферро-? Возможно, слабый ферромагнетик	Сверхпроводник $T_c^{\text{on}} \sim 40 \text{ К}^*$

* T_c^{on} — температура начала перехода.

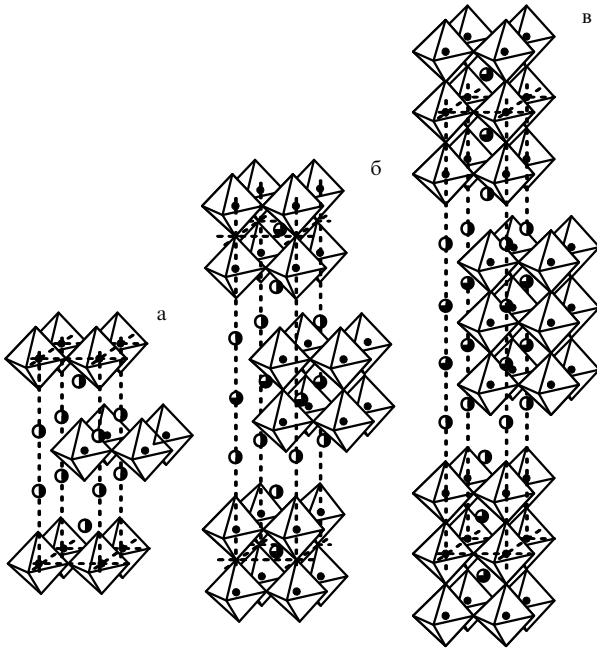


Рис. 1. Элементарные ячейки первых трех членов ряда Руддлессдена – Поппера [8].

4d состояний Ru составляет 84 % [10]. Расчеты зонной структуры Sr_2RuO_4 методом LDA [11, 12] выявили 3 зоны (α , β и γ), пересекающие уровень Ферми. Аналитические выражения для законов дисперсии каждой зоны $E_\lambda(k)$ ($\lambda = \alpha, \beta, \gamma$) получены методом сильной связи [10]. Здесь индекс γ соответствует d_{xy} орбитали, а α и β соответствуют зонам, сформированным d_{yz} , d_{zx} орбиталями. Зонная структура Sr_2RuO_4 сильно анизотропна, дисперсия вдоль c -оси мала. Так, скорости на поверхности Ферми равны [12]:

$$v_z = 1,4 \times 10^6 \text{ см с}^{-1}, \quad v_x = 2,4 \times 10^7 \text{ см с}^{-1}.$$

В результате поверхность Ферми имеет вид слегка гофрированных цилиндров, сечение которых базисной плоскостью показано на рис. 2. Здесь дырочная α -зона формирует сплюснутый цилиндр, центрированный в точке $X = (\pi/a, \pi/a)$, а зоны β и γ образуют электронные цилиндры с центром в точке Γ . Зоны α и β близки к квазиодномерным d_{yz} , d_{zx} , за счет слабого межзонного перескока $t_\perp \approx 0,025$ эВ [13] их вырождение снимается. Экспериментальные исследования поверхности Ферми в Sr_2RuO_4 с помощью измерений квантовых осцилляций сопротивления (эффект Шубникова – де Гааза) и магнитной восприимчивости (эффект де Гааза – ван Альфена) полностью подтвердили вид рассчитанной в зонной теории поверхности Ферми [14, 15].

Несмотря на большую разницу в величинах сопротивления вдоль и поперек RuO_2 -плоскостей, $\rho_c/\rho_{ab} \geq 500$, температурные зависимости как ρ_{ab} , так и ρ_c при $T < 25$ К описываются ферми-жидкостным законом T^2 [3]. При $T > 25$ К появляются отклонения от зависимости вида T^2 . При высоких температурах ($T > 100$ К) ρ_{ab} приближенно линейно зависит от T , а ρ_c падает с ростом T ; такие зависимости характерны и для купратов.

Дальний магнитный порядок в Sr_2RuO_4 отсутствует, но магнитная восприимчивость значительно превышает

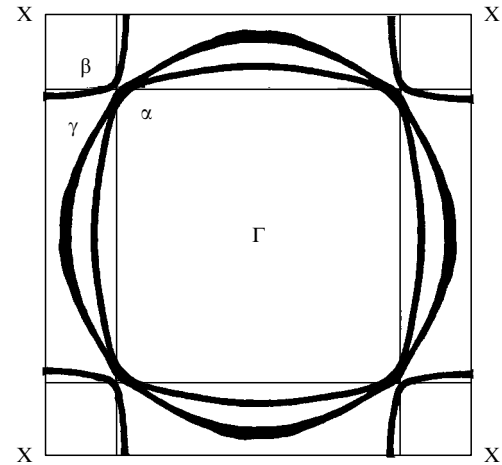


Рис. 2. Три сечения ферми-поверхности Sr_2RuO_4 в базисной плоскости объемно-центрированной тетрагональной зоны Бриллюэна [13].

паулиевскую восприимчивость свободных электронов χ_0 . Согласно магнитным измерениям [3], $\chi/\chi_0 = 7,3$, что свидетельствует о сильных спиновых флуктуациях. Действительно, расчет фактора Стонера $IN(0)$, где I — обменный параметр при $q = 0$, $N(0)$ — плотность состояний на уровне Ферми, дал следующие значения:

$$IN(0) = 0,82 [11], \quad IN(0) = 0,89 [13].$$

Эти значения близки к критическому значению $IN(0) = 1$, определяющему неустойчивость парамагнитного состояния относительно перехода в ферромагнитное состояние в зонной теории магнетизма (критерий Стонера).

В SrRuO_3 параметр Стонера $IN(0) = 1,23$ [16], так что критерий Стонера выполняется и этот рутенат является металлическим ферромагнетиком с магнитным моментом $\mu = 1,6\mu_B$ на формульную единицу и $T_c = 150$ К [17–21]. Причина усиления параметра Стонера в кубическом кристалле SrRuO_3 по сравнению со слоистым Sr_2RuO_4 заключается в более сильной p – d -гибридизации и увеличении вклада кислородных p -состояний в плотность состояний на уровне Ферми $N(0)$.

Более поздние расчеты [22] показали, что в Sr_2RuO_4 сильны не только ферромагнитные, но и антиферромагнитные флуктуации. Действительно, из-за квазидвумерного характера α - и β -сечений листы поверхности Ферми в пренебрежении межзонной гибридизацией ($t_\perp = 0$) будут параллельными плоскостями, разделенными вектором $2\pi/3a$ вдоль направлений x и y (см. рис. 2). Такие поверхности Ферми обладают свойством нестинга, приводящим к пикам статической магнитной восприимчивости, максимальной в точке $\mathbf{q} = \mathbf{Q} = (2\pi/3a, 2\pi/3a)$. Восприимчивость зонных электронов

$$\chi_0(q) = \sum_{kij} M_{ki,k+q,j} \frac{f_F(\epsilon_{k,i}) - f_F(\epsilon_{k+q,j})}{\epsilon_{k+q,j} - \epsilon_{k,i}}, \quad (1)$$

где $f_F(\epsilon_{ki})$ есть функция распределения Ферми–Дирака для электронов зоны i , а матричный элемент $M_{ki,k+q,j}$ в простейшем приближении считается равным 1 для одинаковых зон (i, j) и нулю для разных, записана в работе

[22] в виде

$$\chi_0(q) = N(0) + \chi_n(q). \quad (2)$$

Здесь $\chi_n(q)$ обозначает вклад в восприимчивость, определяемый нестингом. Как давно известно, эти вклады логарифмически велики [23–25]. Полная восприимчивость в приближении хаотических фаз равняется

$$\chi(q) = \frac{\chi_0(q)}{1 - I(q)\chi_0(q)} = \frac{\chi_0(q)}{1 - I(q)N(0) - I(q)\chi_n(q)}. \quad (3)$$

Если $I(Q)N(0) + I(Q)\chi_n(Q) > I(0)N(0)$, антиферромагнитные (АФМ) флуктуации сильнее ферромагнитных (ФМ). В расчетах [22] получилось $I(0)N(0) = 0,82$ и $I(Q)N(0) + I(Q)\chi_n(Q) = 1,02$, т.е. АФМ флуктуации сильнее, чем ФМ. Более того, из этих расчетов следует неустойчивость однородного парамагнитного состояния относительно образования статической волны спиновой плотности (ВСП) с утроением элементарной ячейки вдоль направлений x и y , чего нет в эксперименте. Повидимому, грубое приближение для матричных элементов привело к завышению $\chi_n(Q)$, однако вывод о том, что параметр Стонера близок к 1 для $q = 0$ и $q = Q$, остается справедливым. Конкуренция ФМ и АФМ флуктуаций такова, что ни один тип дальнего порядка не может установиться. Хрупкость баланса между этими двумя видами флуктуаций видна также из того факта, что замещение рутения немагнитной примесью Ti в $\text{Sr}_2\text{Ru}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_4$ приводит к появлению ФМ состояния уже при $x > 2,5\%$ [26].

Экспериментально сильные ФМ флуктуации обнаруживаются по сдвигу Найта в измерениях ЯМР на ядрах ^{17}O [27]. Ярким подтверждением предсказаний работы [22] о сильных АФМ флуктуациях с вектором $q = Q = (2\pi/3a, 2\pi/3a)$ явилось обнаружение несоизмеримого пика с $q = (0,6\pi/a, 0,6\pi/a, 0)$ в неупругом рассеянии нейтронов [28]. Таким образом, и теория, и эксперимент подтверждают наличие сильных и конкурирующих ФМ и АФМ спиновых флуктуаций в Sr_2RuO_4 . Значение этих флуктуаций для сверхпроводимости будет рассмотрено ниже в разделе 2.5.

2.2. Эффекты сильных электронных корреляций в Sr_2RuO_4

Успехи зонной теории в предсказании формы поверхности Ферми и пика с $q = Q$ в неупругом рассеянии нейтронов привели к распространению точки зрения о том, что Sr_2RuO_4 является хорошим зонным металлом, в котором эффекты сильных электронных корреляций (СЭК) неважны. Однако с общей точки зрения обосновать такой вывод трудно. Действительно, обычно эффекты СЭК считаются несущественными, если кинетическая энергия электронов, мерой которой является ширина зоны W , велика по сравнению с кулоновской энергией, которая может быть охарактеризована внутриатомным матричным элементом Хаббарда U . При ширинах зон $W_i \sim 1$ эВ для Sr_2RuO_4 нет оснований для неравенства $W_i \gg U$. Что касается значения параметра U , в настоящее время нет способа непосредственного вычисления его из первых принципов. Ясно только, что для 4d-электронов параметр U должен быть меньше, чем для 3d-электронов. Поскольку средний радиус 4d-оболочки в два раза больше, чем 3d-оболочки, можно грубо оценить $U_{4d} = U_{3d}/2$. Для 3d-электронов меди в купратах пара-

метр U , согласно оценкам из различных экспериментов, лежит в интервале $U_{\text{Cu}} \sim 4-8$ эВ. Тогда для Ru можно ожидать, что $U_{\text{Ru}} \sim 2-4$ эВ, и это означает, что электронная система в Sr_2RuO_4 находится в режиме промежуточных корреляций вблизи от точки перехода Мотта–Хаббарда.

Кроме этих общих аргументов, существуют прямые экспериментальные указания на эффекты СЭК в Sr_2RuO_4 :

а) высокие значения эффективных масс электронов, измеренных методом де Гааза–ван Альфена [14, 15], $m_\alpha = 3,4m_e$, $m_\beta = 6,6m_e$, $m_\gamma = 12m_e$, где m_e — масса свободного электрона. За счет эффектов зонной структуры масса зонного электрона превышает m_e , тем не менее экспериментальная эффективная масса в 3–4 раза превышает расчетную. Такое же отношение масс получено из измерений удельной теплоемкости [29]. Несколько меньшее отношение масс, равное 2,5, следует из данных по фотоэмиссии электронов [30];

б) подавление одночастичной плотности состояний в низкоэнергетической области 0,5–2,5 эВ ниже уровня Ферми, проявляющееся в спектрах фотоэмиссии из валентной зоны [31] (рис. 3). Наиболее ярко этот эффект виден в спектрах фотоэмиссии с угловым разрешением (ARPES), позволяющим непосредственно измерять зонную структуру в квазидвумерных системах. На рисунке 4 показаны данные ARPES для Sr_2RuO_4 [32], а также результаты зонного расчета [11]. Видно, что в интервале энергий связи (0,5 эВ, 3 эВ) имеется несколько зон в расчете, которые не проявляются в эксперименте;

в) экспериментальное значение плотности состояний на уровне Ферми $N(0)$ [31] в 3 раза меньше теоретического, полученного методом LDA. Расчет собственно-энергетических поправок к одночастичным энергиям в рамках многозонной модели Хаббарда [33] позволил понизить $N(0)$ до экспериментального значения. Согласно [33], Sr_2RuO_4 является системой с промежуточными корреляциями, $U \sim W$;

г) в фотоэмиссионных спектрах [34] обнаружен низкоэнергетический спутник с энергией связи 1,5 эВ, проинтерпретированный авторами [34] как проявление нижней хаббардовской зоны. Из этих данных получена оценка $U = 2,4$ эВ, что вместе с шириной зоны $W = 1,4$ эВ дает отношение $U/W = 1,7$. Однако позднее этот спутник был связан с загрязнением поверхности образца [31].

Таким образом, из рассмотренных теоретических и экспериментальных данных следует, что эффекты СЭК в рутенатах безусловно есть, но проявляются они слабее, чем в купратах. Для Sr_2RuO_4 мы ожидаем режим промежуточных корреляций $U \sim W$, близкий к границе перехода Мотта–Хаббарда. Как мы увидим ниже, изоэлектронный рутенат Ca_2RuO_4 уже является диэлектриком Мотта–Хаббарда. Другой пример изоструктурного и изоэлектронного соединения дает Sr_2FeO_4 , также антиферромагнитный диэлектрик. В связи с этим возникает вопрос, как примирить вывод о наличии СЭК с $U \sim W$ с результатами зонной теории, обсуждавшимися в предыдущем разделе 2.1?

Дело в том, что успехи зонной теории, такие как правильная форма поверхности Ферми и положение пиков восприимчивости в k -пространстве, обусловлены самим фактом наличия поверхности Ферми, т.е. фермижидкостными свойствами Sr_2RuO_4 . Метод LDA учи-

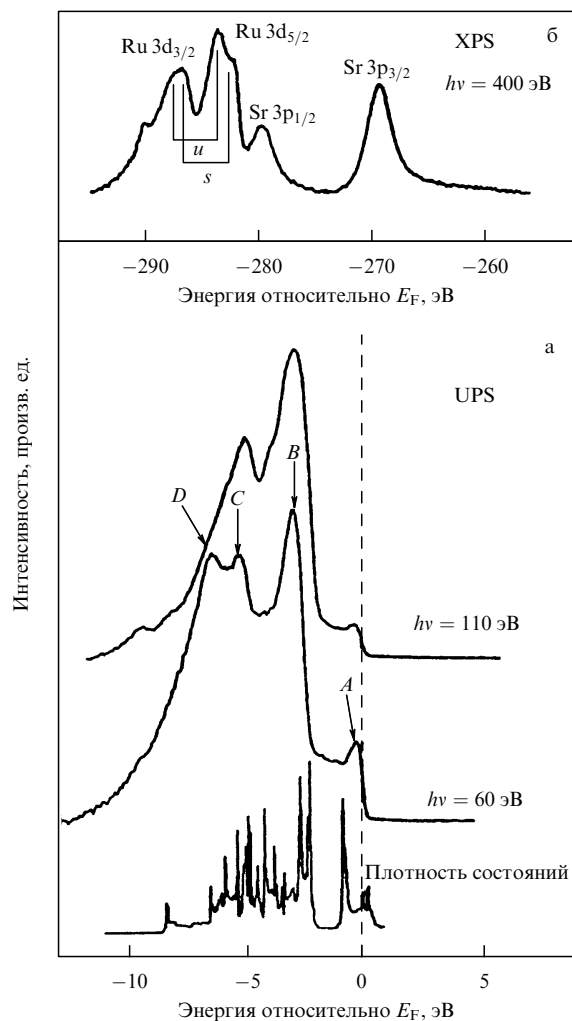


Рис. 3. Спектры УФ (а) и рентгеновской (б) фотоэмиссии из валентной зоны Sr_2RuO_4 при разных энергиях падающего фотона. Для сравнения дана одноэлектронная плотность состояний [12] (из работы [31]).

тывает в некоторой степени кулоновское межэлектронное взаимодействие, но становится неадекватным в области $U \gtrsim W$. Из опыта исследования электронной структуры купратов известно, что поверхность Ферми в первопринципных LDA-расчетах для металлической оптимально допированной области концентраций совпадает с экспериментальной поверхностью Ферми [35]. При этом ширины зон и дисперсия вдали от уровня Ферми не совпадают. На рисунке 4 мы также видим пример того, что для Sr_2RuO_4 экспериментальная поверхность Ферми (в которую дают вклад эффекты СЭК) совпадает с LDA-расчетом, но ширина зоны в эксперименте намного меньше, чем в зонной теории.

Что касается первопринципных расчетов зонной структуры с явным учетом СЭК, в литературе известно несколько подходов, например LDA+ U [36], LDA-SIC [37], LDA++ (LDA+ U + Σ) [38]. В области $U \gtrsim W$ наиболее адекватным, по нашему мнению, является метод LDA++. Недавно этим методом были получены очень впечатляющие результаты по расчету электронной структуры и магнитных свойств металлического железа, а именно: дисперсия магновов [39], намагниченность и восприимчивость как флуктуации температуры ниже и

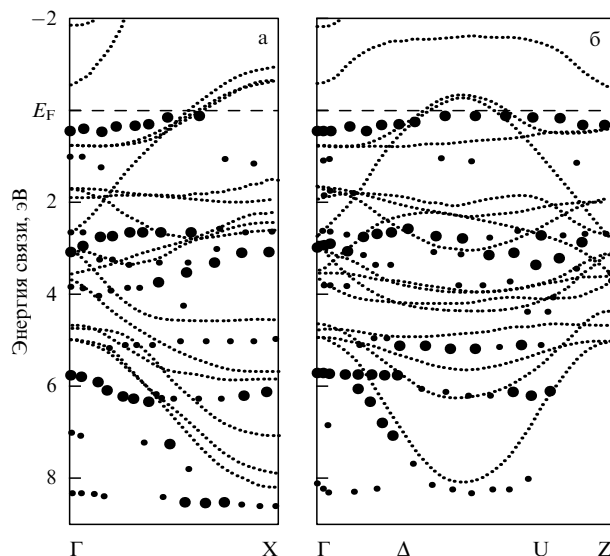


Рис. 4. Экспериментальная зонная структура Sr_2RuO_4 , измеренная по фотоэмиссионным спектрам с угловым разрешением. Большие и маленькие точки показывают сильные и слабые пики в данных ARPES [32]. Пунктиром показана теоретическая зонная структура [11].

выше точки Кюри [40] количественно совпадают с экспериментом. Метод LDA++ основан на сочетании первопринципных LDA-зонных расчетов и учета СЭК в приближении динамического среднего поля (DMFT), разработанного для описания эффектов СЭК в модели Хаббарда (см. обзоры [41, 42]). Для Sr_2RuO_4 расчет зонной структуры методом LDA++ выполнен в работе [43]. Результаты для закона дисперсии и поверхности Ферми представлены на рис. 5, из которого видно, что поверхность Ферми с учетом корреляций совпадает с поверхностью Ферми в LDA-расчете, но ширина зоны с учетом эффектов СЭК намного меньше, чем в LDA. Отметим, что кулоновские матричные элементы во всех расчетах являются подгоночными параметрами, в работе [43] расчеты проводились при $U = 1,2$ эВ и $J = 0,2$ эВ, где J — величина внутриатомного хундовского обменного параметра.

2.3. Сравнение структурных свойств Sr_2RuO_4 и La_2CuO_4

Sr_2RuO_4 кристаллизуется в структуре типа K_2NiF_4 так же, как и La_2CuO_4 . Для купратов известны структурные фазовые переходы, поэтому возникает вопрос о возможных структурных переходах в Sr_2RuO_4 . Для купратов семейства La_2CuO_4 с симметрией Т-фазы имеется ряд низкотемпературных фаз, связанных с поворотами CuO_6 -октаэдров вокруг осей, лежащих в плоскости ab (мягкая мода Σ_4) [44]. Такие вращения характеризуются опрокидыванием (tilting) октаэдров. Повороты октаэдров вокруг c -оси с вращательной модой Σ_3 не приводят к структурному переходу в La_2CuO_4 . В то же время родственное семейство $R_2\text{CuO}_4$ (R — редкая земля) с симметрией Т'-фазы обнаруживает структурные искажения, обусловленные вращениями CuO_4 -квадратов вокруг c -оси [45]. Более того, аналогичный тип структурных искажений наблюдался в веществах Sr_2RhO_4 [46] и Sr_2IrO_4 [47], которые изоструктурны соединениям La_2CuO_4 и Sr_2RuO_4 .

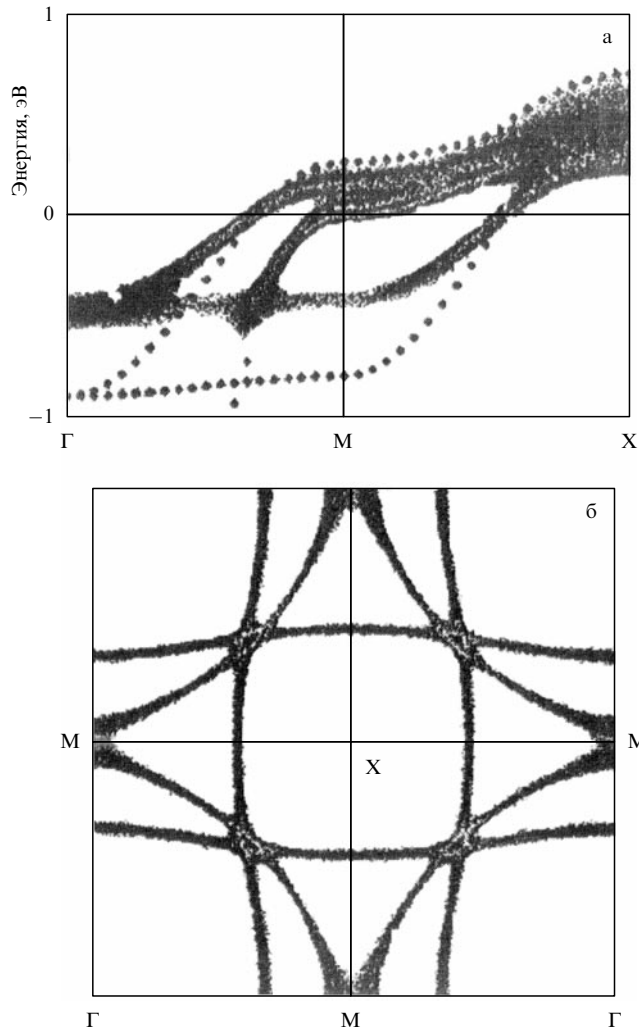


Рис. 5. Зонная структура квазичастиц (а) и поверхность Ферми (б) в Sr_2RuO_4 , рассчитанная методом LDA++ [43]. Точками показана одноэлектронная зонная структура в методе сильной связи.

Динамика решетки монокристаллов Sr_2RuO_4 была исследована методом неупругого рассеяния нейтронов [48]. Законы дисперсии фононов для трех различных типов колебаний вдоль направления $[1,1,0]$ показаны на рис. 6. Здесь точки представляют экспериментальные данные, сплошные линии — расчет в оболочечной модели. Видно отсутствие всяких намеков на нестабильность моды Σ_4 , характерной для La_2CuO_4 . В то же время мода Σ_3 (вращения вокруг c -оси) заметно смягчается на границе зоны Бриллюэна. Частота соответствующих колебаний, хоть и понижается, но остается конечной, так что решетка Sr_2RuO_4 стабильна относительно колебаний симметрии Σ_3 . Тем не менее температурные зависимости частоты и ширины линии Σ_3 аномальны, в отличие от моды Σ_4 [48]. Частота моды Σ_3 очень слабо зависит от компоненты q_z , т.е. вращательные флуктуации вокруг оси c имеют четко выраженный квазидвумерный характер. Авторы [48] не делают определенных выводов о причине смягчения моды Σ_3 . По нашему мнению, это может быть еще одно проявление нестинга поверхности Ферми, который дает большие вклады не только в магнитную восприимчивость, но и в диэлектрическую поляризуемость [49].

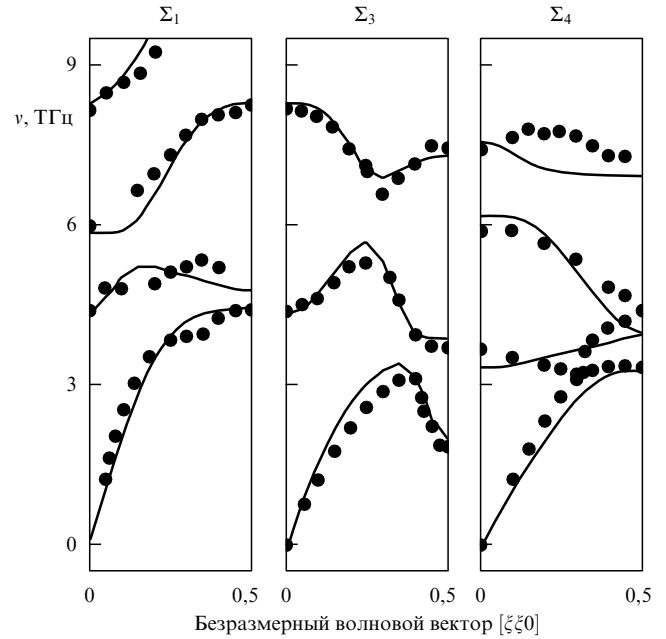


Рис. 6. Низкочастотная часть законов дисперсии фононов различной симметрии вдоль направления $[110]$ зоны Бриллюэна, измеренная методом неупругого рассеяния нейтронов на монокристалле Sr_2RuO_4 . Видно значительное смягчение вращательной моды Σ_3 на границе зоны [48].

2.4. Основные свойства сверхпроводящего состояния

В первом сообщении [3] о сверхпроводимости в Sr_2RuO_4 была получена величина $T_c = 0,93$ К; сверхпроводимость фиксировалась как по эффекту Мейснера, так и по резистивным измерениям для ρ_{ab} и ρ_c . Плотность критического тока, измеренного при $T = 0,32$ К, составила $j_c = 2,0$ А см $^{-2}$ для ab -плоскости и $j_c = 0,018$ А см $^{-2}$ вдоль оси c , фактор анизотропии j_c равен 110. Измерения проводились на монокристаллах размерами $2 \times 2 \times 0,1$ мм 3 , выращенных методом плавающей зоны (floating-zone method) [50].

В дальнейшем выяснилось, что величина T_c сильно зависит от концентрации немагнитных примесей и дефектов кристаллической решетки [51]. Лучшие монокристаллы, получаемые в настоящее время в университете Киото [52], имеют размеры до 4 см. В этих кристаллах длина свободного пробега электронов $l \sim 2000$ нм, отношение $l/\xi = 30$, так что реализуется чистый предел. Максимальная T_c достигает значения $T_c = 1,489$ К. На рисунке 7 показана зависимость T_c от величины остаточного сопротивления ρ_0 , определенного из температурной зависимости удельного сопротивления $\rho = \rho_0 + AT^2$ в интервале $4,2$ К $< T < 25$ К. Величина ρ_0 определяется концентрацией дефектов решетки (белые кружки с номерами от 1 до 10) и примесью Al (черные кружки, данные работы [53]). Сплошная линия на рис. 7 показывает подгонку [53] под теорию Абрикосова – Горькова для разрушения пар магнитными примесями [54].

Исследование температурной зависимости критического поля H_{c2} для образцов Sr_2RuO_4 позволило авторам [51] установить следующую зависимость:

$$H_{c2,||c}(0) = aT_c^2, \quad (4)$$

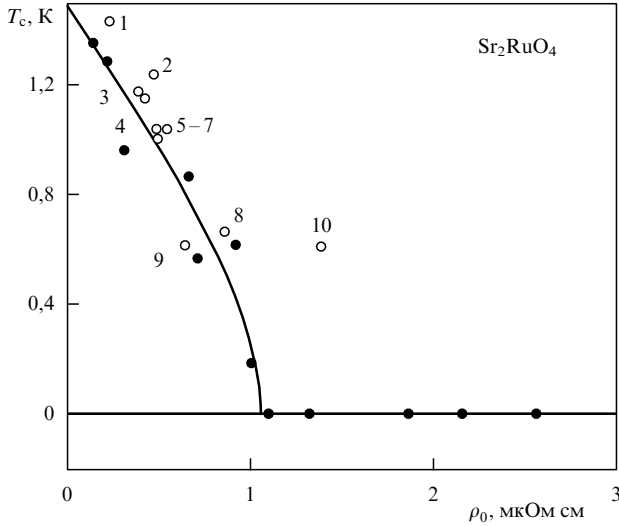


Рис. 7. Зависимость T_c от остаточного сопротивления ρ_0 в Sr_2RuO_4 , цифры соответствуют различным образцам из работы [51], сплошная линия соответствует модифицированной теории Абрикосова–Горькова.

где $a = 0,029 \text{ Тл К}^{-2}$. Используя формулу Гинзбурга–Ландау для анизотропных трехмерных сверхпроводников

$$H_{c2,||c}(0) = \frac{\phi_0}{2\pi\xi_{ab}(0)^2}, \quad (5)$$

где ϕ_0 — квант потока и $\xi_{ab}(0)$ — длина когерентности в плоскости ab , можно установить связь между экспериментальными значениями $\xi_{ab}(0)$ и T_c :

$$\xi_{ab}(0) = \left(\frac{\phi_0}{2\pi a} \right)^{1/2} \frac{1}{T_c}. \quad (6)$$

Этому соотношению удовлетворяют как данные [51], так и данные предыдущих работ [55, 56]. Для определения длины свободного пробега l на основе измерений остаточного сопротивления ρ_0 использовалась формула

$$l = \frac{2\pi\hbar d}{e^2 \rho_0 \sum_i k_F^i}, \quad (7)$$

где расстояние между слоями $d = 6,4 \text{ \AA}$, сумма k_F по трем сечениям α , β , γ поверхности Ферми известна из измерений квантовых осцилляций де Гааза–ван Альфена. Таким образом, можно связать l с ρ_0 и, с помощью рис. 7, с T_c . С другой стороны, ξ_{ab} выражается через T_c по формуле (6). В результате авторы [51] получили связь между $\xi_{ab}(0)$ и длиной свободного пробега (рис. 8). Эта связь совершенно не похожа на традиционную для БКШ-сверхпроводников зависимость

$$\frac{1}{\xi_P} = \frac{1}{\xi_0} + \frac{1}{\beta l}, \quad (8)$$

где ξ_0 — собственная длина когерентности; как видно из рис. 8, $\xi_0 \approx 720 \text{ \AA}$. В уравнении (8) константа $\beta \sim 1$, пишардовская длина когерентности ξ_P сравнима с $\xi_{GL}(0)$. Из формулы (8) следует, что $\xi_{ab}(0)$ убывает при уменьшении l , что противоречит экспериментальным данным в Sr_2RuO_4 .

Температурная зависимость $H_{c2,||c}$ в Sr_2RuO_4 также отличается от БКШ-типа. Для обычных сверхпроводни-

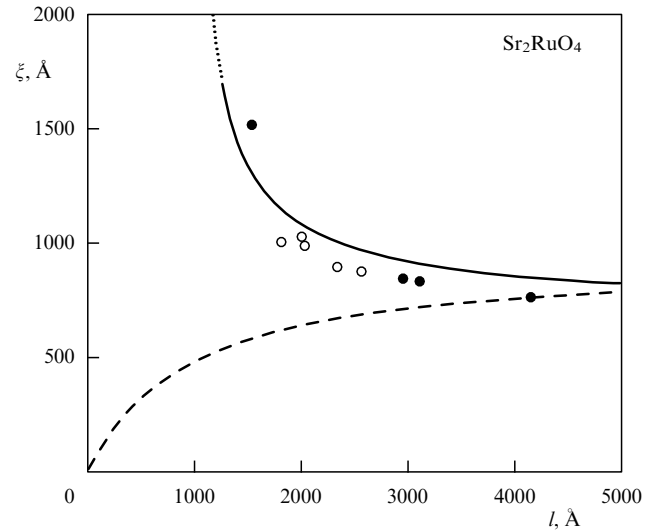


Рис. 8. Корреляционная длина $\xi_{ab}(0)$ как функция длины свободного пробега l . Нижняя кривая (штриховая линия) показывает зависимость $\xi_{ab}(0)$ от l для обычного сверхпроводника БКШ-типа [51].

ков s-типа зависимость $H_{c2}(T)$ очень слабо (на несколько процентов) отличается от T^2 . Для Sr_2RuO_4 отличие превышает 10 % [51].

Таким образом, тщательный анализ зависимости T_c , электрических и магнитных свойств Sr_2RuO_4 от концентрации немагнитных дефектов и температуры указывает на отличие сверхпроводящего состояния от типичного сверхпроводника БКШ. Существуют и прямые экспериментальные доказательства экзотичности сверхпроводящего состояния в Sr_2RuO_4 , которые мы рассмотрим в следующем разделе.

2.5. Симметрия параметра порядка в Sr_2RuO_4

Еще до появления прямых экспериментов было теоретически предсказано спин-триплетное сверхпроводящее состояние в Sr_2RuO_4 [57]. Авторы [57] основывались на экспериментальных данных [3] о большом усилении парамагнитной восприимчивости по сравнению с паулиевской, на факте ферромагнитного состояния в SrRuO_3 и на предположении о роли хундовского обмена в формировании $S = 1$ триплетных состояний двух дырок в (d_{yz}, d_{zx}) -орбиталях. Они рассмотрели триплетную сверхпроводимость на квадратной решетке как двумерный электронный аналог сверхтекучей А-фазы в ^3He .

Как известно (см., например, [58]), для спин-триплетного спаривания волновая функция пары может быть записана как матрица в спиновом пространстве:

$$\Psi^I = g_1(k)|\uparrow\uparrow\rangle + g_2(k)(|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle) + g_3(k)|\downarrow\downarrow\rangle = \begin{pmatrix} g_1(k) & g_2(k) \\ g_2(k) & g_3(k) \end{pmatrix}, \quad (9)$$

где собственные состояния оператора S^z с проекциями $+1, 0, -1$ имеют вид

$$|\uparrow\uparrow\rangle = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad |\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad |\downarrow\downarrow\rangle = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}.$$

Другая возможность записи волновой функции спин-триплетной пары использует базис спиновых матриц:

$$i\sigma_y = (i\sigma_x\sigma_y, i\sigma_y\sigma_y, i\sigma_z\sigma_y),$$

а именно:

$$\Psi^I = i(\mathbf{d}(\mathbf{k}) \cdot \boldsymbol{\sigma}) \sigma_y = \begin{pmatrix} -d_x(k) + id_y(k), & d_z(k) \\ d_z(k), & d_x(k) + id_y(k) \end{pmatrix}. \quad (10)$$

Компоненты вектора $\mathbf{d}$ линейно выражаются через амплитуды $g_x(\mathbf{k})$:

$$g_1 = -d_x + id_y, \quad g_2 = d_z, \quad g_3 = d_x + id_y.$$

Из-за принципа Паули орбитальная часть волновой функции с $S = 1$ должна быть пространственно нечетной, так что орбитальное квантовое число в (9) $l = 1, 3, \dots$. Соответственно, возможно $p, f, \dots$ спаривание. Как амплитуды $g_x(k)$, так и вектор $\mathbf{d}(\mathbf{k})$ являются в случае p -спаривания нечетными функциями $\mathbf{k}$: $g_x(-k) = -g_x(k)$, $\mathbf{d}(-\mathbf{k}) = -\mathbf{d}(\mathbf{k})$.

В тетрагональном кристалле параметр порядка $\mathbf{d}(\mathbf{k})$ должен преобразовываться по одному из нечетных неприводимых представлений, среди которых четыре одномерных и одно двумерное [57, 58]. Для дальнейшего выбора симметрии щели необходимо обратиться к эксперименту. Информацию о спиновом состоянии параметра порядка получают из измерений сдвига Найта в ЯМР-экспериментах и рассеяния поляризованных нейтронов, а об орбитальном состоянии — из измерений мюонного спинового резонанса (μSR) и симметрии решетки вихрей.

Измерения сдвига Найта на ядрах Ru ниже T_c технически сложны ввиду малого гиромагнитного отношения для ^{101}Ru , $^{101}\gamma = 0,2993 \text{ МГц кЭ}^{-1}$, что требует больших внешних полей, превышающих критические поля $H_{c2,\parallel c}(0) = 0,75 \text{ кЭ}$ и $H_{c2,\parallel ab}(0) = 15 \text{ кЭ}$. Поэтому ЯМР-эксперименты были выполнены на ядрах изотопа ^{17}O (со спином ядра $I = 5/2$), замещающего изотоп ^{16}O ($I = 0$). На рисунке 9 показана температурная зависимость сдвига Найта для ЯМР на ^{17}O в магнитном поле $H = 6,5 \text{ кЭ}$, параллельном плоскости RuO_2 [59]. В пределах погрешности эксперимента изменений в точке T_c нет, что доказывает спин-триплетное спаривание. К сожалению, из-за малого значения $H_{c2,\parallel c}$ невозможно измерить сигнал ЯМР в поле, перпендикулярном плоскости RuO_2 . Измерения рассеяния поляризованных нейтронов также подтверждают триплетное спиновое состояние пар в Sr_2RuO_4 [60].

Нарушение инвариантности сверхпроводящего состояния относительно инверсии было обнаружено по увеличению скорости мюонной спиновой релаксации ниже T_c [61]. Этот эксперимент выделяет параметр порядка E_u с $S_z = 0$ и $l_z = \pm 1$ (киральная p -волна):

$$\mathbf{d}(\mathbf{k}) = \hat{z} \Delta_0 (k_x \pm ik_y), \quad \hat{z} \equiv |S_z = 0\rangle. \quad (11)$$

Амплитуда такой щели изотропна, $\Delta(k) = \Delta_0 (k_x^2 + k_y^2)^{1/2}$, и на цилиндрической поверхности Ферми в Sr_2RuO_4 щель нигде не обращается в нуль. Это поведение, однако, противоречит ряду экспериментов, указывающих на наличие линии нулей в сверхпроводящем состоянии. Сюда относятся: степенная при $T \rightarrow 0$ температурная зависимость удельной теплоемкости, $C(T) \sim T^2$ [62, 63], скорости релаксации ядерного квадрупольного резонанса $T_1^{-1} \sim T^3$ [64], удельной теплопроводности $\kappa(T) \sim T^2$

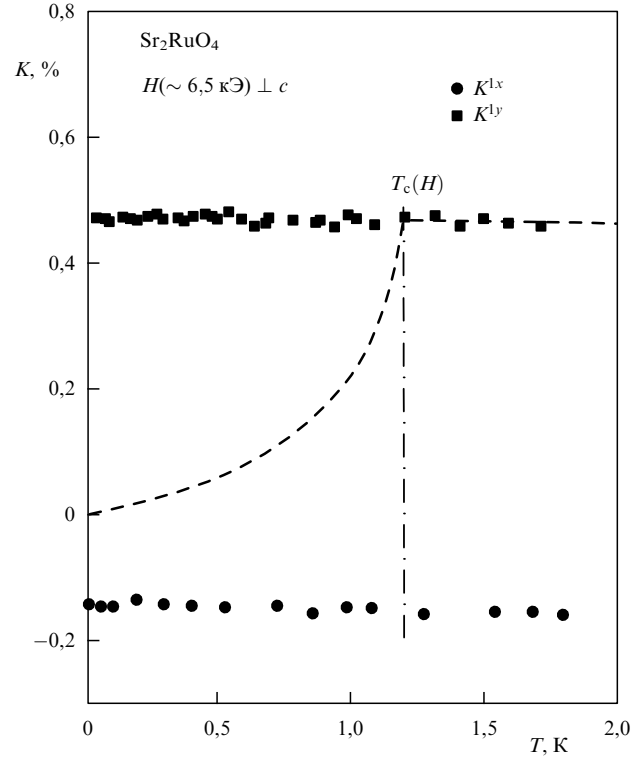


Рис. 9. Температурная зависимость сдвига Найта в ЯМР-измерениях на ^{17}O в Sr_2RuO_4 , доказывающая спин-триплетное состояние куперовских пар. Штриховая линия — теория БКШ для синглетного спаривания [59].

[65, 66], глубины проникновения [67] и поглощения ультразвука [68].

Для устранения этих противоречий было предложено несколько модификаций симметрии параметра порядка: анизотропная p -щель [69] или f -щель вида

$$\mathbf{d}(\mathbf{k}) = \hat{z} \Delta_0 (k_x \pm ik_y) g(\mathbf{k}), \quad (12)$$

где $g(\mathbf{k})$ — четная функция k , обращающаяся в нуль при некоторых значениях k , например, $g(k) = k_x k_y$ или $g(k) = k_x^2 - k_y^2$ [70–72]. Оба таких варианта f -щели имеют вертикальную линию нулей вдоль оси k_z , что должно приводить к сильной четырехкратной анизотропии теплопроводности $\kappa(\theta, H)$ в магнитном поле, где θ — полярный угол в плоскости ab , отсчитываемый от направления поля H . Между тем измерения $\kappa(\theta, H)$ для поля H , лежащего в плоскости ab , показали достаточно слабую анизотропию [65, 66], что позволяет предположить горизонтальную линию нулей в сверхпроводящей щели Sr_2RuO_4 .

Механизм формирования горизонтальной линии нулей был предложен недавно в работе [73] с учетом орбитальной структуры сверхпроводящего состояния, возникающего вследствие многозонности Sr_2RuO_4 . Дело в том, что магнитные флуктуации, приводящие к спин-триплетному спариванию [16, 22], из-за многозонности поверхности Ферми имеют существенную орбитальную зависимость, проявляющуюся, например, в измерениях ЯМР [27]. Как отмечено авторами [74], различная симметрия $\{xy\}$ и $\{yz, zx\}$ листов поверхности Ферми относительно отражений $z \rightarrow -z$ приводит к подавлению межзонного рассеяния куперовских пар

внутри одной RuO_2 -плоскости. Это означает, что активную роль в формировании сверхпроводимости играет только одна из зон, в то время как во второй зоне сверхпроводимость индуцируется слабыми возмущениями высшего порядка, например межплоскостными межзонными переходами. Тогда во второй зоне щель Δ_2 и собственная критическая температура $T_{c2}^{(0)}$ малы, что приведет при конечных температурах к наблюдаемой ненулевой плотности состояний на уровне Ферми с последующим кроссовером при $T \rightarrow 0$ к состоянию с ненулевой щелью. Конечно, из-за межзонных переходов возникает своеобразный эффект близости в k -пространстве, и T_c для всего кристалла одна, тем не менее представления об активной и пассивной для спаривания зонах допускают проверку экспериментом.

Дело в том, что для γ -зоны $\{xy\}$ -симметрии плотность состояний на уровне Ферми увеличена за счет особенности ван Хофа в направлении $[100]$, а для α, β -зон $\{yz, zx\}$ -симметрии эффективная (зависящая от углов) плотность состояний больше в $[110]$ -направлении [22, 75]. Согласно расчетам [75], для р-спаривания решетка вихрей Абрикосова в смешанном состоянии с $H \parallel z$ должна быть квадратной с осями квадрата, ориентированными вдоль $[100]$ или $[110]$ в зависимости от анизотропии плоскостной компоненты поля H_{c2} . Эксперименты по дифракции нейтронов [76] подтвердили квадратную решетку вихрей в Sr_2RuO_4 (рис. 10), более того симметрия дифракционной картины позволила авторам [76] сделать вывод о преобладающем вкладе γ -зоны в формировании сверхпроводимости. Любопытно, что измерения [76] при наименьшей величине внешнего поля $H = 5$ мТл с длиной волны нейтронов 30 Å обнаружили довольно большое расстояние между вихрями — 0,64 мкм. То, что именно γ -зона оказалась активной, вполне объяснимо, так как для нее можно ожидать

наиболее сильного спин-флуктуационного взаимодействия. Именно для γ -зоны эксперименты по эффекту де Гааза – ван Альфена [14] дают наибольшее значение эффективной массы (см. раздел 2.2). Зонные расчеты парциальных вкладов в спиновую восприимчивость [72] также показывают наибольший вклад от γ -зоны. Несмотря на то, что нестинг с $\mathbf{Q} = (2\pi/3a, 2\pi/3a, 0)$ изначально связан с квазиодномерными α, β -зонами, существующей малой гибридизации между α, β - и γ -зонами достаточно, чтобы вклад от нестинга усиливал парциальную восприимчивость γ -зоны.

Двухзонная модель сверхпроводимости с активной зоной 1 (γ -зона) и пассивной зоной 2 (α, β -зоны) была рассмотрена в работе [73]. Для зоны 1 щель не имеет нулей на поверхности Ферми,

$$d_1(\mathbf{k}) \sim (\sin k_x a + \sin k_y a). \quad (13)$$

За счет межплоскостного межзонного рассеяния куперовских пар спаривание в зоне 1 индуцирует щель в зоне 2:

$$d_2(\mathbf{k}) \sim \left(\sin \frac{k_x a}{2} \cos \frac{k_y a}{2} + \sin \frac{k_y a}{2} \cos \frac{k_x a}{2} \right) \cos \frac{k_z c}{2}. \quad (14)$$

Щель $d_2(\mathbf{k})$ имеет горизонтальную линию нулей при $k_z = \pm\pi/c$. Важно, что линия нулей сохранится и при небольшом подмешивании щели (13) к (14), сдвинется только позиция нулей вдоль оси k_z . Матричные элементы внутризонного и межзонного спаривания выбирались в виде

$$V_{11}(\mathbf{k}, \mathbf{k}') = -g_1 f(\mathbf{k}) f(\mathbf{k}'), \quad f(\mathbf{k}) = \frac{\mathbf{k}}{k_F}, \quad (15)$$

$$V_{22}(\mathbf{k}, \mathbf{k}') = -g_2 \tilde{f}(\mathbf{k}) \tilde{f}(\mathbf{k}'), \quad \tilde{f}(\mathbf{k}) = \sqrt{2} \frac{\mathbf{k}}{k_F} \cos \frac{k_z c}{2},$$

$$V_{12}(\mathbf{k}, \mathbf{k}') = -g_3 f(\mathbf{k}) \tilde{f}(\mathbf{k}').$$

Взаимодействие в активной зоне имеет характер притяжения ($g_1 > 0$), параметры g_2 и g_3 могут иметь любой знак. Плотности состояний на уровне Ферми распределены в соответствии с результатами измерений эффекта де Гааза – ван Альфена [14]:

$$\frac{N_1^{(0)}}{N_2^{(0)}} = \frac{N_\gamma(0)}{N_\alpha(0) + N_\beta(0)} = \frac{0,57}{0,43}.$$

Расчет удельной теплоемкости в двухзонной модели [73] дал ответ

$$C(T) = 2 \sum_{k,l} E_{k,l} \frac{df(E_{k,l})}{dT}, \quad (16)$$

где $E_{k,l} = \sqrt{v_{kl}^2 + \Delta_l^2(k)}$ обозначает энергию квазичастиц в зоне $l = 1, 2$ и $f(E)$ — соответствующее распределение Ферми. Результаты расчета показаны на рис. 11. Отметим, что при $g_2/g_1 = 0,85$ эффективные константы связи относятся как $\lambda_2/\lambda_1 = g_2 N_2(0)/g_1 N_1(0) = 0,64$, а отношение T_c в пассивной и активной зонах следующее:

$$\frac{T_{c,\alpha\beta}^{(0)}}{T_{c,\gamma}^{(0)}} = 0,086. \quad (17)$$

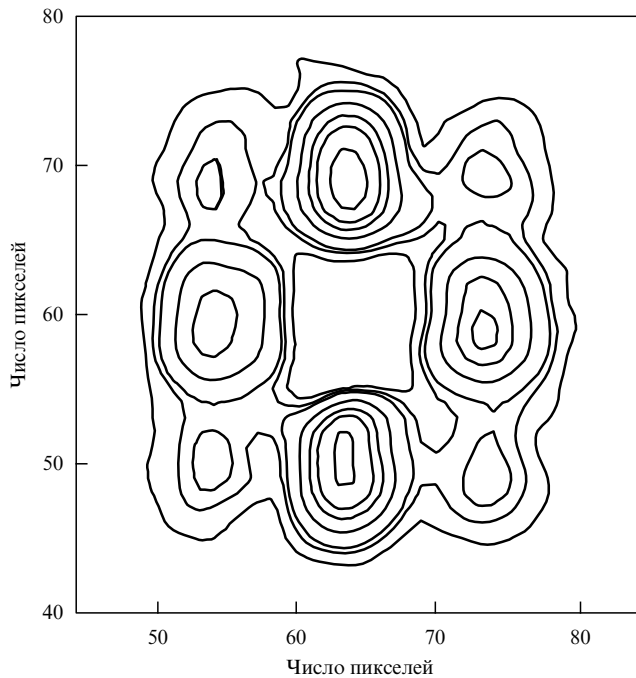


Рис. 10. Контур дифракции нейтронов на решетке вихрей Абрикосова в Sr_2RuO_4 [76]. Оси кристалла a, b совпадают с горизонтальной и вертикальной осями рисунка.

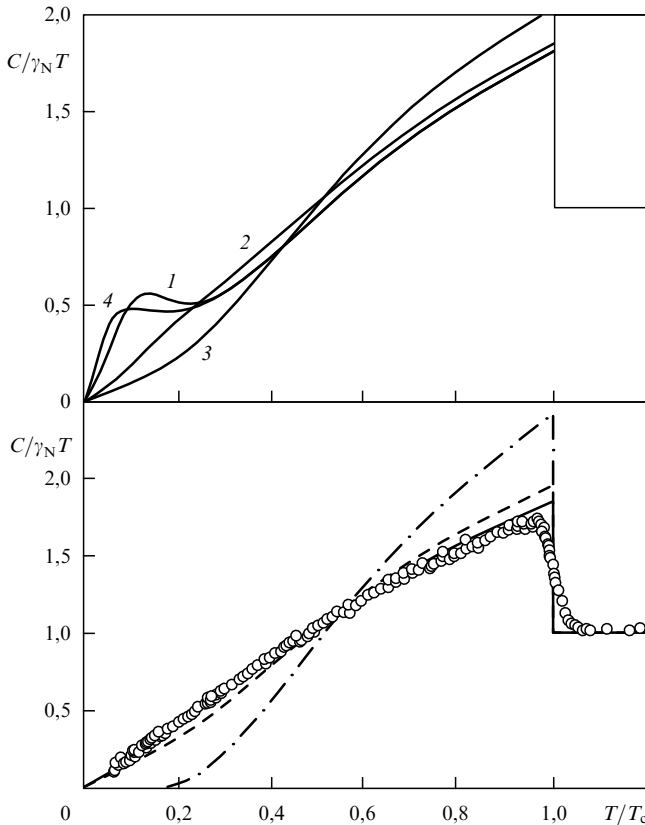


Рис. 11. Температурная зависимость теплоемкости в двухзонной модели Sr_2RuO_4 . Вверху показаны теоретические результаты со следующими параметрами: $g_2/g_1 = 0,85$, $g_3/g_1 = 0,01, 0,07, 0,20$ для кривых 1–3, соответственно. Кривая 4 отвечает случаю $g_2/g_1 = 0,1$ и $g_3/g_1 = 0,07$. Внизу: кружки показывают экспериментальные данные [62], сплошная линия — кривая 2 из верхнего рисунка. Также показаны результаты расчета в однозонной модели: анизотропная щель с линией нулей (штриховая линия) и изотропная щель (штрихпунктирная линия) [73].

В рамках двухзонной модели также описывается полевая зависимость остаточной плотности состояний при низких температурах. Уже малое магнитное поле $H \ll H_{c2}$ быстро восстанавливает до 40 % полной плотности состояний [63]. Такое поведение связано с подавлением сверхпроводимости в пассивных α и β зонах, ему соответствует кривая 4 на рис. 11. Таким образом, двухзонная модель с активной γ -зоной и пассивной α, β -зоной за счет эффекта близости в k -пространстве позволяет описать триплетное состояние с горизонтальной линией нулей в щели $\Delta_{\alpha,\beta}^{(k)}$ и со щелью $\Delta_\gamma(k) = \Delta_0(\sin k_x + \sin k_y)$, не обращающейся в нуль на поверхности Ферми.

2.6. Сравнение сверхпроводимости в рутенате Sr_2RuO_4 и купратах

Несмотря на одинаковость кристаллических структур, различие в орбиталях вблизи уровня Ферми приводит к большой разнице электронных структур и, как следствие, характера спиновых флуктуаций. В обеих системах спиновые флуктуации велики, но если в металлических купратах в области слабого и оптимального допирования резко выражены антиферромагнитные флуктуации, то в рутенате имеется заметная конкуренция ферромагнитных и антиферромагнитных флуктуаций. АФМ флуктуации, согласно [22], побеждают в Ca_2RuO_4 , а спин-

триплетная сверхпроводимость индуцируется все-таки ФМ флуктуациями. Электронные корреляции присутствуют также в обеих системах, хотя в купратах они, по-видимому, сильнее, чем в рутенатах. Для выяснения причин сильного отличия величины T_c в купратах и в рутенате Sr_2RuO_4 магнитный механизм спаривания рассмотрен в работе [77] в рамках t – J – I -модели.

Для купратов t – J -модель возникает как эффективная низкоэнергетическая модель [78], описывающая движение дырки на фоне АФМ флуктуаций. В рутенате, имея в виду активность γ -зоны, также можно в рамках однозонной модели рассмотреть движение носителя на фоне ФМ флуктуаций. Поскольку за счет эффектов СЭК локальные двухчастичные состояния ("двойки") невыгодны, гамильтониан модели удобно записать в представлении X -операторов Хаббарда:

$$H = \sum_{f\sigma} (\varepsilon - \mu) X_f^{\sigma\sigma} - t \sum_{f\delta\sigma} X_f^{\sigma 0} X_{f+\delta}^{0\sigma} + J \sum_{f\delta} K_{f,f+\delta}^{(-)} - I \sum_{f\delta} K_{f,f+\delta}^{(+)} \quad (18)$$

$$K_{fg}^{(\pm)} = \mathbf{S}_f \cdot \mathbf{S}_g \pm \frac{1}{4} n_f n_g.$$

Здесь операторы Хаббарда $X_f^{pq} = |f, p\rangle \langle f, q|$ определены на редуцированном гильбертовом пространстве, содержащем на каждом узле f пустые состояния $|0\rangle$ и одно-электронные состояния $|\sigma\rangle$, $\sigma = \uparrow$ и $\sigma = \downarrow$. Условие запрета на двухчастичные состояния (констрейнт) имеет вид

$$X_f^{\uparrow\uparrow} + X_f^{\downarrow\downarrow} + X_f^{00} = 1. \quad (19)$$

Операторы S_f и n_f в (18) — это операторы спина и числа частиц на узле f , вектор δ соединяет ближайшие соседи.

Для Sr_2RuO_4 t – J – I -модель возникает из рассмотрения многозонной электронной структуры в пределе сильных корреляций. Обсуждение этой модели будет дано в разделе 3. Предполагается, что СЭК расщепляет γ -зону на заполненную нижнюю хаббардовскую зону (ЛНВ) с $n_e = 1$ и частично заполненную верхнюю хаббардовскую зону (УНВ) с $n_e = n_0$. Пассивные α и β зоны при таком рассмотрении служат резервуаром, обеспечивающим в сумме по трем зонам наличие двух дырок на формульную единицу. Для удобства сравнения с купратами авторы [77] используют дырочное представление, тогда электроны на дне УНВ трансформируются в дырки на потолке дырочной ЛНВ с концентрацией электронов $n_h = 1 - n_0$, для купратов носителями служат дырки на потолке электронной ЛНВ с концентрацией электронов $n_e = 1 - n_0$, в случае $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ $n_0 = x$.

В приближении среднего поля для систем с СЭК [79] в работах [77, 80] исследованы сверхпроводящие состояния s , p и d симметрии. Важной особенностью СЭК является то, что кроме обычных уравнений самосогласования на щель и химический потенциал, все решения должны удовлетворять правилу запрета (19), которое в сверхпроводящей фазе приводит к следующему условию:

$$\frac{1}{N} \sum_k \langle X_{-k}^{0\downarrow} X_k^{0\uparrow} \rangle = 0, \quad (20)$$

означающему, что амплитуда волновой функции пары на одном узле равна нулю. Изотропная щель s -типа не удовлетворяет условию (20), но состояния с p и d симметрией ему удовлетворяют. Щель определяется

следующим образом:

$$\Delta_{kl} = \alpha_l \psi_l(k) \frac{1}{N} \sum_p \psi_l(p) \frac{B_p}{c(n_0)}, \quad (21)$$

где $l = p$ или d , константы связи и угловые зависимости равны

$$\alpha_p = \lambda, \quad \psi_p(k) = \frac{1}{2} (\sin k_x + i \sin k_y), \quad (22)$$

$$\alpha_d = (2g - \lambda), \quad \psi_d(k) = \frac{1}{2} (\cos k_x - \sin k_y).$$

Здесь

$$\lambda = \frac{I}{t}, \quad g = \frac{J}{t}, \quad \omega_p = -\frac{1}{z} \sum_{\delta} \exp(ip\delta),$$

z — число ближайших соседей, $B_p = \langle X_{-p}^{01} X_p^{01} \rangle$ и $c(n_0) = (1 + n_0)/2$. Уравнение самосогласования на щель аналогично уравнению теории БКШ с угловой анизотропией:

$$\frac{1}{\alpha_l} = \frac{1}{N} \sum_p \frac{\psi_l^2}{2E_{pl}} \tanh\left(\frac{E_{pl}}{2\tau}\right), \quad (23)$$

где $E_{pl} = [c^2(n_0)(\omega_p - m)^2 + \Delta_{pl}^2]^{1/2}$ и m — безразмерный химический потенциал, также определяемый самосогласованно. Численное решение уравнения (23) при $T = T_c$, $\Delta = 0$ показано на рис. 12, где мы специально выбрали безразмерные константы связи в p - и d -каналах спаривания (т.е. в Sr_2RuO_4 и в купратах) численно одинаковыми. В результате разница на два порядка в величинах T_c возникает только благодаря различной анизотропии щелей, которая в свою очередь возникла из-за разных знаков эффективного взаимодействия. Аналитическое исследование уравнений на T_c показывает [77], что в случае симметрии p -типа особенность ван Хофа не дает вклада в увеличение T_c , так как в эффективной плотности состояний соответствующая малая скорость электронов на поверхности Ферми сокращается с угловой частью $\psi_p(k)$. Напротив, для d -канала подобного сокращения с угловой частью $\psi_d(k)$ не происходит, в итоге эффектив-

ная плотность состояний имеет особенность ван Хофа, которая увеличивает T_c .

Таким образом, сравнение сверхпроводимости в рутенате Sr_2RuO_4 и купратах в рамках одной модели позволяет сделать вывод, что причиной больших T_c в купратах является сочетание двух факторов: сильные антиферромагнитные флуктуации в системе сильно коррелированных носителей и усиление T_c за счет особенности ван Хофа. Аналогичный вывод был сделан ранее для купратов в работе [82]. Из теоретических работ по спин-триплетной сверхпроводимости хотелось бы отметить также работу [83], где рассмотрена почти локализованная из-за эффектов СЭК ферми-жидкость в двухзонной модели с триплетным спариванием благодаря локальному хундовскому обмену, что наиболее близко по духу исходным идеям авторов [57] о причинах триплетного спаривания.

3. Свойства твердых растворов $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{RuO}_4$

Первоначально исследования рутенатов были сконцентрированы на почти ферромагнитном металле Sr_2RuO_4 и ферромагнитном металле SrRuO_3 . Считалось, что в отличие от купратов с сильными антиферромагнитными корреляциями, в рутенатах мы имеем ситуацию с ферромагнитными корреляциями. Однако открытие антиферромагнетизма в Ca_2RuO_4 и вслед за этим сложной совокупности структурных, электронных и магнитных превращений в системе $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{RuO}_4$ показало, что ситуация в рутенатах гораздо более сложная и интересная, чем считалось вначале.

3.1. Структурные, магнитные и электронные переходы в Ca_2RuO_4

Первые образцы Ca_2RuO_4 были синтезированы в работах [84, 85]. Это вещество отличается от Sr_2RuO_4 разворотом октаэдров RuO_6 [86], как это часто бывает в перовскитоподобных кристаллах [87]. Уже первые магнитные измерения на поликристаллах [84] исключили возможность ферромагнитного упорядочения: в Ca_2RuO_4 был обнаружен антиферромагнетизм с возможным небольшим ферромагнитным моментом за счет скоса подрешеток. Измерения дифракции нейтронов [86] на поликристаллических образцах Ca_2RuO_4 также подтвердили АФМ упорядочение ниже $T_N = 110$ К.

Две группы сообщили о результатах исследований на монокристаллах Ca_2RuO_4 , при этом магнитные свойства мало отличаются, но электрические различаются сильно. Авторы работы [85] получали монокристаллы Ca_2RuO_4 транспортным методом (self-flux technique) [88], а в работе [89] кристаллы Ca_2RuO_4 были получены, как и монокристаллы Sr_2RuO_4 в работе [50], методом плавающей зоны. Согласно [85], Ca_2RuO_4 имеет $T_N = 110$ К и ось легкого намагничивания, лежащую в плоскости ab , магнитный момент насыщения даже в сильном магнитном поле 30 Тл равен $\mu_S = 0,4\mu_B$ на ион рутения, что намного меньше ожидаемого для $S = 1$ момента $2\mu_B$. По данным нейтронной дифракции на поликристаллах Ca_2RuO_4 магнитный момент подрешетки $m = 1,3\mu_B$ [86]. Для монокристаллов [89] измерения магнитной восприимчивости показали, что $T_N = 113$ К и легкая ось намагничивания лежит вдоль оси [010]. Для обеих партий монокристаллов [85, 89] отмечается, что восприим-

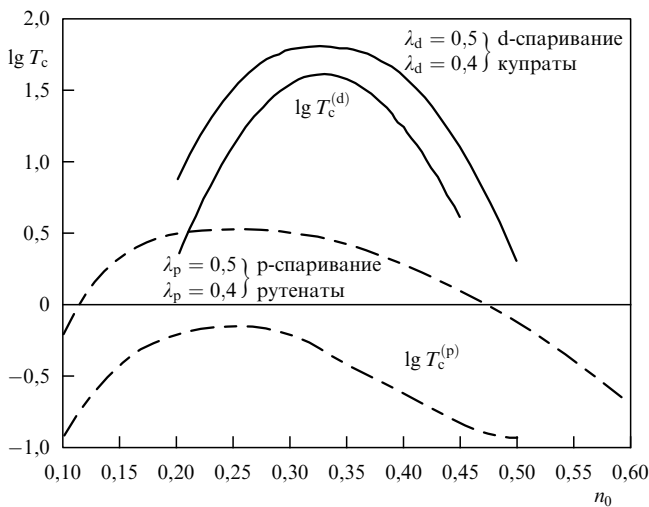


Рис. 12. Концентрационная зависимость T_c для p -спаривания в рутенатах и d -спаривания в купратах. Здесь константы связи $\lambda_p = I/t$, $\lambda_d = 2J/t$ [81].

чивость не описывается обобщенным законом Кюри–Вейса. Скос подрешеток подтверждается обеими группами и приписывается взаимодействию Дзялошинского–Мория [90], индуцированному структурными искажениями в RuO_2 -слое.

Измерения электропроводности в работе [85] показали неметаллическое поведение $\rho_{ab}(T)$ в диапазоне $70 \text{ K} < T < 300 \text{ K}$ с $d\rho/dT < 0$ и уменьшение ρ на восемь порядков от $T = 70 \text{ K}$ до $T = 300 \text{ K}$. При этом $\rho(T)$ не описывается активационной зависимостью во всем интервале T , только в высокотемпературной области $220 \text{ K} < T < 290 \text{ K}$ можно ввести активационную щель $E_g = 0,2 \text{ эВ}$. Кривая $\rho(T)$ во всем интервале T лучше описывается зависимостью

$$\rho(T) = A \exp\left(\frac{T_0}{T}\right)^\beta, \quad (24)$$

характерной для прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка, а показатель $\beta = 1/2$ характерен для трехмерных прыжков с учетом электронных корреляций [91]. Прыжковая проводимость без учета корреляций с $\beta = 1/4$ [92] хуже согласуется с экспериментальной зависимостью $\rho(T)$. Согласно [85], в точке T_N нет ни скачка, ни излома в зависимости $\rho(T)$.

Температурная зависимость сопротивления ρ_{ab} на монокристаллах Ca_2RuO_4 [89] была измерена в диапазоне $150 \text{ K} < T < 300 \text{ K}$ и хорошо согласуется с активационной зависимостью с щелью $E_g = 0,2 \text{ эВ}$ во всем диапазоне температур. Важные отличия образцов [85] и [89] выявляются также по температурной зависимости теплоемкости: в диапазоне $1 \text{ K} < T < 20 \text{ K}$ теплоемкость [85] описывается формулой

$$\frac{C(T)}{T} = \gamma + bT^2, \quad (25)$$

где по пересечению с осью ординат получено значение $\gamma = 4 \text{ мДж моль}^{-1} \text{ K}^{-2}$, указывающее на конечную плотность состояний на уровне Ферми. Аналогичные измерения для Sr_2RuO_4 дают $\gamma = 45 \text{ мДж моль}^{-1} \text{ K}^{-2}$. В то же время из аналогичных измерений при $1,8 \text{ K} < T < 15 \text{ K}$

авторы [89] получили $\gamma = 0 \pm 1 \text{ мДж моль}^{-1} \text{ K}^{-2}$ для Ca_2RuO_4 и $\gamma = 39 \pm 1 \text{ мДж моль}^{-1} \text{ K}^{-2}$ для Sr_2RuO_4 [3]. Таким образом, и по сопротивлению, и по теплоемкости разные образцы показывают резкое отличие в электронных свойствах: "плохой" неупорядоченный металл с эффектами СЭК [85] и мотт-халлбардовский диэлектрик [89]. Причина отличий лежит, по-видимому, в разных технологиях роста монокристаллов. В технологии зонной плавки [50] кристалл во время роста не соприкасается ни с какими тиглями, что гарантирует высокую чистоту кристалла (можно судить по длине свободного пробега $l = 2000 \text{ нм}$ в Sr_2RuO_4 , см. раздел 2.4). Образцы Ca_2RuO_4 [85], по-видимому, содержат либо дефекты стехиометрии, либо малую концентрацию примеси, что дает малое число носителей на уровне Ферми.

В то время как Sr_2RuO_4 и SrRuO_3 структурно стабильны, в рутенатах кальция из-за большой разницы в ионных радиусах, $1,04 \text{ Å}$ для Ca^{2+} и $1,20 \text{ Å}$ для Sr^{2+} , весьма вероятно появление избыточного кислорода в междоузлиях аналогично $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ [94]. Уже небольшие изменения концентрации избыточного кислорода меняют картину структурных фазовых переходов в $\text{Ca}_2\text{RuO}_{4+\delta}$, тщательно исследованную методом нейтронной дифракции [86]. Для нейтронных исследований были приготовлены две группы поликристаллов Ca_2RuO_4 : стехиометрический образец, который авторы [86] обозначили как $\text{S-Ca}_2\text{RuO}_4$ с параметром $c = 11,94 \text{ Å}$, и с избыточным кислородом $\text{O-Ca}_2\text{RuO}_4$ с параметром $c = 12,35 \text{ Å}$. Стехиометрические образцы частично восстанавливались из $\text{O-Ca}_2\text{RuO}_4$ отжигом при 900°C на воздухе и быстрым охлаждением. Отметим, что в монокристаллах [85] параметр $c = 12,1250 \text{ Å}$, что подтверждает их нестехиометричность.

При комнатной температуре структура $\text{S-Ca}_2\text{RuO}_4$ отличается от идеальной K_2NiF_4 -структуры сильными орторомбическими искажениями, которые усиливаются с охлаждением. Теоретико-групповая схема возможных искажений исходной K_2NiF_4 -структуры и соответствующих поворотов RuO_6 -октаэдров показана на рис. 13. Фаза со структурой Acam (в стандартных обозначениях Cmca) получается замораживанием вращений вокруг оси

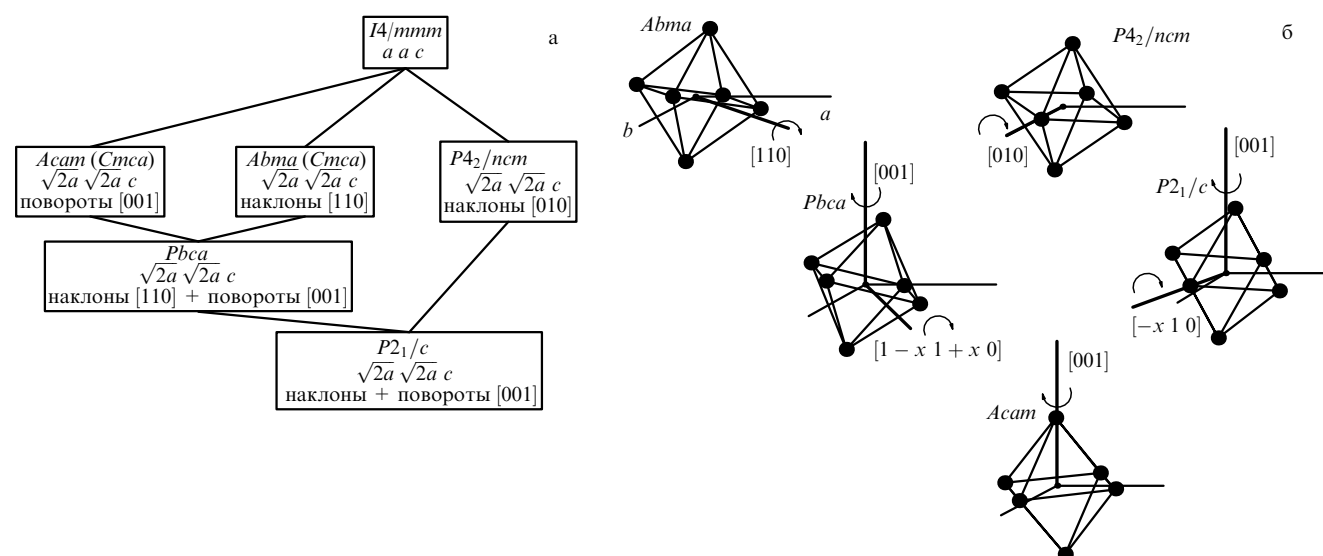


Рис. 13. Схема возможных структурных переходов в Ca_2RuO_4 : (а) исходная группа симметрии и переходы в возможные подгруппы; (б) соответствующие повороты RuO_6 -октаэдров [86].

с на угол φ . Как обсуждалось выше в разделе 2.3, Sr_2RuO_4 показывает тенденцию к подобной неустойчивости. Фазы $Abma$ ($Cmca$) и $P4_2/nct$ известны как LTO и LTT фазы в купратах [95, 96] и получаются вращением октаэдра на угол θ вокруг осей, лежащих в плоскости ab . Структура $\text{S-Ca}_2\text{RuO}_4$ характеризуется симметрией $Pbca$ с углом $\varphi = 11,8^\circ$, практически не зависящим от температуры, и углом θ , равным $11,2^\circ$ при $T = 300$ К и плавно возрастающим до $12,7^\circ$ при $T = 11$ К. Уточнение структуры $\text{S-Ca}_2\text{RuO}_4$ методом дифракции нейтронов при высоких температурах [97] показало, что описанная выше картина искажений с поворотами октаэдров на углы φ и θ должна быть дополнена деформацией самих октаэдров, а именно: расстояние Ru-O в плоскости монотонно увеличивается при охлаждении, а Ru-O вдоль c -оси — монотонно уменьшается. В окрестности $T = 300$ К эти длины примерно одинаковы. Иными словами, октаэдр RuO_6 вытянут вдоль оси c при $T > 300$ К, является практически правильным при $T = 300$ К и сплющивается при понижении температуры. При $T = 90$ К сплющивание достигает 2,5 %.

Магнитная структура в Ca_2RuO_4 соответствует сосуществованию двух АФМ фаз, показанных на рис. 14. Фаза А наблюдается также в La_2CuO_4 , фаза В — в La_2NiO_4 . Фаза А преобладает для стехиометрических образцов $\text{S-Ca}_2\text{RuO}_4$. При охлаждении $\text{S-Ca}_2\text{RuO}_4$ в интервале $T_N < T < 150$ К наблюдается рост восприимчивости, когда поле H лежит вдоль трудных осей [100] и [001], и уменьшение восприимчивости для поля H вдоль легкой оси [010], что можно интерпретировать как развитие ближнего порядка с симметрией слабого ферромагнетика в RuO_6 -слоях [98].

Кристаллическая структура нестехиометрической фазы $\text{O-Ca}_2\text{RuO}_4$ имеет при $T = 300$ К симметрию $P2_1/c$, аналогичную LTT фазе в купратах. При понижении температуры происходит фазовый переход первого рода при $T \approx 200$ К с широким гистерезисом в структуру $Pbca$, как у $\text{S-Ca}_2\text{RuO}_4$. Гистерезис настолько широк, что даже при $T = 11$ К 24 % образца остается в высокотемпературной $P2_1/c$ фазе [86].

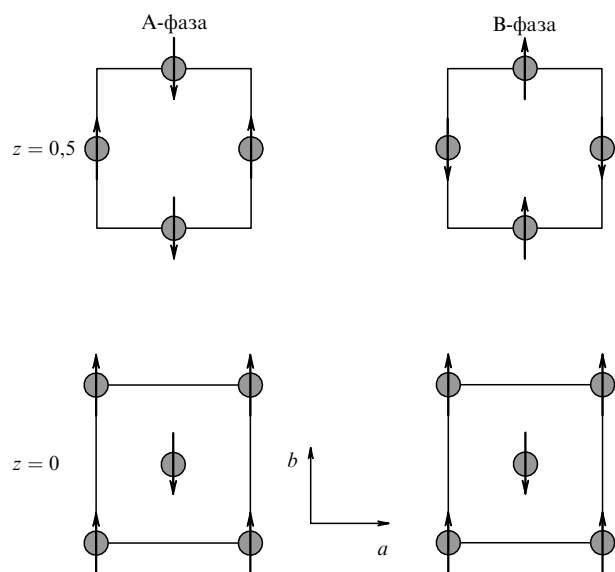


Рис. 14. Две антиферромагнитные фазы для кристалла $\text{S-Ca}_2\text{RuO}_4$ с группой симметрии $Pbca$. Фаза А является преобладающей [86].

Магнитные свойства $\text{O-Ca}_2\text{RuO}_4$ характеризуются теми же двумя А и В фазами, что и для $\text{S-Ca}_2\text{RuO}_4$ (рис. 14), но соотношение между фазами обратное: преобладает В-фаза.

Электрические свойства $\text{S-Ca}_2\text{RuO}_4$ и $\text{O-Ca}_2\text{RuO}_4$ представлены на рис. 15. Диэлектрическое поведение $\text{S-Ca}_2\text{RuO}_4$ выше T_N показывает, что диэлектрические свойства не объясняются за счет формирования двухподрешеточной АФМ структуры, поскольку в состоянии ВСП при разрушении АФМ порядка в точке T_N происходит и переход металл–диэлектрик. Поэтому для объяснения диэлектрических свойств $\text{S-Ca}_2\text{RuO}_4$ в парамагнитной фазе (напомним, что это вещество изоэлектронно металлу Sr_2RuO_4) авторы [86] привлекают идеи мотт-хаббардовского диэлектрика. Для $\text{O-Ca}_2\text{RuO}_4$ при понижении температуры ниже 150 К наблюдается переход металл–диэлектрик. Температура перехода попадает в область гистерезиса структурного превращения, поэтому возможно, что оба перехода связаны. Поскольку в этой же области (ниже 150 К) развивается ближний магнитный порядок, то не исключено, что три подсистемы в веществе — электронная, структурная и магнитная тесно коррелируют друг с другом. Позже подобный переход металл–диэлектрик наблюдался в стехиометрическом Ca_2RuO_4 при $T_{tr} = 357$ К [89]. Похоже, что

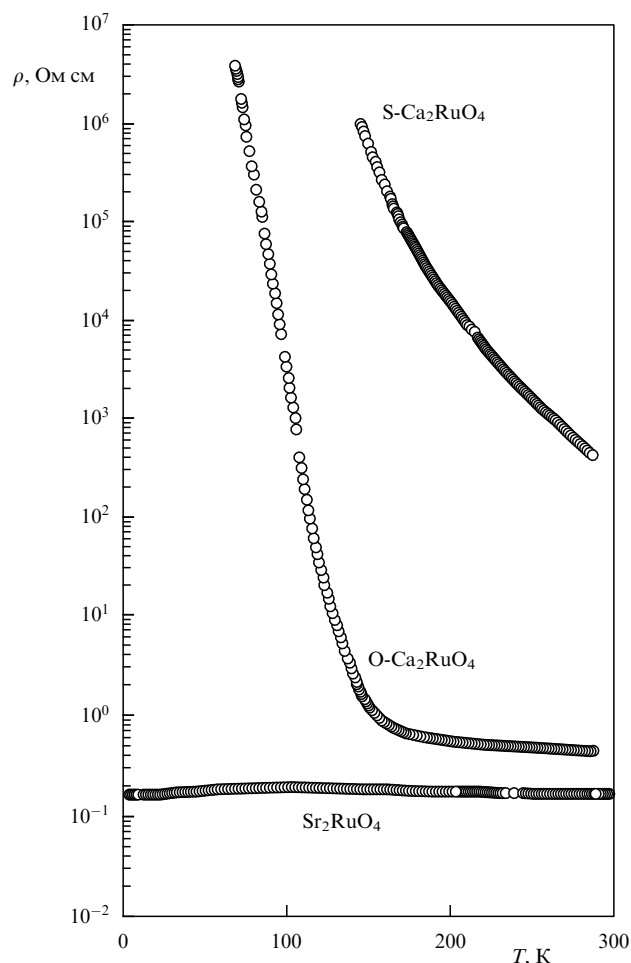


Рис. 15. Температурная зависимость сопротивления в металлическом Sr_2RuO_4 , в мотт-хаббардовском диэлектрике $\text{S-Ca}_2\text{RuO}_4$ и в $\text{O-Ca}_2\text{RuO}_4$, для которого наблюдается переход металл–диэлектрик [86].

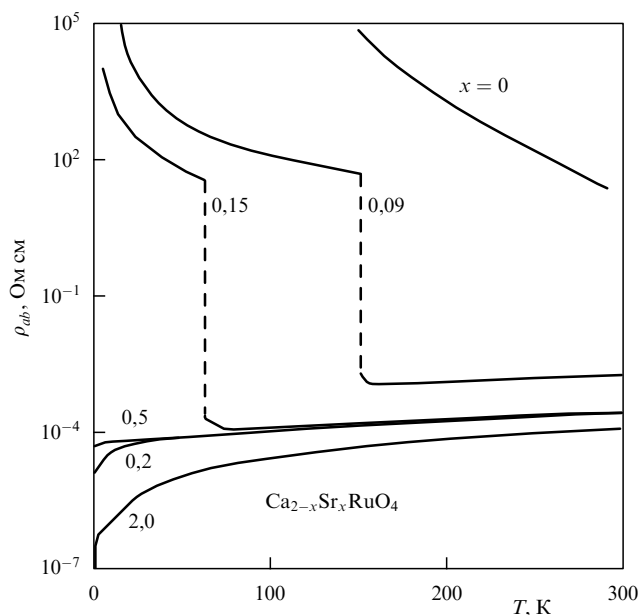


Рис. 16. Температурная зависимость удельного сопротивления в плоскости ab для системы $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{RuO}_4$ [100].

ситуация с переходом металл–диэлектрик в Ca_2RuO_4 аналогична переходам в окислах ванадия, в частности, V_2O_3 [92, 99].

3.2. Переходы металл–диэлектрик в $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{RuO}_4$

В квазидвумерных твердых растворах $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{RuO}_4$ недавно обнаружена сложная совокупность электронных и магнитных переходов от триплетного сверхпроводника Sr_2RuO_4 до мотт-хаббардовского АФМ диэлектрика Ca_2RuO_4 [100, 101]. При промежуточных значениях x наблюдаются переходы металл–диэлектрик для $x < 0,2$ (рис. 16) и металлическое поведение с ближним АФМ порядком в интервале $0,2 < x < 0,5$. При $x = 0,5$ имеет место кроссовер с резким увеличением однородной восприимчивости $\chi(0)$ (рис. 17), показывающим близость $\text{Ca}_{1,5}\text{Sr}_{0,5}\text{RuO}_4$ к ферромагнитной неустойчивости. При $x \rightarrow 2$ парамагнитный металл переходит в сверхпроводящий Sr_2RuO_4 . Область сверхпроводящей фазы очень узка, ибо дефекты, как обсуждалось в разделе 2.4, губят триплетное спаривание. Фазовая диаграмма $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{RuO}_4$, показывающая различные электрические и магнитные состояния, дана на рис. 18. Тщательное исследование искажений структуры при замещении Са на Sr методом нейтронной дифракции на порошках и монокристаллах [97] позволило дополнить фазовую диаграмму $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{RuO}_4$ структурной информацией (рис. 19). На этом рисунке показаны также экспериментальные точки структурных фазовых переходов T_s , магнитных переходов T_N , и штриховой линией показана температура T_P , при которой магнитная восприимчивость достигает максимума (рис. 17а). Для $x < 0,2$ переход металл–диэлектрик сопровождается

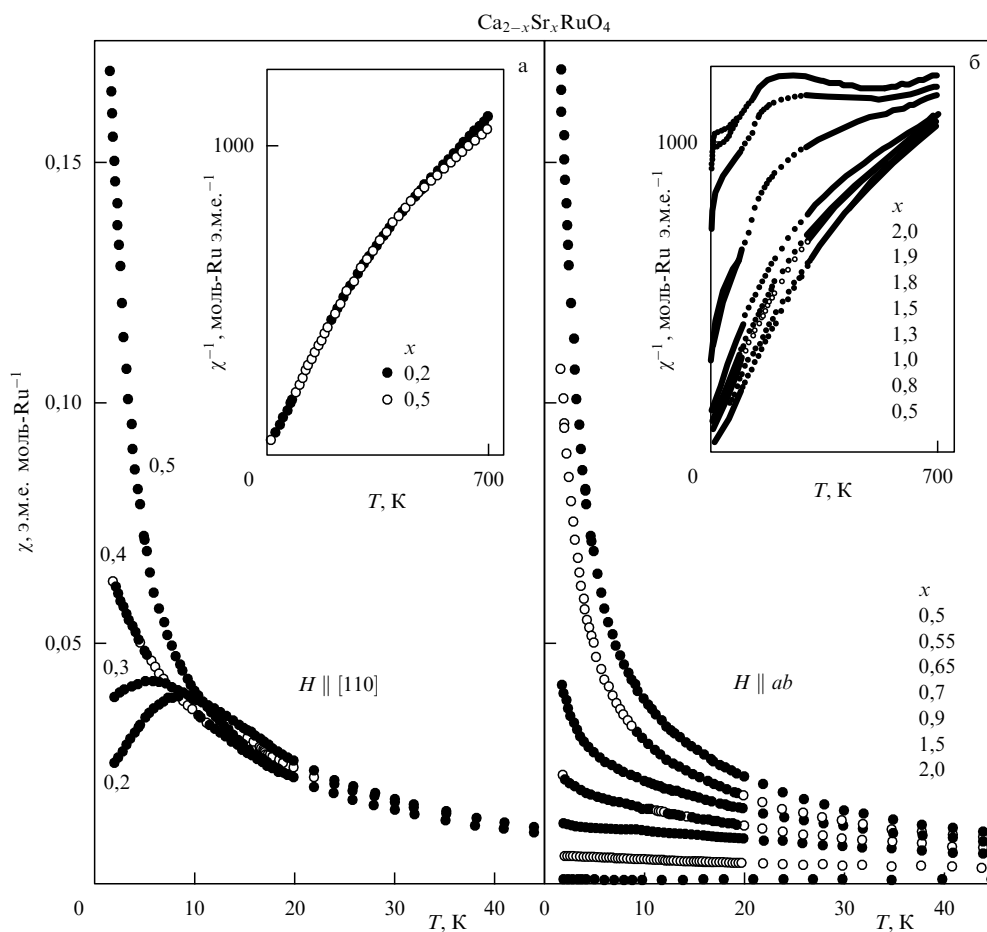


Рис. 17. Температурная зависимость магнитной восприимчивости в плоскости ab для $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{RuO}_4$ с $x < 0,5$ (а) и $x > 0,5$ (б). На вставке показаны зависимости обратной восприимчивости для тех же составов [101].

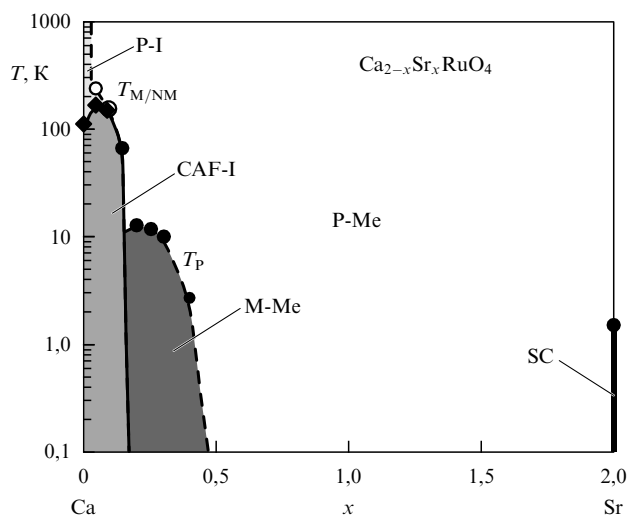


Рис. 18. Электронная и магнитная фазовая диаграмма $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{RuO}_4$. Обозначения следующие: P — парамагнетик, CAF — антиферромагнетик со скоком подрешеток, M — магнитная фаза, SC — сверхпроводящая фаза, Me — металл, I — диэлектрик, $T_{M/NM}$ — температура перехода металл–неметалл [100].

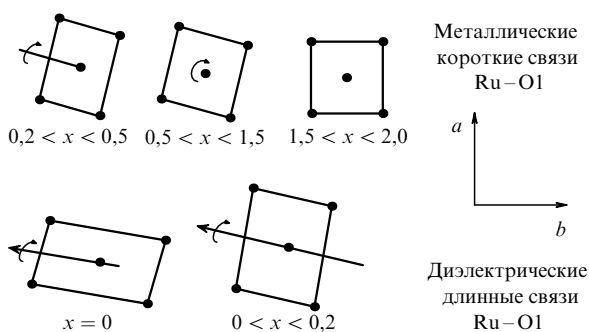
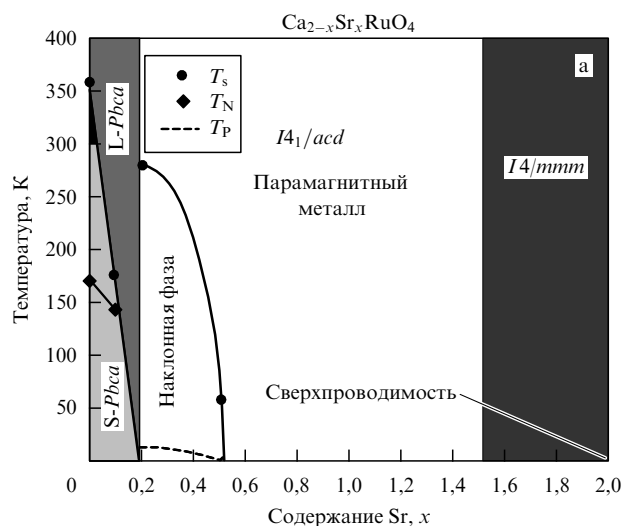


Рис. 19. Диаграмма структурных фазовых переходов в $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{RuO}_4$ (a) и различные виды поворотов октаэдров в соответствующих фазах (б) [97].

ся структурным превращением, в котором и низкотемпературная, и высокотемпературная фазы имеют одинаковую группу симметрии $Pbca$, отличаясь величиной параметра c (S — "short c ", L — "long c "). В металлической области наблюдаются два структурных перехода,

влияющие на концентрационную и температурную зависимости проводимости и магнитной восприимчивости.

Всю совокупность структурных переходов можно проследить с уменьшением x , начиная со Sr_2RuO_4 (рис. 19б) с решеткой типа K_2NiF_4 . Повороты RuO_6 -октаэдров вокруг оси c на угол φ приводят к появлению фазы $I4_1/acd$. Для $x = 1,0$ угол $\varphi = 10,8^\circ$. Ниже $x = 0,5$ появляются дополнительные повороты на угол θ вокруг оси, лежащей в плоскости ab , которые могут привести к симметрии подгруппы группы $I4_1/acd$ или группы $Pbca$. Для $x = 0,2$ угол $\theta = 7^\circ$, дальнейшее уменьшение x приводит к увеличению угла θ и сжатию октаэдра вдоль оси c на линии перехода из $L-Pbca$ в $S-Pbca$, подобно тому, как описано в предыдущем разделе для стехиометрического Ca_2RuO_4 .

Температурная зависимость электросопротивления в нестехиометрической диэлектрической фазе с $0 < x < 0,2$ описывается прыжковым механизмом с учетом эффектов СЭК (24). Кроме описанных в данном разделе переходов в металлическую фазу, индуцированных изoeлектронной заменой $\text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{Sr}^{2+}$ и искажениями структуры, можно перейти в металлическую фазу с допированием. Такой переход исследован на серии монокристаллов $\text{Ca}_{2-x}\text{La}_x\text{CuO}_4$ ($0 < x < 0,2$), в которых замена $\text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{La}^{3+}$ приводит к электронному допированию [102]. Фактически это означает, что к двумерной фазовой диаграмме рис. 18 добавляется третье измерение — концентрация носителей, и можно рассматривать трехмерную фазовую диаграмму. Согласно работе [102], металлическая фаза в $\text{Ca}_{2-x}\text{La}_x\text{RuO}_4$ больше похожа по своим термодинамическим и кинетическим свойствам на металлическую фазу $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{RuO}_4$ с $x > 0,5$, которая характеризуется ферромагнитным типом спиновых флуктуаций. Другой знак допирования, дырочный, достигается в образцах с избытком кислорода — $\text{Ca}_2\text{RuO}_{4+\delta}$.

Попытка объяснить магнитную фазовую диаграмму $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{RuO}_4$ в рамках первопринципных зонных расчетов, основанных на приближении LDA, была предпринята в работе [103]. В этой работе показано, что повороты октаэдров на угол φ вокруг оси c стабилизируют ФМ состояние, поскольку они существенно уменьшают p - d - π -гибридизацию d_{xy} -орбитали Ru с $2p$ -орбиталями плоскостного кислорода O1. В результате уменьшается ширина γ -зоны, и уровень Ферми сдвигается ближе к особенности ван Хофа, что облегчает выполнение критерия Стонера. Что касается α, β -зон, состояние орбиталей d_{yz}, d_{zx} мало меняется при поворотах вокруг оси c . Включение поворотов вокруг оси, лежащей в плоскости ab , на угол θ , уменьшает ширины всех трех t_{2g} зон, что усиливает эффект нестения и стабилизирует АФМ фазу. На первый взгляд, результаты [103] весьма привлекательны, однако по ним можно сделать два замечания:

1. В рутено-купрате $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$ имеются точно такие же повороты RuO_6 -октаэдров вокруг оси c , что и в системе $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{RuO}_4$, даже угол поворота $\varphi \approx 14^\circ$ близок к значению φ для $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{RuO}_4$ [93]. Тем не менее там нет ФМ порядка, а есть АФМ порядок (см. раздел 6).

2. Как и все LDA-расчеты, работа [103] не в состоянии описать мотт-хаббардовский диэлектрик Ca_2RuO_4 при конечных температурах. Максимум, чего можно достичь

в таких расчетах — это получить антиферромагнитное диэлектрическое основное состояние (состояние ВСП), которое с ростом температуры выше T_N должно перейти в металлическое состояние. На самом деле Ca_2RuO_4 остается диэлектриком и выше T_N . Для описания мотт-хатбардовского диэлектрика необходимо учесть СЭК в зонных расчетах.

Расчет электронной структуры и магнитных свойств $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{RuO}_4$ с учетом СЭК методом $\text{LDA} + U$ и $\text{LDA}++$ (см. раздел 2.2) выполнен недавно в работе [104]. Плотность состояний Sr_2RuO_4 для разных значений корреляционной энергии U показана на рис. 20. При $U = 1,5$ эВ α , β -зона расщепляется на нижнюю и верхнюю хатбардовские зоны, и $d_{yz, zx}$ электроны локализируются. При $U = 2,5$ эВ локализируются также и d_{xy} состояния. В этих расчетах предполагается, что эффекты СЭК более сильно выражены для α , β -зоны, поскольку ее ширина по данным LDA -расчетов Sr_2RuO_4 в два раза меньше, чем для γ -зоны. Согласно [104], в области $0,5 < x < 2,0$ и $0,2 < x < 0,5$ заполнение зон ($\alpha\beta, \gamma$) может быть записано как (3.1), т.е. три электрона в α , β -зоне и один в γ , а в области $0 < x < 0,2$ имеется заполнение (2.2), т.е. γ -зона полностью заполнена, и число дырок $n_\gamma^h = 0$. Этот вывод противоречит эксперименту [105] по рентгеновским O1s спектрам поглощения в Ca_2RuO_4 , где обнаружено, что $n_\gamma^h/n_{\alpha\beta}^h = 1$ при $T = 300$ К и $(1/2)/(3/2)$ при $T = 90$ К. Более того, для объяснения локализации одной дырки в α , β -зоне в конфигурации (3.1) авторам [104] приходится ввести предположение о дополнительном орбитальном упорядочении антиферромагнитного типа, которое не наблюдается в экспери-

менте. По-видимому, причина расхождений с экспериментом в том, что среди нескольких различных возможных вариантов решения авторы [104] выбрали не оптимальное¹.

Другой вариант зонной структуры рутенатов $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{RuO}_4$ предложен в работе [106] также с учетом эффектов СЭК (рис. 21). Здесь предполагается, что α , β -зоны расщеплены на хатбардовские подзоны в Sr_2RuO_4 , а γ -зона — нет, хотя близка к точке перехода Мотта–Хатбарда. В зонной одноэлектронной теории α - и β -зоны почти вырождены, расщепление за счет межзонной гибридизации $t_\perp$ мало, $t_\perp \sim 0,1$ эВ. За счет межзонного кулоновского взаимодействия расщепление увеличивается. Действительно, в приближении среднего поля

$$V_{\alpha\beta} n_\alpha n_\beta = V_{\alpha\beta} \langle n_\alpha \rangle n_\beta + V_{\alpha\beta} n_\alpha \langle n_\beta \rangle \quad (26)$$

возникает перенормировка зонных энергий:

$$\begin{aligned} \varepsilon_\alpha &\rightarrow \tilde{\varepsilon}_\alpha = \varepsilon_\alpha + V_{\alpha\beta} \langle n_\beta \rangle, \\ \varepsilon_\beta &\rightarrow \tilde{\varepsilon}_\beta = \varepsilon_\beta + V_{\alpha\beta} \langle n_\alpha \rangle, \end{aligned}$$

и расщепление α , β -зон равно

$$\Delta\varepsilon = \tilde{\varepsilon}_\beta - \tilde{\varepsilon}_\alpha = \varepsilon_\beta - \varepsilon_\alpha + V_{\alpha\beta} (\langle n_\alpha \rangle - \langle n_\beta \rangle) \sim t_{\alpha\beta} + \frac{2}{3} V_{\alpha\beta}. \quad (27)$$

Здесь использованы данные о заполнении α , β -зон из расчета [12]. При $V_{\alpha\beta} \sim 1$ эВ расщепление $\Delta\varepsilon \approx 0,7 - 0,8$ эВ, что сравнимо с шириной зон $W_\alpha = W_\beta = 1,5$ эВ. Как и в зонных расчетах, в Sr_2RuO_4 имеются две электронные поверхности Ферми, образованные γ -зоной и верхней хатбардовской β -зоной (β -УНВ), и одна дырочная α -зона с концентрацией дырок $n_\gamma^h \approx 0,3 \text{ \AA}^{-3}$. Ввиду малости числа дырок в α -зоне спектральный вес α -ЛНВ мал, $\sim n_\gamma^h/2$, поэтому мотт-хатбардовское расщепление в почти заполненной α -зоне не проявляется [41, 42].

За счет поворотов октаэдров вокруг оси c ширина γ -зоны сужается, и система приближается к критической точке $U \sim U_c$ (рис. 21б). Поскольку повороты вокруг c -оси не затрагивают α , β -зоны [103], то α , β -зоны в интервале $0,5 < x < 2,0$ считаются слабо зависящими от x . Дальнейшее понижение x и связанные с ним повороты на углы ϕ и θ уменьшают ширины всех зон, так что при $x = 0$ γ -зона расщеплена с образованием щели Мотта–Хатбарда между заполненной γ -ЛНВ и пустой γ -УНВ, а также между заполненной β -ЛНВ и пустой β -УНВ. Для Ca_2RuO_4 , согласно [106], α -зона заполнена полностью.

В этой картине эволюции зонной структуры от металлического Sr_2RuO_4 отношение числа дырок $n_\gamma^h/n_{\alpha\beta}^h = 1$ в согласии с данными XAS [105]. С понижением температуры в Ca_2RuO_4 происходит сжатие октаэдра, что на языке одноэлектронных орбиталей снимает их вырождение и повышает энергию yz/zx орбиталей по сравнению с xy орбиталью. Однако учет кулоновского взаимодействия в приближении Хартри–Фока показал, что при $T = 90$ К (в сжатом октаэдре) две дырки заполняют yz и $(xy + izx)/\sqrt{2}$ орбитали, так что отношение $n_\gamma^h/n_{\alpha\beta}^h = (1/2)/(3/2)$ в согласии с O1s-XAS [105].

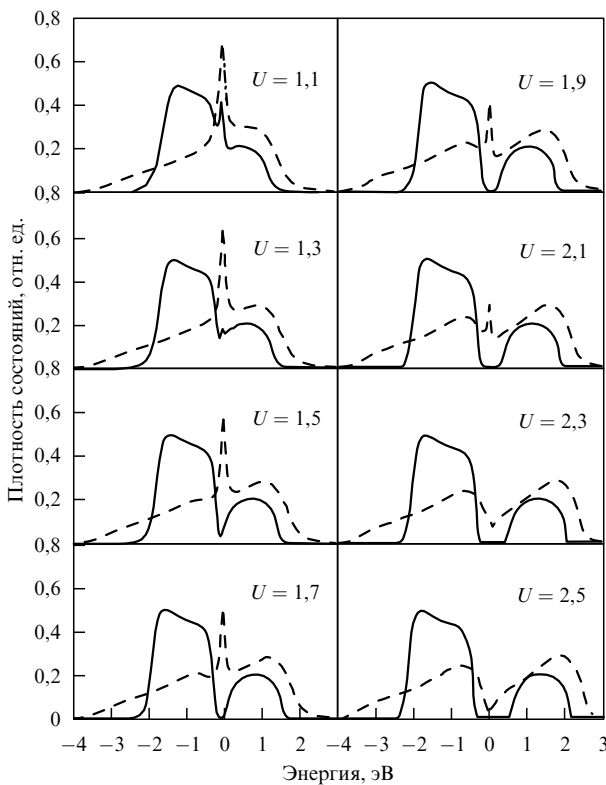


Рис. 20. Расчеты плотности состояний Sr_2RuO_4 методом $\text{LDA} + \text{DMFT}$ для различных значений параметра U . Сплошными линиями показан парциальный вклад d_{yz} , d_{zx} орбиталей, штриховыми — вклад d_{xy} орбиталей [104].

¹ Это замечание высказал А. Лихтенштейн, которому автор благодарен за обсуждение проблем расчета электронной структуры с учетом СЭК.

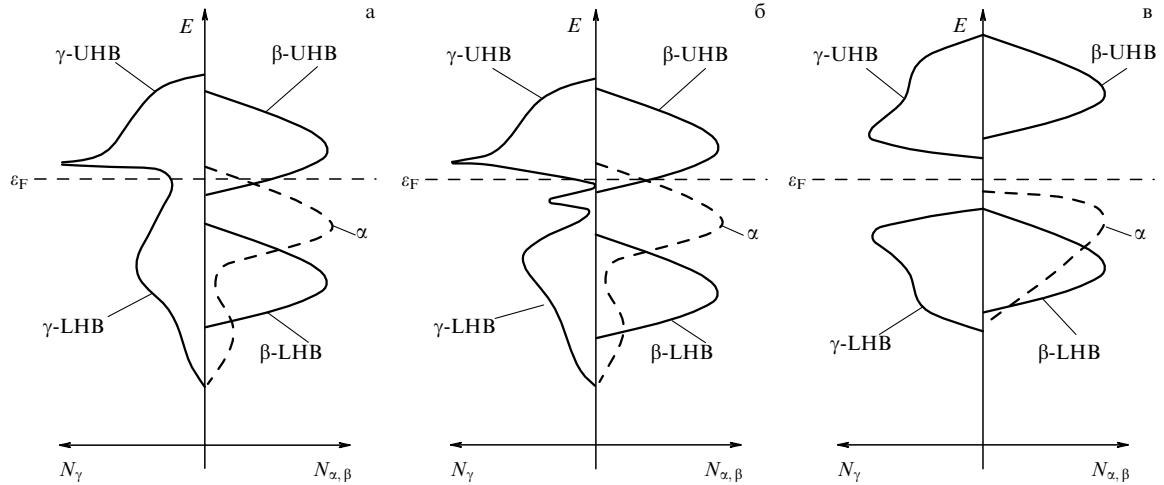


Рис. 21. Трехзонная модель электронной структуры рутенатов с учетом сильных электронных корреляций [106]. Здесь UHB и LHB обозначают верхнюю и нижнюю хаббардовские зоны. Случаи (а), (б), (в) соответствуют составам Sr_2RuO_4 , $\text{Ca}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{RuO}_4$, Ca_2RuO_4 .

Конкуренция ФМ и АФМ в рутенатах обсуждалась в разделе 2 в рамках зонной теории. Посмотрим теперь на эту проблему с точки зрения противоположного предела СЭК. Как известно, в модели Хаббарда с одним электроном на атом для альтернантной решетки АФМ состояние устойчиво при всех значениях U/W . Однако в пределе $U = \infty$ достаточно всего лишь одного носителя, чтобы стабилизировать нагаоксовское ФМ состояние. В режиме СЭК $U \gg W$ виртуальные переходы между LHB и UHB приводят к АФМ обмену $J = 4t^2/U$, в то время как внутризонное движение обеспечивает ФМ обмен кинематического типа, $I \sim t$. Пусть x обозначает концентрацию носителей вблизи половинного заполнения зоны, т.е. $n_e = 1 + x$ для $n_e > 1$ (электронное допирование) и $n_e = 1 - x$ для $n_e < 1$ (дырочное допирование). Тогда качественно конкуренцию ФМ и АФМ в режиме СЭК можно оценить следующим образом: выигрыш от ФМ упорядочения на одну связь $E_{\text{ФМ}} \sim Ix$, выигрыш от АФМ упорядочения на одну связь $E_{\text{АФМ}} \sim J(1 - x^2) \sim (4t^2/gz)(1 - x^2)$, где z — число ближайших соседей, $W = zt$, $g = U/W$ и фактор $(1 - x^2) = n_e(2 - n_e)$ обеспечивает отсутствие АФМ в пустой и полностью заполненной зоне. Сравнивая $E_{\text{ФМ}}$ и $E_{\text{АФМ}}$, получаем, что при $x < x_c$ выгоднее АФМ состояние, а при $x > x_c$ стабилизируется ФМ фаза. Здесь x_c равно

$$x_c = \sqrt{\left(\frac{gz}{8}\right)^2 + 1} - \frac{gz}{8}. \quad (28)$$

В пределе $U \rightarrow \infty$ $x_c = 4/gz \rightarrow 0$ в согласии с теоремой Нагаока. Простая оценка (28) подтверждается расчетом T_N в обобщенном приближении хаотических фаз [107], в котором для малых x получено

$$T_N(x) = \frac{1}{2} zJ - \frac{1}{4} xzt. \quad (29)$$

Здесь второе слагаемое в правой части описывает подавление АФМ за счет кинематического обмена.

Обсудим теперь конкуренцию ФМ и АФМ в рутенатах в рамках зонной структуры в режиме СЭК (рис. 21). Для Sr_2RuO_4 γ -зона находится на металлической стороне перехода Мотта и, согласно зонной теории, сильное ФМ взаимодействие с фактором Стонера $IN(\varepsilon_F) \leq 1$ обес-

печивает сильные ФМ флуктуации. В то же время межзонные переходы между хаббардовскими α - и β -подзонами дают в режиме СЭК сильные АФМ флуктуации аналогично тому, как в зонном подходе нестинг для поверхностей Ферми α , β -зон приводит к АФМ флуктуациям. Согласно LDA-расчетам [22], в Sr_2RuO_4 $J \sim I$. В режиме СЭК ФМ обмен $I \sim t_\gamma$, а АФМ обмен $J = 4t_{\alpha\beta}^2/U \approx t_\gamma^2/U$, при $t \ll U$ доминирует ФМ обмен. Вблизи перехода Мотта $U \sim zt_\gamma$, тогда $J/I \sim t_\gamma/U \sim 1/z = 1/4$ в двумерном RuO_2 -слое. В эффективной низкоэнергетической модели для Sr_2RuO_4 , как следует из приведенного выше анализа, необходимо оставить перескоки носителей в хаббардовской полосе, АФМ обмен J и ФМ обмен I , т.е. это будет t - J - I -модель, предложенная в работе [108] и обсуждавшаяся в разделе 2.6. Как LDA, так и предел СЭК не работают в точке перехода Мотта, однако приведенные выше оценки показывают, что два противоположных предельных случая приводят к выводу о том, что J и I одного порядка величины в рутенатах.

При переходе от зонной структуры рис. 21а к рис. 21б, т.е. уменьшении x в системе $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{RuO}_4$, АФМ обмен в α , β -зонах почти не меняется, а энергия связи ФМ фазы ослабляется, поскольку концентрация носителей на дне γ -UHB понижается и включается дополнительный АФМ обмен за счет межзонных виртуальных переходов γ -LHB $\leftrightarrow$ γ -UHB. Обе эти причины приводят к постепенному доминированию АФМ флуктуаций ниже $x < 0,5$. Отметим, что в области составов рис. 21б γ -электроны еще не локализованы, локализованный момент формируется в основном заполненной β -LHB, поэтому эффективный спин близок к значению $S = 1/2$, что наблюдается по измерениям восприимчивости [101].

4. Эффекты спиновых флуктуаций в проводящих рутенатах $(\text{Sr}/\text{Ca})\text{RuO}_3$ и $(\text{Sr}/\text{Ca})_3\text{Ru}_2\text{O}_7$

Среди всех известных оксидов 4d-элементов SrRuO_3 — единственный ФМ металл с температурой Кюри $T_M = 165$ К и намагниченностью $\mu = 1,6\mu_B/\text{Ru}$, имеющий искаженную кубическую перовскитную структуру [17–21]. По сравнению с соединениями 3d-металлов

в 4d-элементах спин-орбитальное взаимодействие более сильное, и можно ожидать более сильной магнитной анизотропии и магнитооптических свойств. Действительно, измерения обменной намагниченности поликристаллических [109] и монокристаллических [21] образцов SrRuO_3 показали, что насыщение $M(H)$ не достигается даже в полях $H \geq 1$ Тл. Сильные магнитооптические эффекты были обнаружены на тонких пленках SrRuO_3 [110].

Зонные расчеты [111–113, 16] воспроизводят основные черты магнитных свойств. Согласно результатам измерений удельной теплоемкости и фотоэмиссионных спектров [112, 114], плотность состояний и ширины зон отличаются от результатов зонных расчетов, что типично для эффектов СЭК. Исследования транспортных свойств SrRuO_3 [112, 115–117] показали нефермижидкостные температурные зависимости, укладывающиеся в феноменологическое определение "плохого" металла [118]. В измерениях спектров отражения на пленках SrRuO_3 установлено, что низкочастотная проводимость $\sigma_1(\omega) \sim 1/\omega^{1/2}$, в отличие от зависимости $\sigma_1(\omega) \sim 1/\omega^2$, наблюдаемой в типичных металлах [119]. Заметим, что в ВТСП купратах также наблюдается зависимость $\sigma_1(\omega) \sim 1/\omega^{1/2}$ [120]. Качественное объяснение необычных транспортных свойств SrRuO_3 на основе зонных LDA-расчетов дано в работе [16], где отмечается важность сильного электрон-фононного и электрон-магнетонного взаимодействий, а также сложной структуры поверхностей Ферми для обеих спиновых подзон, состоящих из электронных, дырочных и открытых поверхностей. Выше T_M наблюдается также сильное рассеяние электронов на парамагнитных спиновых флуктуациях. Согласно [16], в SrRuO_3 имеется сильное магнитоупругое взаимодействие, поэтому сложно разделить вклад электрон-фононного и электрон-магнетонного взаимодействий.

Изоструктурное и изоэлектронное замещение $\text{Sr} \rightarrow \text{Ca}$ подавляет ФМ порядок. Кристаллическая структура SrRuO_3 и CaRuO_3 типа GdFeO_3 , группа симметрии $Pbnm$ совпадает со структурой другой известной группы оксидов — манганитов LaMnO_3 . Как и в системе $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{RuO}_4$, разница в ионных радиусах Ca^{2+} и Sr^{2+} приводит к тому, что углы поворота октаэдров в CaRuO_3 в два раза больше углов в SrRuO_3 . CaRuO_3 является парамагнитным металлом во всей области температур. Зонные расчеты полной энергии как функции намагниченности [16] для CaRuO_3 обнаружили очень широкий плоский участок, простирающийся вплоть до $\mu = 1,5\mu_B/\text{Ru}$. Аналогичный плоский участок известен в гцк палладии. Поэтому уже небольшое допирование может стабилизировать ФМ состояние. Достаточно 2 %-ного замещения Ru на Ti в CaRuO_3 для стабилизации ФМ состояния [121]. Кроме того, парамагнитные спиновые возбуждения в CaRuO_3 должны иметь очень низкие частоты, и магнитные примеси могут индуцировать гигантские локальные моменты.

Для выяснения связи ФМ с вращением октаэдров в работе [16] были рассчитаны также энергия и намагниченность CaRuO_3 при разных углах поворотов φ . Расчет для угла φ , соответствующего CaRuO_3 , дал $\mu = 1,68\mu_B/\text{Ru}$ и выигрыш в энергии ФМ состояния $\Delta E = 0,06$ эВ/Ru, что очень близко к данным для SrRuO_3 . Расчет для угла φ , усредненного между значениями для SrRuO_3 и CaRuO_3 , дал $\mu = 1,53\mu_B/\text{Ru}$ и

$\Delta E = 0,029$ эВ/Ru. Согласно [16], $\Delta E = 0$ как раз для экспериментальной структуры CaRuO_3 . Эти расчеты показывают причину сильного магнитоупругого взаимодействия в системе $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{RuO}_3$. Изоэлектронный оксид BaRuO_3 имеет несколько модификаций кристаллической решетки типа гексагональных перовскитов, и они все не имеют магнитного порядка [122].

Двухслойный рутенат $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$ вызывает большой интерес как возможный претендент на обладание сверхпроводимостью триплетного типа по аналогии со Sr_2RuO_4 . Действительно, два связанных RuO_2 -слоя обладают большей структурной стабильностью, чем один слой в Sr_2RuO_4 . Из-за квазидвумерности электронной структуры можно ожидать, что в двухслойном рутенате основные особенности электронной структуры Sr_2RuO_4 повторятся с обычным для двух слоев расщеплением, что и показали зонные расчеты [123, 124]. Поскольку триплетная сверхпроводимость очень чувствительна к дефектам, то для экспериментальных исследований нужны высококачественные кристаллы.

Хотя поликристаллические образцы $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$ были синтезированы достаточно давно различными группами [125–127], электрические и магнитные свойства начали исследовать сравнительно недавно. Причем разные авторы сообщают разные результаты, очевидно, из-за различий в качестве образцов. Сверхпроводимость не обнаружена никем. Вывод об АФМ основном состоянии с локализованными моментами [128] был сделан на основе анализа температурной зависимости магнитной восприимчивости $\chi(T)$ на поликристаллах, подчиняющейся закону Кюри – Вейса с максимумом $\chi(T)$ при 20 К и $\theta_N < 0$. В то же время первые измерения на монокристаллах, выращенных транспортным методом из потока SrCl_2 в Pt тиглях, свидетельствуют в пользу слабого зонного ферромагнетизма [129]. Недавно в Киото бестигельным методом плавающей зоны были выращены более совершенные монокристаллы, у которых остаточное сопротивление в плоскости ab $\rho_{\text{res}} \approx 3\text{--}4$ мкОм см [130]. Те же авторы позже получили монокристаллы с $\rho_{\text{res}} \approx 2$ мкОм см [131]. Тем не менее и в этих кристаллах нет сверхпроводимости при $T > 50$ мк. Если посмотреть на рис. 7, то видно, что в Sr_2RuO_4 триплетная сверхпроводимость полностью разрушается дефектами при $\rho_{\text{res}} > 1$ мкОм см. Поэтому можно ожидать, что дальнейший прогресс в качестве кристаллов $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$ позволит обнаружить триплетную сверхпроводимость.

Магнитные измерения на монокристаллах из Киото обнаружили максимум восприимчивости при $T^* = 16$ К [132]. Аналогичный максимум обнаружен на другой серии монокристаллов $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$ в температурной зависимости коэффициента Холла $R_H(T)$ [133]. Интерпретация максимумов в точке T^* у разных авторов различается. Согласно [133], ниже T^* доминируют АФМ флуктуации, а выше T^* преобладают ФМ флуктуации. Методом неупругого рассеяния нейтронов при $T = 1,5$ К действительно обнаружены АФМ спиновые флуктуации [134]. В то же время упругое рассеяние нейтронов не обнаруживает дальнего магнитного порядка в слабых внешних полях [135].

В сильных магнитных полях авторами [131, 136] обнаружен метамагнитный переход (рис. 22), проявляющийся в полевых зависимостях намагниченности $M(B)$ и магнетосопротивления $\rho(B)$. Критические поля, как видно из рис. 22, различаются: $B_c(\parallel ab) = 5,5$ Тл и

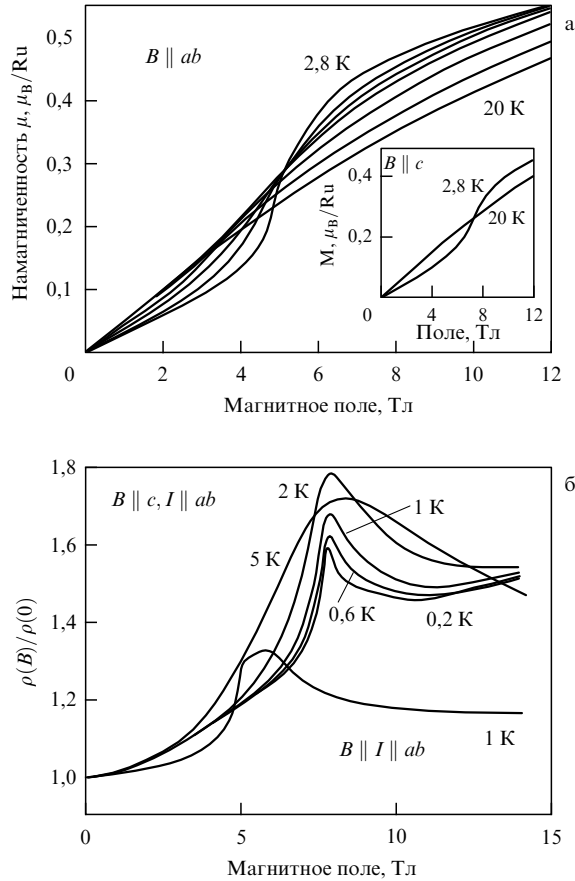


Рис. 22. Полевые зависимости намагниченности (а) и магнетосопротивления (б) в монокристаллах $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$ для разных конфигураций магнитного поля B [131].

$B_c(\parallel c) = 7,7$ Тл. Метамагнетизм наблюдается при температурах ниже 10 К. Сам термин метамагнетизм в данном случае нуждается в пояснении. Обычно этот термин, восходящий к Неелю [137], употребляется при описании схлопывания подрешеток в антиферромагнетиках, у которых поле анизотропии H_A больше обменного поля H_E (см., например, [138]). В этом случае отсутствует промежуточная фаза со скошенными подрешетками, и антиферромагнетик в слабом поле переходит в ферромагнетик в сильном поле. В случае $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$ нет антиферромагнетизма в слабых полях. Кроме того, здесь мы имеем дело с метамагнетизмом в системе коллективизированных электронов. Тем не менее обнаружение метамагнетизма четко доказывает наличие сильных ФМ взаимодействий в $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$. Кстати, в Sr_2RuO_4 метамагнетизм не был обнаружен в полях до 33 Тл [139]. Другими примерами проводящих метамагнетиков являются MnSi [140] и CeRu_2Si_2 [141]. Значение обнаружения ФМ упорядочения в $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$ в сильных полях состоит не только в интересных магнитных свойствах этого металла, но и в том, что это первое макроскопическое подтверждение ФМ взаимодействий в квазидвумерных RuO_2 -слоях, роль которых так подробно обсуждалась в разделе 2.

Авторы работ [131, 136] обсуждают также вопрос, является ли обнаруженный ими метамагнитный переход в $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$ истинным фазовым переходом по полю или кроссовером, и приходят к выводу, что для обоих сценариев возможно существование низкотемператур-

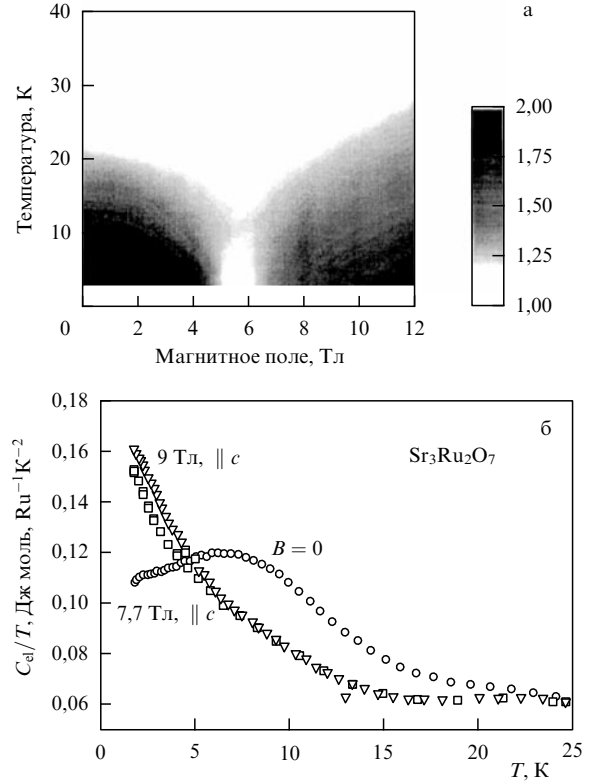


Рис. 23. Проявления квантовых критических флуктуаций в $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$ в окрестности метамангнитного перехода в температурных зависимостях сопротивления $\rho(T) = T^\alpha$ (а) и теплоемкости (б). На рисунке (а) показана зависимость показателя α от температуры и поля при $B \parallel I \parallel ab$, на рис. (б) — поле $B \parallel c$.

ных критических точек. В связи с этим возникает вопрос, существуют ли экспериментальные доказательства критических флуктуаций, связанных с метамагнетизмом в $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$? Такие доказательства могут быть получены из анализа температурных зависимостей сопротивления $\rho(T)$ и удельной теплоемкости (рис. 23). Степенная зависимость $\rho(T) = T^\alpha$ сводится к фермижидкостной с $\alpha = 2$ только при $T < 15$ К и вдали от метамангнитного перехода, при $B < B_c$ и $B > B_c$. При $B \sim B_c$ при всех значениях T ($T > 2,5$ К в эксперименте [131]) наблюдается нефермижидкостная зависимость с $1 < \alpha < 1,25$. Заметим, что нефермижидкостное поведение $\rho(T) \sim T^{1,2}$ в широком интервале температур известно также для CePd_2Si_2 .

Электронная теплоемкость C_{el}/T , описываемая в случае ферми-жидкости формулой (25), в нулевом поле сначала растет при понижении T , но после достижения максимума при 7 К выходит на зависимость, близкую к (25). В магнитном поле C_{el}/T монотонно растет с понижением T , причем при $B = B_c$ (заметим, что поля на рис. 23а и рис. 23б ориентированы по-разному, поэтому и критические значения различаются) $C_{el}/T \sim \lg T$. При удалении от критической точки, для $B = 9$ Тл наклон уменьшается. Таким образом, и термодинамические, и транспортные свойства показывают наличие критических флуктуаций, определяющих нефермижидкостное поведение $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$ вблизи квантовой критической точки. Авторы [131] дают интересную физическую интерпретацию этих флуктуаций. В зонном

ферромагнетике магнитный момент появляется в результате спонтанной раздвижки поверхностей Ферми со спином вверх и вниз. В зонном метамагнетике дополнительный момент выше поля B_c возникает по той же самой причине. Тогда критические флуктуации, обсуждавшиеся выше, могут рассматриваться как флуктуации размеров и формы поверхностей Ферми. Хотя эти флуктуации имеют волновой вектор $q = 0$, тем не менее, в квазидвумерной системе поляризованные и неполяризованные поверхности Ферми будут иметь разные свойства нестинга, так что можно ожидать связи критических флуктуаций с $q = 0$ с флуктуациями с большими $q \sim \pi/a$.

В системе $(\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x})_3\text{Ru}_2\text{O}_7$ магнитные измерения [88] выявили АФМ упорядочение при $x > 1/3$. Электронная структура $\text{Ca}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$ и спектры ARPES позволили авторам [142] классифицировать это вещество как "плохой" металл, в котором спектральный вес в окрестности уровня Ферми подавлен, хотя и не до нуля, эффектами СЭК.

5. Магнетизм в двойном перовските Sr_2YRuO_6

Кристаллическая структура двойного перовскита Sr_2YRuO_6 , по существу, совпадает со структурой SrRuO_3 , в которой каждый второй ион Ru замещен на ион Y. Это АФМ диэлектрик с $T_N = 26$ К. Ион рутения пятивалентен, Ru^{5+} , с конфигурацией $4d^3$ в высокоспиновом состоянии $^4A_{2g}$ со спином $S = 3/2$. Семейство изоструктурных двойных перовскитов $M_2^{2+}X^{3+}\text{Ru}^{5+}\text{O}_6$ ($M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$, $X = \text{La}, \text{Y}$) было синтезировано в виде поликристаллов, магнитные свойства которых исследованы методом нейтронной дифракции [4]. В двойных перовскитах структурными единицами являются октаэдры RuO_6 и YO_6 , за счет поворотов октаэдров симметрия понижается до $P21/n$. Поскольку Y^{3+} и Sr^{2+} полностью ионизованы, можно ожидать, что они не играют активной роли в формировании электрических и магнитных свойств двойных перовскитов. С этой точки зрения Sr_2YRuO_6 можно рассматривать как систему не связанных напрямую кластеров $(\text{RuO}_6)^{7-}$, упорядоченных в слегка искаженную ГЦК решетку. Связь между соседними ионами Ru осуществляется через два соседних иона кислорода, т.е. $\text{Ru}-\text{O}-\text{O}-\text{Ru}$. Согласно нейтронографическим данным [4], ГЦК решетка рутения имеет АФМ порядок первого типа (рис. 24) с магнитным

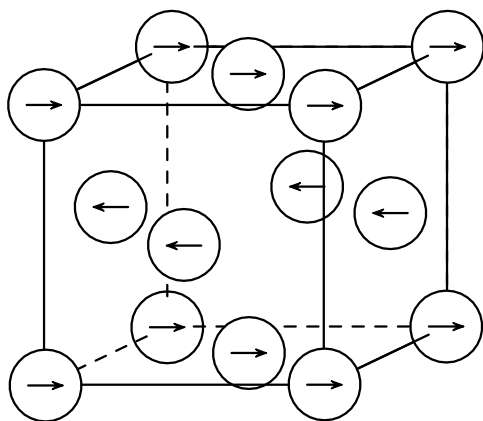


Рис. 24. Антиферромагнитный порядок первого типа в Sr_2YRuO_6 ; показаны только ионы рутения, образующие ГЦК решетку [4].

моментом $\mu = 1,85\mu_B$ вместо номинального значения $3\mu_B$ для $S = 3/2$.

Магнитные измерения на монокристаллах Sr_2YRuO_6 [143] доказывают, что ниже T_N реализуется не истинно АФМ состояние, а слабое ферромагнитное состояние, т.е. подрешетки скошены. Это следует из отсутствия анизотропии $\chi(T)$ ниже T_N (в антиферромагнетике $\chi(T)$ различается вдоль легкой и трудной осей) и из наличия петли гистерезиса в кривой намагничивания $M(H)$. Остаточная намагниченность при $H = 0$ и $T = 5$ К равна $0,05\mu_B/\text{Ru}$ и обращается в нуль при $T \rightarrow T_N$. В сильном магнитном поле $H = 7$ Тл $M = 0,5\mu_B/\text{Ru}$, что составляет только 1/6 часть от ожидаемой намагниченности насыщения для $S = 3/2$. Никаких особенностей на кривых $M(H)$ типа метамагнитного перехода в $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$ не обнаружено до $H = 7$ Тл. Зависимости $M(H)$ почти не меняются с ростом T вплоть до $T = 70$ К, что свидетельствует о сильных спиновых флуктуациях выше T_N .

Измерения температурных зависимостей электросопротивления и магнетосопротивления на тех же монокристаллах Sr_2YRuO_6 выявили особенности в окрестности T_N [143]. Нет особых оснований каждый излом приписывать новому фазовому переходу, и вывод авторов работы [143] о переходе Мотта при 17 К представляется сомнительным. На наш взгляд, в зависимостях $\rho(T)$ и $\Delta\rho_H(T)$ можно выделить пик в окрестности T_N , свидетельствующий о сильном рассеянии носителей на спиновых флуктуациях, и плавную кривую, типичную для полупроводника. В области $80 \text{ К} < T < 150 \text{ К}$ зависимость $\rho_{ab}(T)$ демонстрирует активационное поведение со щелью $E_g = 76$ мэВ [143], что близко к результатам зонного расчета [16] $E_g = 80$ мэВ.

Зонные расчеты [16] выполнены линейным методом присоединенных плоских волн (LAPW) для АФМ и ФМ фаз. Энергия АФМ фазы всего на $0,095$ эВ/Ru меньше, чем для ФМ фазы, что говорит, как и в других рутенатах, о конкуренции ФМ и АФМ взаимодействий. Электронная структура Sr_2YRuO_6 в АФМ фазе соответствует полупроводнику со щелью $E_g = 0,08$ эВ, образованной спиновым расщеплением гибридных состояний $t_{2g}(\text{Ru}) - p(\text{O})$. Для ФМ фазы спиновые подзоны перекрываются, формируя полуметаллическое состояние.

Из-за того, что соседние октаэдры RuO_6 в Sr_2YRuO_6 не имеют общих ионов кислорода, а разделены дополнительной связью $\text{O}-\text{O}$, электронная структура хорошо аппроксимируется в методе сильной связи [16]. Магнитные свойства могут быть описаны эффективным гамильтонианом Гейзенберга

$$H_N = -\frac{1}{2} \sum_{fR} J(R) \mathbf{S}_f \cdot \mathbf{S}_{f+R}, \quad (30)$$

где $J(R)$ — эффективный обменный интеграл. Согласно расчетам [16], для ближайших соседей иона Ru в ГЦК решетке $2J = 0,05$ эВ. Ввиду косвенного характера обменного взаимодействия через цепочки из нескольких атомов, обменное взаимодействие между вторыми соседями I намного меньше, чем J . Авторы [16] обращают внимание на несоответствие большого значения J , для которого можно ожидать значений $T_N \sim 700-900$ К, и низкой величины $T_N = 26$ К в Sr_2YRuO_6 .

Особенность магнитного состояния с АФМ взаимодействием ближайших соседей в ГЦК решетке состоит в том, что, в отличие от ПК и ОЦК решеток, в ГЦК

решетке невозможно построить все спины ближайших соседей антипараллельно к данному для всех узлов решетки. Иначе говоря, нельзя разбить решетку на две взаимопроникающие ферромагнитные подрешетки. Всегда остаются пары спинов, для которых АФМ связь невыгодна. Такие связи называют фрустрированными. В последнее время усилился интерес не только к магнитным, но и электронным свойствам фрустрированных систем. Примерами могут служить наблюдение необычного поведения тяжелых фермионов в LiV_2O_4 [144, 145] и обнаружение сверхпроводимости с $T_c = 1$ К в CdRe_2O_7 [146]. Для классических спинов в гамильтониане (30) на фрустрированных решетках двухподрешеточное АФМ состояние не является основным, в частности для ГЦК решетки можно построить более выгодное состояние с 8 подрешетками (см. обзор [147]).

Для квантовых спиновых систем ситуация более сложная. Фрустрации подавляют двухподрешеточное АФМ состояние, вместо которого стабилизируется состояние квантовой спиновой жидкости [148, 149]. Причиной подавления АФМ состояния являются очень сильные спиновые флуктуации. Для АФМ состояния 1-го типа (рис. 24) механизм подавления АФМ состояния и природа квантовой спиновой жидкости подробно исследованы в работе [150]. Из-за фрустрации обменные взаимодействия в плоскости ab не дают вклады в закон дисперсии магнонов, который в окрестности особых точек зоны Бриллюэна ГЦК решетки $\Gamma = (0,0,0)$, $Z = (0,0,2\pi)$ и других, становится одномерным. В результате спин-волновые перенормировки расходятся для $\langle S^2 \rangle$ логарифмически, а для T_N — степенным образом, разрушая АФМ состояние. Для его стабилизации необходимо учитывать дополнительные малые поправки к обмену J — либо обменное взаимодействие между вторыми соседями, либо анизотропию обменного или одноионного вида, либо анизотропный обмен Дзялошинского, — каждая из которых может обрезать спин-волновые расходимости и стабилизировать наблюдаемую в Sr_2YRuO_6 АФМ фазу. Обсуждение эффектов фрустраций [16] в терминах модели Изинга, где нет спиновых волн, явно недостаточно для понимания несоответствия между низкими значениями T_N и высокими значениями J .

6. Сосуществование сверхпроводимости и магнетизма в рутено-купратах

В этих материалах мир ВТСП-купратов смыкается с миром рутенатов. Известно два семейства слоистых рутено-купратов, $\text{RuSr}_2\text{LCu}_2\text{O}_8$ (структура Ru-1212) и $\text{RuSr}_2\text{L}_{1+x}\text{Ce}_{1-x}\text{Cu}_2\text{O}_{10}$ (структура Ru-1222), где $L = \text{Sm}$, Eu и Gd . Первые поликристаллические образцы Ru-1212 были синтезированы в работах [151, 152], они состоят из чередующихся двойных слоев CuO_2 и монослоев RuO_2 . Наблюдение сверхпроводимости ниже $T_c = 16$ К и ферромагнетизма ниже $T_{\text{Curie}} = 133$ К для $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$ [153] (рис. 25) сразу возродило интерес к давней проблеме сосуществования сверхпроводимости и ферромагнетизма [154]. Отметим также, что одно из первых наблюдений сосуществования ферромагнетизма и сверхпроводимости относится к сплавам рутения, а именно, $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Ru}_2$ [155]. Согласно [153], ФМ порядок устанавливается в слоях RuO_2 с магнитным моментом $\mu(\text{Ru}) = 1\mu_B$, а сверхпроводимость связана с CuO_2 -

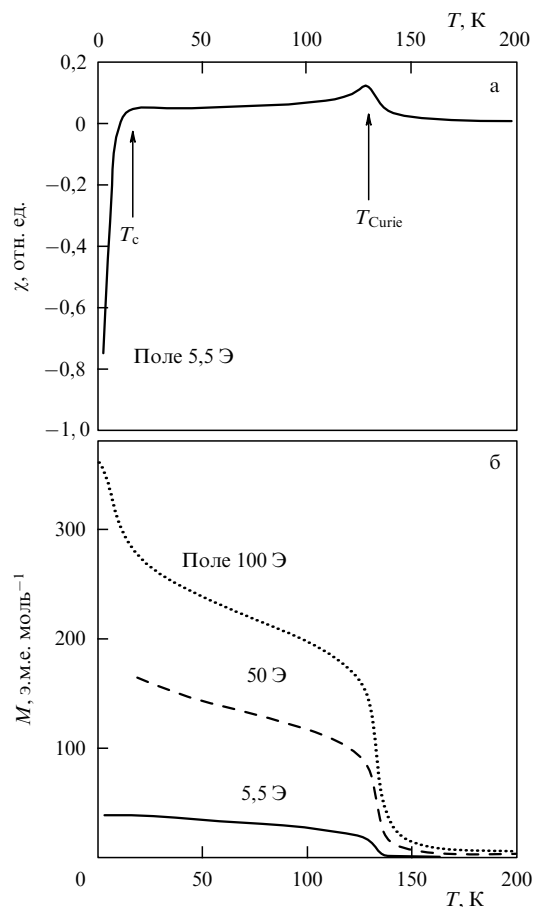


Рис. 25. Температурные зависимости магнитной восприимчивости (а) и намагниченности (б) при охлаждении в различных магнитных полях для поликристаллического образца $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$, доказывающие сосуществование ферромагнетизма и сверхпроводимости [153].

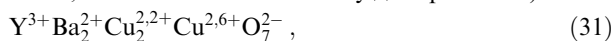
слоями, причем пространственное разделение слоев не позволяет сильному внутреннему магнитному полю ФМ слоя разрушить сверхпроводящее состояние. Вывод о ФМ упорядочении RuO_2 -слоя был сделан из наблюдения петли гистерезиса в кривых намагничивания и из измерений мюонного спинового резонанса (μSR). В последующем вариации состава в системе $\text{Ru}_{1-x}\text{Sr}_2\text{LCu}_{2+x}\text{O}_8$ позволили поднять T_c до $T_c^{\text{max}} = 72$ К при $x = 0,3-0,4$ [156].

Первопринципные расчеты зонной структуры Ru-1212 [157] прояснили, почему магнетизм не подавляет сверхпроводимость. Во-первых, оказалось, что большой магнитный момент Gd^{3+} , $\mu(\text{Gd}) = 7\mu_B$, не влияет на электронную структуру слоев CuO_2 и RuO_2 из-за слабого перекрытия соответствующих волновых функций. Во-вторых, электронная структура CuO_2 -слоя практически не зависит от магнитного состояния RuO_2 . Несмотря на сильное обменное расщепление (~ 1 эВ) спиновых подзон в RuO_2 -слое, индуцированное в CuO_2 -слое обменное расщепление мало (около 25 мэВ), что связано со спецификой слабого перекрытия волновых функций почти двумерных электронных структур как CuO_2 -, так и RuO_2 -слоев. Поэтому в первом приближении электронные структуры CuO_2 - и RuO_2 -слоев могут рассматриваться как независимые, их связь возникает через общий химический потенциал.

Влияние эффектов СЭК на электронную структуру купратов и рутенатов известно и обсуждалось в разделе 2.6; там же было проведено сравнение магнитных механизмов спаривания в купратах и в Sr_2RuO_4 в рамках $t-J-I$ -модели. Поскольку в рутено-купратах есть те же самые CuO_2 - и RuO_2 -слои с сильно коррелированными электронами, и есть конкуренция ферромагнитных и антиферромагнитных взаимодействий, уместно попытаться описать сосуществование ферромагнетизма в RuO_2 -слое и сверхпроводимости в CuO_2 слое в рамках $t-J-I$ -модели. В этой модели для Ru-1212 предполагается, что оба типа слоев описываются одним и тем же гамильтонианом (18), но с различными наборами параметров: для CuO_2 -слоя $J_{\text{Cu}} \gg I_{\text{Cu}}$, для RuO_2 -слоя $J_{\text{Ru}} \leq I_{\text{Ru}}$, параметры перескока близки: $t_{\text{Cu}} \sim t_{\text{Ru}} \sim 0,1$ эВ. Носителями тока в CuO_2 -слое являются дырки вблизи потолка нижней хаббардовской подзоны $d_{x^2-y^2}-p = \sigma$ зоны, а в RuO_2 слое — электроны вблизи дна верхней хаббардовской подзоны $d_{xy}-p = \pi$ зоны (γ -зона), в то время как α , β -зоны RuO_2 слоя играют роль резервуара частиц. В целом электронная структура Ru-1212 рассматривается в работе [158] как электронная структура сверхрешетки $\text{CuO}_2/\text{SrO}/\text{RuO}_2$.

За счет АФМ спиновых флуктуаций в CuO_2 -слое имеет место сверхпроводимость синглетного типа с $d_{x^2-y^2}$ симметрией. Для слоя RuO_2 имеется сильная конкуренция триплетной сверхпроводимости, ФМ и АФМ флуктуаций, поэтому основной вопрос в таком подходе — почему один и тот же слой RuO_2 в Sr_2RuO_4 становится сверхпроводящим, а в Ru-1212 упорядочивается магнитно? Для ответа на этот вопрос в работе [158] была рассмотрена фазовая диаграмма $t-J-I$ -модели в плоскости ($J = 0$, I/t , концентрация носителей n_0). На этой диаграмме есть фазы нормального металла, триплетного сверхпроводника и ферромагнетика, причем Sr_2RuO_4 лежит в сверхпроводящей области близко к границе перехода в ФМ фазу. Небольшое уменьшение концентрации носителей стабилизирует ФМ состояние. Это уменьшение в Ru-1212 связано с перетеканием электронов из CuO_2 -слоя в RuO_2 -слои.

Зарядовое состояние меди и рутения обсуждалось на основе анализа взаимосвязи кристаллохимия–структура–свойства [159, 160]. Если в купратах Y-123 зарядовое состояние ионов может быть записано в виде (для составов, близких к оптимальному допированию)



и в общем случае в слое CuO_2 медь находится в состоянии Cu^{2+p} , $p = 0,05-0,25$, где p — концентрация дырок на один CuO_2 -слой, то в Ru-1212 соответствующая формула выглядит следующим образом:



с $p \approx 0,08$. Таким образом, концентрация дырок в CuO_2 -слое соответствует слабодопированной области на фазовой диаграмме ВТСП-купратов, что и объясняет невысокие значения T_c . Исследование изотоп-эффекта при замещении ^{16}O на ^{18}O показало, что для сверхпроводящего перехода $\alpha_{\text{SC}} = 0,12 \pm 0,04$ [161], что близко к величинам в других слабодопированных купратах. В то же время сдвиг температуры магнитного перехода $\alpha_M \approx 0,02$ очень мал, в отличие от большого изотоп-эффекта при переходе в ФМ фазу в манганитах $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ [162].

Уже сложившаяся к середине 2000 г. картина сосуществования сверхпроводимости и ферромагнетизма в Ru-1212 была вдребезги разбита результатами нейтронографических измерений [163], не обнаруживших ФМ фазы, но обнаруживших АФМ упорядочение спинов рутения. Попытки примирить данные магнитных измерений, показывающих макроскопическую намагниченность в образце, с нейтронными данными [163] на основе гипотезы о слабом ферромагнетизме с двумя скошенными АФМ подрешетками и суммарной макроскопической намагниченностью M не согласуются с результатами [163], согласно которым $M = 0 \pm 0,1 \mu_B$. Зонные расчеты [164] с уточненной кристаллической решеткой Ru-1212, в которой RuO_6 -октаэдры повернуты на угол $\varphi \approx 14^\circ$ вокруг оси c , показали выгодность не ФМ, а АФМ состояния. Другое объяснение ситуации предложено в работе [165], где предполагается, что в результате фазового расслоения образуются сверхпроводящие АФМ домены, а в границах между доменами имеет место ФМ состояние. При размере кристаллических зерен более 2–5 мкм размер домена менее 0,3 мкм [165]. В целом ситуация неясна. Никто пока не повторил нейтронографических исследований [163]. К тому же до настоящего времени нет монокристаллов рутено-купратов, и все исследования проводятся на поликристаллических образцах.

7. Возможности практического применения рутенатов

Крайняя чувствительность триплетной сверхпроводимости к дефектам и низкие значения T_c в Sr_2RuO_4 вряд ли позволят использовать сверхпроводящие свойства рутенатов в обозримом будущем, но с материаловедческой точки зрения это весьма интересный класс материалов именно для сверхпроводящей электроники. Дело в том, что в отличие от купратов рутенаты обладают высокой термодинамической стабильностью, а их структурные характеристики близки к таковым у купратов. Так, например, для $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ параметры решетки в плоскости равны $a = 3,82 \text{ \AA}$, $b = 3,89 \text{ \AA}$, а в Sr_2RuO_4 $a = b = 3,87 \text{ \AA}$. В сочетании с хорошими металлическими свойствами и высокой теплопроводностью и термодинамической стабильностью это обстоятельство позволяет использовать монокристаллы Sr_2RuO_4 в качестве подложек для эпитаксиального роста тонких пленок $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ [127]. Дополнительные преимущества Sr_2RuO_4 как материала для подложек заключается в том, что монокристаллы довольно легко выращиваются методом плавающей зоны, остаются тетрагональными без структурных фазовых переходов во всем необходимом интервале температур и имеют слабую температурную зависимость параметров решетки [9].

Достоинства Sr_2RuO_4 как металлической подложки были реализованы при создании эпитаксиальных SNS гетероструктур $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7/\text{Sr}_2\text{RuO}_4/\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ [50]. Также были исследованы гетероструктуры SIS с диэлектрической прослойкой $\text{Sr}_{1,1}\text{La}_{0,9}\text{FeO}_4$ ($a = b = 3,87 \text{ \AA}$) и полевой транзистор на основе Sr_2RuO_4 в качестве затвора и изоструктурного оксида $\text{Sr}_{1,1}\text{La}_{0,9}\text{FeO}_4$ в качестве диэлектрической прослойки, на которой выращена пленка ВТСП Y-123 или BSCCO.

Тонкие пленки другого рутената, SrRuO_3 , и твердых растворов $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{RuO}_3$ с $0 < x < 1$ получают более

легко, чем пленки Sr_2RuO_4 , методами лазерного распыления и молекулярно-лучевой эпитаксии [166]. Эти пленки оказались интересными в сочетании с сегнетоэлектрическими и диэлектрическими перовскитными оксидами, например, как электроды для емкостных устройств оперативной памяти, использующих перовскит $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{TiO}_3$. Безусловно, возможности интегрирования различных оксидов с близкими параметрами решетки, но с отличающимися электрическими и магнитными свойствами, чрезвычайно перспективны.

8. Заключение

Исследования последних 15 лет подарили физике твердого тела такие интересные классы веществ как купраты, манганиты и рутенаты. В структурном плане они довольно близки между собой, во всех имеются квазидвумерные слои или пакеты связанных слоев, но в электронных свойствах имеется большое различие. В купратах свойства определяются конкуренцией антиферромагнитных и синглетных сверхпроводящих корреляций, в манганитах — ферромагнитных и антиферромагнитных взаимодействий. В рутенатах мы имеем дело с конкуренцией ферромагнитных, антиферромагнитных и триплетных сверхпроводящих флуктуаций. Другое отличие рутенатов от купратов и манганитов в том, что в последних фазовая диаграмма определяется допированием, т.е. изменением концентрации электронов. В рутенатах смена фаз в изоэлектронных твердых растворах управляется в основном углами поворотов октаэдров RuO_6 . Фазовые диаграммы допированных рутенатов в настоящее время еще недостаточно изучены, хотя интересные примеры стабилизации фаз при малых концентрациях допирования известны и приведены в настоящем обзоре.

С фундаментальной точки зрения самое интересное свойство рутенатов — это, конечно, триплетная сверхпроводимость Sr_2RuO_4 , которая роднит этот материал со сверхтекучим ^3He , а в физике твердого тела была известна в тяжелофермионных сверхпроводниках типа UPt_3 , в квазидвумерных сверхпроводниках, и, возможно, в недавно открытых ферромагнитных сверхпроводниках UGe_2 [167]. Киральность сверхпроводящего состояния Sr_2RuO_4 может привести к различным интересным эффектам, в частности к квантовому эффекту Холла даже в отсутствие магнитного поля [168]. Спонтанный квантовый эффект Холла появляется как отклик на протекание сверхтока. Эффект достаточно мал, и его непросто обнаружить экспериментально.

Открытым остается вопрос о возможности триплетной сверхпроводимости в $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$, для ответа на который необходимо научиться получать совершенные монокристаллы с остаточным сопротивлением $\rho_{\text{res}} < 1$ мкОм см. Уникальную возможность предоставления рутенаты с точки зрения их интеграции с купратами как в собственных сверхрешетках рутенокупратов типа Ru-1212 и Ru-1222 , так и в искусственных гетероструктурах SNS, SIS, и здесь возникает интерес к применению рутенатов.

Автору приятно поблагодарить Д. Сингха (D. Singh) и И. Мазина за гостеприимство во время визита в Naval Research Laboratory в Вашингтоне, а также С. Ноце и М. Суосо за организацию плодотворной конференции по рутенатам в Салерно в 2001 г. Автор благодарен Е.В. Кузьмину за обсуждения результатов, Н.В. Лишне-

вой и М.Г. Воложаниной за техническую помощь. Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ 00-02-16110, РФФИ-ККФН "Енисей" 02-02-97705, ИНТАС-2001, проект 654.

Список литературы

1. Bednorz J G, Müller K A Z. *Phys. B* **64** 189 (1986)
2. Аншукова Н В и др. *УФН* **167** 887 (1997)
3. Maeno Y et al. *Nature* **372** 532 (1994)
4. Battle P D, Macklin W J J. *Solid State Chem.* **54** 245 (1984)
5. Wu M K et al. *Z. Phys. B* **102** 37 (1997)
6. Bernhard C et al. *Phys. Rev. B* **59** 14099 (1999)
7. Ruddlesden S N, Popper P *Acta Crystallogr.* **11** 54 (1958)
8. Александров К С, Безносиков Б В *Перовскитоподобные кристаллы* (Новосибирск: Наука, 1997)
9. Walz L, Lichtenberg F *Acta Crystallogr. C* **49** 1268 (1993)
10. Noce C, Cuoco M *Phys. Rev. B* **59** 2659 (1999)
11. Oguchi T *Phys. Rev. B* **51** 1385 (1995)
12. Singh D J *Phys. Rev. B* **52** 1358 (1995)
13. Mazin I I, Singh D J *Phys. Rev. Lett.* **79** 733 (1997)
14. Mackenzie A P et al. *Phys. Rev. Lett.* **76** 3786 (1996)
15. Yoshida Y et al. *J. Phys. Soc. Jpn* **68** 3041 (1999)
16. Mazin I I, Singh D J *Phys. Rev. B* **56** 2556 (1997)
17. Randall J J, Ward R J. *Am. Chem. Soc.* **81** 2629 (1959)
18. Callaghan A, Moeller C W, Ward R *Inorg. Chem.* **5** 1572 (1966)
19. Longo J M, Raccach P M, Goodenough J B *J. Appl. Phys.* **39** 1327 (1968)
20. Jones C W et al. *Acta Crystallogr. C* **45** 365 (1989)
21. Kanbayashi A *J. Phys. Soc. Jpn* **44** 108 (1978)
22. Mazin I I, Singh D J *Phys. Rev. Lett.* **82** 4324 (1999)
23. Келдыш Л В, Копяев Ю В *ФТТ* **6** 2791 (1964)
24. Козлов А Н, Максимов Л А *ЖЭТФ* **48** 1184 (1965)
25. Бычков Ю А, Горьков Л П, Дзялошинский И Е *ЖЭТФ* **50** 738 (1966)
26. Minakata M, Maeno Y *Phys. Rev. B* **63** 180504 (2001)
27. Imai T et al. *Phys. Rev. Lett.* **81** 3006 (1998)
28. Sidis Y et al. *Phys. Rev. Lett.* **83** 3320 (1999)
29. Maeno Y et al. *J. Low Temp. Phys.* **105** 1577 (1999)
30. Puchkov A V et al. *Phys. Rev. B* **58** 13322 (1998)
31. Schmidt M et al. *Phys. Rev. B* **53** 14761 (1996)
32. Yokoya T et al. *Phys. Rev. B* **54** 13311 (1996)
33. Pérez-Navarro A, Costa-Quintana J, López-Aguilar F *Phys. Rev. B* **61** 10125 (2000)
34. Inoue I H et al. *Physica B* **223–224** 516 (1996)
35. Максимов Е Г *УФН* **170** 1033 (2000)
36. Anisimov V I, Zaanen J, Andersen O K *Phys. Rev. B* **44** 943 (1991)
37. Svane A, Gunnarsson O *Phys. Rev. Lett.* **65** 1148 (1990)
38. Lichtenstein A I, Katsnelson M I *Phys. Rev. B* **57** 6884 (1998)
39. Katsnelson M I, Lichtenstein A I *Phys. Rev. B* **61** 8906 (2000)
40. Lichtenstein A I, Katsnelson M I, Kotliar G *Phys. Rev. Lett.* **87** 067205 (2001)
41. Georges A et al. *Rev. Mod. Phys.* **68** 13 (1996)
42. Изюмов Ю А *УФН* **165** 403 (1995)
43. Liebsch A, Lichtenstein A *Phys. Rev. Lett.* **84** 1591 (2000)
44. Birgeneau R J, Shirane G, in *Physical Properties of High-Temperature Superconductors* Vol. 1 (Ed. D M Ginsberg) (Singapore: World Scientific, 1989) p. 163
45. Braden M et al. *Europhys. Lett.* **25** 625 (1994)
46. Subramanian M A et al. *Physica C* **235–240** 743 (1994)
47. Crawford M K et al. *Phys. Rev. B* **49** 9198 (1994)
48. Braden M et al. *Phys. Rev. B* **57** 1236 (1998)
49. Копяев Ю В *Труды ФИАН СССР* **86** 3 (1975)
50. Lichtenberg F et al. *Appl. Phys. Lett.* **60** 1138 (1992)
51. Mao Z Q, Mori Y, Maeno Y *Phys. Rev. B* **60** 610 (1999)
52. Mao Z Q, Maeno Y, Fukazawa H *Mater. Res. Bull.* **35** 1813 (2000)
53. Mackenzie A P et al. *Phys. Rev. Lett.* **80** 161 (1998)
54. Абрикосов А А, Горьков Л П *ЖЭТФ* **35** 1158 (1958)
55. Yoshida K et al. *Physica C* **263** 519 (1996)
56. Mackenzie A P et al. *Physica C* **263** 510 (1996)
57. Rice T M, Sigrist M J. *Phys.: Condens. Matter* **7** L643 (1995)
58. Минеев В П, Самохин К В *Введение в теорию необычной сверхпроводимости* (М.: Изд-во МФТИ, 1998)
59. Ishida K et al. *Nature* **396** 658 (1998)
60. Duffy J A et al. *Phys. Rev. Lett.* **85** 5412 (2000)
61. Luke G M et al. *Nature* **394** 558 (1998)
62. Nishizaki S, Maeno Y, Mao Z J. *Low Temp. Phys.* **117** 1581 (1999)
63. Nishizaki S, Maeno Y, Mao Z J. *Phys. Soc. Jpn* **69** 572 (2000)
64. Ishida K et al. *Phys. Rev. Lett.* **84** 5387 (2000)

65. Tanatar M A et al. *Phys. Rev. B* **63** 064505 (2001)
66. Izawa K et al. *Phys. Rev. Lett.* **86** 2653 (2001)
67. Bonalde I et al. *Phys. Rev. Lett.* **85** 4775 (2000)
68. Lupien C et al. *Phys. Rev. Lett.* **86** 5986 (2001); cond-mat/0101319
69. Miyake K, Nariakiyo O *Phys. Rev. Lett.* **83** 1423 (1999)
70. Hasegawa Y, Machida K, Ozaki M *J. Phys. Soc. Jpn* **69** 336 (2000)
71. Graf M J, Balatsky A V *Phys. Rev. B* **62** 9697 (2000)
72. Eremin I et al., cond-mat/0102074
73. Zhitomirsky M E, Rice T M *Phys. Rev. Lett.* **87** 057001 (2001)
74. Agterberg D F, Rice T M, Sigrist M *Phys. Rev. Lett.* **78** 3374 (1997)
75. Agterberg D F *Phys. Rev. Lett.* **80** 5184 (1998)
76. Riseman T M et al. *Nature* **396** 242 (1998)
77. Кузьмин Е В, Овчинников С Г, Бакланов И О *ЖЭТФ* **116** 655 (1999)
78. Изюмов Ю А *УФН* **167** 465 (1997)
79. Plakida N M, Yushankhai V Yu, Stasyuk I V *Physica C* **160** 80 (1989)
80. Kuz'min E V, Ovchinnikov S G, Baklanov I O *Phys. Rev. B* **61** 15392 (2000)
81. Гавричков В А, Кузьмин Е В, Овчинников С Г *УФН* **170** 189 (2000)
82. Dagotto E, Nazarenko A, Moreo A *Phys. Rev. Lett.* **74** 310 (1995)
83. Spalek J *Phys. Rev. B* **63** 104513 (2001)
84. Nakatsuji S, Ikeda S, Maeno Y *J. Phys. Soc. Jpn* **66** 1868 (1997)
85. Cao G et al. *Phys. Rev. B* **56** R2916 (1997)
86. Braden M et al. *Phys. Rev. B* **58** 847 (1998)
87. Aleksandrov K S, Bartolomé J *Phase Transit.* **74** 255 (2001)
88. Cao G et al. *Phys. Rev. B* **56** 5387 (1997)
89. Fukazawa H, Nakatsuji S, Maeno Y *Physica B* **281–282** 613 (2000)
90. Дзялошинский И Е *ЖЭТФ* **32** 1547 (1957)
91. Cox P A *Transition Metal Oxides* (Oxford: Clarendon Press, 1995)
92. Мотт Н Ф *Переходы металл–изолятор* (М.: Наука, 1979)
93. Jorgensen J D et al. *Phys. Rev. B* **38** 11337 (1988)
94. Buttrey D J et al. *J. Solid State Chem.* **74** 233 (1988)
95. Axe J D et al. *Phys. Rev. Lett.* **62** 2751 (1989)
96. Suzuki T, Fujita T *Physica C* **159** 111 (1989)
97. Friedt O et al. *Phys. Rev. B* **63** 174432 (2001)
98. Alexander C S et al. *Phys. Rev. B* **60** R8422 (1999)
99. Зайцев Р О, Кузьмин Е В, Овчинников С Г *УФН* **148** 603 (1986)
100. Nakatsuji S, Maeno Y *Phys. Rev. Lett.* **84** 2666 (2000)
101. Nakatsuji S, Maeno Y *Phys. Rev. B* **62** 6458 (2000)
102. Fukazawa H, Maeno Y *J. Phys. Soc. Jpn* **70** 460 (2001)
103. Fang Z, Terakura K *Phys. Rev. B* **64** 020509(R) (2001)
104. Anisimov V I et al. *Eur. Phys. J. B* **25** 191 (2002)
105. Mizokawa T et al. *Phys. Rev. Lett.* **87** 077202 (2001)
106. Ovchinnikov S G, in *Ruthenate and Rutheno-Cuprate Materials* (Lecture Notes in Physics, Vol. 603, Eds C Noce et al.) (New York: Springer, 2003) (in press)
107. Изюмов Ю А, Летфулов Б М, Шипицын Е В *ЖЭТФ* **105** 1357 (1994)
108. Кузьмин Е В, Овчинников С Г *ФТТ* **41** 1936 (1999)
109. Neumeier J J, Cornelius A L, Schilling J S *Physica B* **198** 324 (1994)
110. Klein L et al. *Appl. Phys. Lett.* **66** 2427 (1995)
111. Singh D J *J. Appl. Phys.* **79** 4818 (1996)
112. Allen P B et al. *Phys. Rev. B* **53** 4393 (1996)
113. Santi J, Jarlborg T *J. Phys.: Condens. Matter* **9** 9563 (1997)
114. Fujioka K et al. *Phys. Rev. B* **56** 6380 (1997)
115. Klein L et al. *J. Phys.: Condens. Matter* **8** 10111 (1996)
116. Klein L et al. *Phys. Rev. Lett.* **77** 2774 (1996)
117. Cao G et al. *Phys. Rev. B* **56** 321 (1997)
118. Emery V J, Kivelson S A *Phys. Rev. Lett.* **74** 3253 (1995)
119. Kostic P et al. *Phys. Rev. Lett.* **81** 2498 (1998)
120. Schlesinger Z et al. *Phys. Rev. Lett.* **65** 801 (1990)
121. He T, Cava R J *Phys. Rev. B* **63** 172403 (2001)
122. Rijssenbeek J T et al. *Phys. Rev. B* **59** 4561 (1999)
123. Hase I, Nishihara Y *J. Phys. Soc. Jpn* **66** 3517 (1997)
124. Singh D J, Mazin I I, cond-mat/0008220
125. Kafalas J A, Longo J M *J. Solid State Chem.* **4** 55 (1972)
126. Müller-Buschbaum H K, Wilkens J Z. *Anorg. Allg. Chem.* **591** 161 (1990)
127. Williams T et al. *Mater. Res. Bull.* **26** 763 (1991)
128. Cava R J et al. *J. Solid State Chem.* **116** 141 (1995)
129. Cao G, McCall S, Crow J E *Phys. Rev. B* **55** R672 (1997)
130. Ikeda S-I, Maeno Y *Physica B* **259–261** 947 (1999)
131. Perry R S et al. *Phys. Rev. Lett.* **86** 2661 (2001)
132. Ikeda S-I et al. *Phys. Rev. B* **62** R6089 (2000)
133. Lui Y et al. *Phys. Rev. B* **63** 174435 (2001)
134. Capogna L et al., in *Intern. Conf. "Ruthenate and Rutheno-Cuprate Materials: Theory and Experiments"*, 25–27 October 2001, Vietri sul Mare, Italy, Abstracts, p. 15
135. Huang Q et al. *Phys. Rev. B* **58** 8515 (1998)
136. Grigera S A et al. *Science* **294** 329 (2001)
137. Neel L *Suppl. Nuovo Cimento* **6** (3) 942 (1957)
138. Вонсовский С В *Магнетизм* (М.: Наука, 1971)
139. Ohmichi E et al. *Phys. Rev. B* **61** 7101 (2000)
140. Thessieu C et al. *J. Phys.: Condens. Matter* **9** 6677 (1997)
141. Mignot J-M et al. *J. Magn. Magn. Mater.* **76–77** 97 (1988)
142. Puchkov A V et al. *Phys. Rev. Lett.* **81** 2747 (1998)
143. Cao G et al. *Phys. Rev. B* **63** 184432 (2001)
144. Kondo S et al. *Phys. Rev. Lett.* **78** 3729 (1997)
145. Urano C et al. *Phys. Rev. Lett.* **85** 1052 (2000)
146. Hanawa M et al. *Phys. Rev. Lett.* **87** 187001 (2001)
147. Гехт Р С *УФН* **159** 261 (1989)
148. Lacroix C, Ballou R, Schmitt D, in *Manetism and Electronic Correlations in Local-Moment Systems: Rare-Earth Elements and Compounds* (Eds M Donath, P A Dowben, W Nolting) (Singapore: World Scientific, 1998) p. 164
149. Canals B, Lacroix C *Phys. Rev. B* **61** 1149 (2000)
150. Кузьмин Е В *ЖЭТФ* **123** (1) (2003)
151. Bauerfeind L, Widder W, Braun H F *Physica C* **254** 151 (1995)
152. Felner I et al. *Phys. Rev. B* **55** R3374 (1997)
153. Bernhard C et al. *Phys. Rev. B* **59** 14099 (1999)
154. Гинзбург В Л *ЖЭТФ* **31** 202 (1956)
155. Matthias B T, Suhl H, Corenzwit E *Phys. Rev. Lett.* **1** 449 (1958)
156. Klamut P W et al., in *Intern. Conf. "Ruthenate and Rutheno-Cuprate Materials: Theory and Experiments"*, 25–27 October 2001, Vietri sul Mare, Italy, Abstracts, p. 24
157. Pickett W E, Weht R, Shick A B *Phys. Rev. Lett.* **83** 3713 (1999)
158. Кузьмин Е В и др. *ЖЭТФ* **118** 404 (2000)
159. McLaughlin A C, Attfield J P *Phys. Rev. B* **60** 14605 (1999)
160. McLaughlin A C et al. *J. Mater. Chem.* **11** 173 (2001)
161. Pringle D J et al. *Phys. Rev. B* **59** R11679 (1999)
162. Zhao G-M et al. *Nature* **381** 676 (1996)
163. Lynn J W et al. *Phys. Rev. B* **61** R14964 (2000)
164. Nakamura K et al. *Phys. Rev. B* **63** 024507 (2001)
165. Chu P C W, in *Intern. Conf. "Ruthenate and Rutheno-Cuprate Materials: Theory and Experiments"*, 25–27 October 2001, Vietri sul Mare, Italy, Abstracts, p. 21
166. Eom C B et al. *Science* **258** 1766 (1992)
167. Saxena S S et al. *Nature* **406** 587 (2000)
168. Воловик Г Е *ЖЭТФ* **94** 123 (1988)

Exotic superconductivity and magnetism in ruthenates

S.G. Ovchinnikov

L.V. Kirenskiĭ Institute of Physics, Siberian Division of the Russian Academy of Sciences
Akademgorodok, 660036 Krasnoyarsk, Russian Federation
Tel. (3912) 43-2906. Fax (3912) 43-89 23. E-mail: sgo@iph.krasn.ru

Basic experimental and theoretical results on ruthenates and rutheno-cuprates are reviewed. The electronic structure of various ruthenates and exotic superconductivity in Sr_2RuO_4 with spin triplet pairing are described. The complex phase diagram of $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{RuO}_4$, involving competing magnetic phases and metal-insulator transitions, is described, as are the exotic magnetic properties of $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$ and the double perovskite Sr_2YRuO_6 , and the coexistence of superconductivity and magnetism in the rutheno-cuprate $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$. Possible applications of Sr_2RuO_4 and SrRuO_3 are considered. The effect of strong electron correlations is discussed, and the properties of ruthenates and cuprates are compared.

PACS numbers: **71.27.+a**, **74.25.Jb**, **74.70.Pq**

Bibliography — 170 references

Received 17 April 2002, revised 22 May 2002