

## ОБЗОРЫ АКТУАЛЬНЫХ ПРОБЛЕМ

## Электронное комбинационное рассеяние света в высокотемпературных сверхпроводниках

О.В. Мисочко

*Рассматриваются экспериментальные результаты и теоретические основы электронного комбинационного рассеяния света в высокотемпературных сверхпроводниках. Проанализировано влияние температуры, примесного рассеяния и резонансных условий на спектры электронного комбинационного рассеяния в сверхпроводящем состоянии. Основной целью данного обзора является установление связи между различными особенностями спектра неупругого рассеяния света и такими фундаментальными характеристиками сверхпроводящего состояния, как величина сверхпроводящей щели и симметрия спаривания.*

PACS numbers: 74.25.-q, 74.25.Gz, 74.72.-h

## Содержание

1. Введение (385).
  2. Исторический экскурс (387).
  3. Теоретические основы неупругого рассеяния света в нормальном металле и в сверхпроводнике (387).
  4. Экспериментальные детали (390).
  5. Экспериментальные результаты и их обсуждение (390).
    - 5.1. Спектры электронного комбинационного рассеяния при оптимальном допировании.
    - 5.2. Рассеяние света во внеплоскостных  $zz$ - и  $zx$ -поляризациях.
    - 5.3. Рассеяние света в ВТСП при различных уровнях допирования.
    - 5.4. Особенность ван Хова и неупругое рассеяние света.
  6. Симметрия параметра порядка, спаривание и возможные механизмы сверхпроводимости (402).
  7. Заключение (403).
- Список литературы (403).

## 1. Введение

В конце 1986 г. Беднорц и Мюллер обнаружили сверхпроводимость в сложном оксиде La-Ba-Cu-O [1], и небывало высокая температура сверхпроводящего перехода послужила причиной того, что за новым классом веществ закрепилось их сегодняшнее название — высокотемпературные сверхпроводники (ВТСП). Открытие, удостоенное Нобелевской премии в 1987 г., поставило задачу установления механизма высокотемпературной сверхпроводимости, что стимулировало беспрецедент-

ную научную активность и, тем самым, способствовало развитию многих областей физики. Одной из таких областей является неупругое рассеяние света, называемое в русской научной литературе комбинационным рассеянием (КР), а в англоязычной — рамановским рассеянием света. Интерес к КР света во многом обусловлен тем, что оно может способствовать выяснению природы высокотемпературной сверхпроводимости, поскольку дает информацию о симметрии сверхпроводящего параметра порядка.

Параметр порядка представляет собой очень удобную характеристику для описания упорядоченного состояния, возникающего в результате различных фазовых переходов. Сверхпроводящий параметр порядка был введен Гинзбургом и Ландау в их феноменологическом описании сверхпроводимости [2] как комплексная функция координат  $\Psi(r)$ , выполняющая роль некоторой эффективной волновой функции, которую можно нормировать таким образом, что  $|\Psi(r)|^2$  есть плотность сверхпроводящих электронов. Связь между теорией Гинзбурга-Ландау и микроскопической теорией Бардина-Купера-Шриффера (БКШ) была установлена Горьковым [3] и параметр порядка  $\Psi(r)$  был отождествлен с волновой функцией ансамбля куперовских пар, так как он оказался пропорциональным энергетической щели  $\Delta(r)$  в спектре спаренных носителей тока. Концепция спаривания электронов в сверхпроводящем состоянии [4, 5] остается справедливой и для ВТСП. Действительно, существование куперовских пар было убедительно продемонстрировано в ранних экспериментах по квантованию магнитного потока в поликристаллическом кольце из  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  (Y123) [6]. Именно спаривание приводит к специфическому отклику в неупругом рассеянии света электронами [7], наличие которого в соединении с возможностью зондирования различных областей ферми-поверхности (ФП) в данной методике позволяет изучать симметрию параметра порядка и делать определенные выводы о типе спаривания [8].

О.В. Мисочко. Институт физики твердого тела РАН, 142432 Черноголовка, Московская обл., Российская Федерация  
Тел. (095) 993-27-55  
Факс (096) 524-97-01  
E-mail: misochko@issp.ac.ru

Статья поступила 23 мая 2002 г.

Необходимым условием сверхпроводимости является возникновение недиагонального дальнего порядка [9]. Дальний порядок в сверхпроводнике обусловлен аномальным неисчезающим средним амплитуды пары, и это аномальное среднее есть не что иное, как параметр порядка, определенный в рамках формализма Гинзбурга–Ландау [10]. В импульсном представлении этот порядок соответствует отличному от нуля среднему  $\langle c_{k\uparrow}^+ c_{-k\downarrow}^+ \rangle = -\langle c_{k\downarrow}^+ c_{-k\uparrow}^+ \rangle \propto \Psi(k)$ , где волновая функция электронной пары зависит от волнового вектора и связывается с щелевой функцией соотношением  $\Psi(k) = \Delta_k/2E_k$ , в котором  $E_k$  — энергия квазичастицы. Возникновение дальнего порядка сопровождается понижением симметрии и, как во всяком фазовом переходе второго рода, симметрии нормального и сверхпроводящего состояний взаимосвязаны, так как нарушение симметрии при сверхпроводящем переходе является непрерывным [11]. При этом параметр порядка является не чем иным, как мерой нарушения симметрии в сверхпроводящем (упорядоченном) состоянии. Симметрия сверхпроводящего состояния должна быть подгруппой группы полной симметрии, описывающей нормальное состояние. Эта полная симметрия содержит в себе группы симметрии кристаллической решетки, спиновых вращений, инверсии времени и калибровки. Переход в сверхпроводящее состояние всегда связан с нарушением калибровочной инвариантности [12]. Если вдобавок к этому мы имеем нарушение еще одной или нескольких симметрий, то реализуется нетривиальный параметр порядка, и щелевая функция может иметь нули в некоторых областях обратного пространства [13]. Предварительное понимание симметрии параметра порядка ВТСП можно получить из теоретико-группового рассмотрения. Так как кристаллические структуры всех ВТСП имеют центр инверсии, четность является хорошо определенным квантовым числом. Это позволяет определить параметр порядка (щелевую функцию) как спин-триплетное или спин-синглетное состояние. Поскольку эффект Джозефсона между сверхпроводниками различной четности исчезает, а к настоящему времени накоплено множество экспериментальных доказательств того, что между ВТСП и классическими одноэлементными сверхпроводниками, такими как Nb и Pb, существует туннелирование [14, 15], то можно ограничиться рассмотрением только синглетной сверхпроводимости. Следующий шаг требует рассмотрения симметрии кристаллической решетки, поскольку, согласно теории Ландау, параметр порядка должен преобразовываться по одному из неприводимых представлений группы симметрии высокотемпературной фазы [10, 16]. Так как ВТСП кристаллизуются в орторомбических или тетрагональных структурах [17], нам необходимо рассмотреть группы  $D_{2h}$  и  $D_{4h}$  (в силу того, что сверхпроводимость реализуется в двумерных  $\text{CuO}_2$ -плоскостях, вместо трехмерных групп, зачастую ограничиваются рассмотрением их двумерных подгрупп  $C_{2v}$  и  $C_{4v}$ ). В таблице 1 приведены симметрии состояний, которые могут быть ответственны за спаривание в ВТСП [15].

Симметрия щелевой функции может быть определена экспериментально даже без знания микроскопического механизма спаривания, и в последние годы реализовано много методик, позволяющих определять эту симметрию [19]. Первая группа методик, в которую входят всевозможные интерференционные измерения джозефсо-

**Таблица 1.** Симметрия состояний тетрагональной и орторомбической групп

Волновая функция	Неприводимое представление	Базисная функция	Нули
Точечная группа $D_{4h}$			
s	$A_{1g}$	$1, x^2 + y^2, z^2$	нет
g	$A_{2g}$	$xy(x^2 - y^2)$	линии
$d_{x^2-y^2}$	$B_{1g}$	$x^2 - y^2$	линии
$d_{xy}$	$B_{2g}$	$xy$	линии
$e_{1,0}$	$E_g(1, 0)$	$xz$	линии
$e_{1,1}$	$E_g(1, 1)$	$(x + y)z$	линии
$e_{1,i}$	$E_g(1, i)$	$(x + iy)z$	линии
Точечная группа $D_{2h}$			
s	$A_g$	$1, x^2, y^2, z^2$	нет
$d_{xy}$	$B_{1g}$	$xy$	линии
$d_{xz}$	$B_{2g}$	$xz$	линии
$d_{yz}$	$B_{3g}$	$yz$	линии

новского тока, связана с измерением фазы [15]. Вторая группа основана на изучении термодинамических свойств. Последняя группа включает в себя спектроскопические измерения, которые зондируют щель в спектре сверхпроводящих квазичастиц. Изучение возбуждений сверхпроводящего состояния требует высокого разрешения как по энергии, так и по квазиимпульсу. В принципе, нейтронная спектроскопия [20] удовлетворяет обоим требованиям, однако ряд факторов (доступные размеры монокристаллов, не прямое, опосредованное через спин электрона, взаимодействие) ограничивают возможности нейтронных исследований динамики носителей. Фотоэмиссия с угловым разрешением лишена этих недостатков, и поэтому используется для установления формы ФП, а также выяснения зависимости сверхпроводящей щели  $\Delta$  от волнового вектора  $\mathbf{k}$  [21, 22]. Несмотря на хорошее разрешение по квазиимпульсу  $\mathbf{k}$ , энергетическое разрешение фотоэмиссии явно недостаточно для детального исследования сверхпроводящей щели. Для туннельной спектроскопии, которая измеряет одночастичную плотность состояний с хорошим разрешением по энергии, разрешение по квазиимпульсу практически отсутствует, т.е. реализуется обратная для фотоэмиссии ситуация [23]. Общим недостатком и туннелирования, и фотоэмиссии является малая глубина зондирования, и, как результат, крайне высокая чувствительность к свойствам поверхности, а также отсутствие чувствительности к факторам когерентности (обе методики реагируют на *любую* щель в плотности состояний). Глубина зондирования значительно больше в оптическом эксперименте, поскольку из-за низкой концентрации носителей свет проникает в ВТСП на глубину до 100 нм. Также несомненным преимуществом неупругого рассеяния света является возможность зондировать определенные части ФП, исследуя рассеяние в различных поляризациях, и чувствительность к взаимообусловленному (когерентному) поведению электронов [24, 25].

Целью данного обзора является анализ экспериментальных данных по электронному комбинационному рассеянию (ЭКР) света в сверхпроводящем состоянии ВТСП и установление связи между характеристиками спектра ЭКР и симметрией спаривания. Для более полного понимания физики КР света в ВТСП читатель может обратиться к обзорным работам [24–28], в которых рассматриваются различные возбуждения (фононы, электроны и спиновые флуктуации) и приводятся разнообразие теоретические модели описания процесса неупругого рассеяния света [29, 30]. Данный обзор организован следующим образом. В разделе 2 приведена краткая история использования ЭКР света для исследования сверхпроводников. Раздел 3 посвящен описанию основ ЭКР в нормальном и сверхпроводящем состоянии, а в разделе 4 приводится необходимая информация об эксперименте. Экспериментальные результаты по ЭКР света в разных поляризациях для кристаллов с различным числом купратных плоскостей, разной степенью допирования и беспорядка приведены в разделе 5. Здесь же содержится их обсуждение. Этот раздел разбит на подразделы, каждый из которых систематизирует исследования в зависимости от варьируемой переменной. Раздел 6 посвящен обсуждению возможной симметрии параметра порядка в ВТСП с учетом ограничений, налагаемых экспериментами по ЭКР света. Обзор завершается заключением, в котором сформулированы основные выводы и задачи на будущее.

## 2. Исторический экскурс

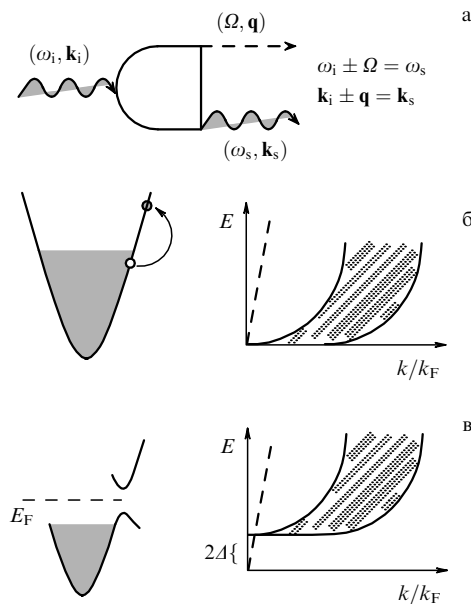
Понимание того, что спектр КР сверхпроводящего состояния должен отличаться от спектра КР нормального состояния, было достигнуто еще в работе [31]. Тем не менее первые экспериментальные попытки зарегистрировать это отличие не увенчались успехом [31, 32]. Понадобилось более десяти лет, чтобы определить то новое, что привносит сверхпроводимость в спектр неупругого рассеяния света. Это было сделано Абрикосовым и Фальковским в их основополагающей работе [7], где было показано, что в сверхпроводящем состоянии реализуется новый канал рассеяния, связанный с разрушением куперовских пар. В результате этого в спектре ЭКР возникает пик на частоте  $\Omega = 2\Delta$ , а рассеяние на частотах  $\Omega < 2\Delta$  отсутствует для сверхпроводника с изотропной щелью s-типа, даже если такое рассеяние существовало в нормальном состоянии. В последующих теоретических исследованиях были учтены эффекты кулоновского взаимодействия и анизотропии ФП [33]. Хотя теоретически проблема была решена, и потенциальная возможность измерять величину сверхпроводящей щели с помощью ЭКР света не вызвала сомнений, реализация этой возможности потребовала еще около 20 лет, несмотря на то, что такие попытки предпринимались ведущими учеными [34]. Первая экспериментальная работа, в которой наблюдалась модификация спектра ЭКР света в сверхпроводящем состоянии, была сделана для  $2H-Nb_2Se$  [35]. Затем последовало наблюдение сверхпроводящей щели в  $Nb_3Sn$  и  $V_3Si$  [36–38] и обобщение теории на случай сверхпроводников с малой длиной когерентности [39]. Вслед за открытием высокотемпературной сверхпроводимости появилось первое сообщение о наблюдении перераспределения электронного континуума в сверхпроводящем состоя-

нии в системе  $Y-Ba-Cu-O$  [40], которое вскоре было подтверждено в независимом эксперименте [41]. Открытие новых сверхпроводящих соединений стимулировало развитие теории, и Абрикосов и Фальковский проанализировали рассеяние для анизотропных сверхпроводников с малой длиной когерентности, рассмотрев, в отличие от Клейна и Диркера, ряд предельных случаев [42]. В экспериментальном плане новые результаты следовали за появлением новых сверхпроводников; сверхпроводящая щель была обнаружена в спектрах ЭКР монокристаллов  $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+x}$  ( $Bi2212$ ) с двумя купратными плоскостями [43] и в  $Tl_mBa_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2(n+1)}$  с одной, двумя и тремя плоскостями  $CuO_2$  [44–46], так что к настоящему времени существуют исследования практически всех классов ВТСП.

Поляризационные особенности ЭКР в сверхпроводящем состоянии, которые оказались очень информативными, исследовались уже в первых экспериментах на монокристаллах  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  ( $Y123$ ) и  $Bi2212$  [47–49]. К настоящему времени детальные поляризационные исследования проведены для монокристаллов  $La_{2-x}Sr_xCu_2O_4$  ( $La214$ ) [50–52],  $YBa_2Cu_4O_8$  ( $Y124$ ) [53, 54],  $HgBa_2CaCu_3O_{8+x}$  ( $Hg1223$ ) [55–57], а также для электронного сверхпроводника  $Nd_{2-x}Ce_xCu_2O_4$  [58, 59], фуллерена  $Rb_3C_{60}$  [60] и интерметаллического соединения  $MgB_2$  [61, 62]. Ключевым моментом в теоретическом осмыслении этих поляризационных зависимостей следует, по-видимому, считать работу [8], в которой было показано, что ЭКР света позволяет не только измерять величину сверхпроводящей щели, но и дает определенную информацию о ее симметрии.

## 3. Теоретические основы неупругого рассеяния света в нормальном металле и в сверхпроводнике

Теорема Блоха устанавливает, что каждое элементарное возбуждение среды с трансляционной симметрией может быть охарактеризовано волновым вектором  $\mathbf{k}$ , и представлено как плоская волна с пространственной зависимостью волновой функции  $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r})u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  [63]. Оптические процессы в металлах и сверхпроводниках происходят с созданием или уничтожением таких элементарных возбуждений, и КР света в общем случае можно определить как взаимодействие света с кристаллом, при котором излучение частоты  $\omega_i$  преобразуется в излучение новой частоты  $\omega_s$  за счет возбуждения/девозбуждения среды на характеристической частоте  $\Omega$ , что схематически показано на рис. 1а. Законы сохранения энергии и импульса определяют два канала рассеяния — стоксов и антистоксов, которые различаются направлением переноса энергии — от электромагнитного поля к среде и наоборот (спектроскопия ЭКР, как правило, ограничивается стоксовым рассеянием). Эти кинематические правила отбора, обусловленные однородностью времени и трансляционной инвариантностью среды, для полного описания процесса должны быть дополнены симметричными ограничениями. В силу того, что фотон является нечетным возбуждением электромагнитного поля, а в каждом элементарном акте участвуют два фотона, в КР света изучаются только четные возбуждения среды. Возникновение связи между  $\omega_i$  и  $\omega_s$  легко объясняется теорией в предположении, что оптическая поляризуемость  $\alpha$  является функцией обобщенной коор-



**Рис. 1.** (а) Фейнмановская диаграмма процесса КР. Волнистая линия — фотон, сплошная и штриховая линии — возбуждение среды. (б) Иллюстрация ограничения фазового объема, доступно для рассеяния в чистом металле, и (в) снятие этого ограничения для сверхпроводника.

динаты возбуждения  $Q$ , при которой линейная связь между световым полем и средой ведет к изменению частоты оптического поля [64].

В эксперименте кристалл облучается лазерным светом, и рассеянный свет, отфильтрованный спектрометром, регистрируется оптическим детектором. Детектор регистрирует фотоны, и зависимость числа фотонов от их частоты  $I(\Omega = \omega_i - \omega_s)$  представляет собой спектр КР. Спектр феноменологически связывается с поляризуемостью  $\alpha$  кристалла, а при квантовомеханическом рассмотрении — с матричным элементом перехода, ответственного за возникновение (уничтожение) возбуждения. Дифференциальное сечение рассеяния, позволяющее описать процесс без использования детальных свойств промежуточных состояний, для металла имеет вид

$$\frac{d^2\sigma}{d\Theta d\Omega} = \frac{r_0^2}{\pi[1 - \exp(-\Omega/T)]} \frac{\omega_c}{\omega_s} \chi''(\Omega, q), \quad (3.1)$$

где  $r_0 = e^2/4\pi\epsilon_0 mc^2$  — томсоновский радиус электрона,  $\Theta$  — телесный угол,  $\Omega = \omega_i - \omega_s$  — частота КР.

В нормальном металле возможно рассеяние света на внутризонных и межзонных электронных возбуждениях, т.е. рассеяние света происходит на флуктуациях эффективной плотности [33, 65]. Межзонный вклад является резонансным, и его учет требует второго порядка теории возмущений. Внутризонный вклад, не являющийся резонансным, учитывается в первом порядке теории возмущений [64]. Однако в чистом металле эти низкоэнергетические возбуждения недоступны для ЭКР, поскольку для любого начального состояния не существует конечного состояния, для которого бы одновременно выполнялись законы сохранения квазиимпульса и энергии в элементарном акте рассеяния, что иллюстрируется рис. 1б. Действительно, для ферми-жидкости со спектром возбуждений типа  $E = \mathbf{v}_F \mathbf{q}$  не существует переноса энер-

гии в пределе исчезающих волновых векторов  $\mathbf{q} \rightarrow 0$ . Это обусловлено ограничением фазового объема, доступного для рассеяния, которое может быть снято в "грязном" пределе. Кроме того, конечная глубина скин-слоя и непараболичность электронных зон также приводят к рассеянию в нормальном металлическом состоянии [7, 66], однако все эти механизмы не могут объяснить рассеяния в широком диапазоне энергий, типичном для ВТСП. Следует отметить, что изменение кинематических правил отбора для металла вызвано тем, что эти правила справедливы только для прозрачных сред с идеальной трансляционной симметрией и с элементарными возбуждениями, имеющими бесконечное время жизни. Фононы и примеси, обусловленные в ВТСП нестехиометрией и другими причинами, нарушающими трансляционную симметрию кристалла, приводят к размыванию волнового вектора  $\mathbf{k}$ , для которого разрешено рассеяние [25]. Уменьшение времени жизни квазичастиц в ВТСП [67] также может привести к широкому электронному континууму с высокой интенсивностью в спектрах ЭКР, что может быть обусловлено зарядовыми и спиновыми корреляциями [68, 69] и/или большой величиной электрон-фононного взаимодействия [70, 71]. Кроме того, электронное рассеяние в металлическом состоянии ВТСП можно объяснить явлениями примесного рассеяния [72] и рассеяния квазичастиц маргинальной фермижидкости [73].

Интенсивность ЭКР  $I$  пропорциональна квадрату матричного элемента перехода  $\gamma$ , который при ряде упрощающих предположений может быть сведен к кривизне зоны проводимости, свернутой с единичными поляризационными векторами возбуждающего и рассеянного света:

$$\gamma_{\mathbf{k}} = \frac{m}{\hbar^2} \sum_{\alpha, \beta} e_{\alpha}^s \frac{\partial^2 \epsilon_n(\mathbf{k})}{\partial k_{\alpha} \partial k_{\beta}} e_{\beta}^i. \quad (3.2)$$

Эта формула получена в  $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ -приближении теории возмущений, которое называют также приближением эффективных масс, так как вторая производная от энергии электронного возбуждения по волновому вектору дает обратную массу электрона в кристалле. Приближение эффективных масс, применимое только в нерезонансном случае и для электронов вблизи экстремума энергии в зоне, в отношении ЭКР имеет прозрачный физический смысл: тяжелые носители заряда флуктуируют слабее и дают меньший вклад, поскольку модуляции диэлектрической проницаемости незначительны. Несмотря на то, что применимость этого приближения остается под вопросом [25, 68, 72], оно широко применяется для описания ЭКР как при расчетах, использующих диаграммную технику [7, 38], так и при использовании кинетических уравнений [30].

Рассмотрение симметричных свойств матричного элемента ЭКР позволяет связать исследуемые поляризации рассеяния с различными проекциями тензора эффективных масс на ФП. Раскладывая матричный элемент по некоторому набору ортонормированных функций (в качестве которых обычно выбираются гармоники ФП) можно определить, какие компоненты тензора эффективных масс дают вклад в конкретную поляризацию. В большинстве теоретических моделей, используемых для описания ЭКР, тетрагональная симметрия является доминирующей. Это упрощение оправдывается тем, что

**Таблица 2.** Связь между основными поляризациями и компонентами тензора обратных масс

Неприводимое представление группы $D_{4h}$	$V_{1g}$	$V_{2g}$	$A_{1g}$
Схематическое представление поляризации			
Гармоники ферми-поверхности			

сверхпроводимость реализуется в  $\text{CuO}_2$ -слоях с почти квадратной решеткой, для которой кристаллографические орторомбические искажения невелики, хотя реальная симметрия ВТСП, как правило, ниже тетрагональной [17]. В этом случае для цилиндрической ФП, параллельной оси  $c$  с азимутальным углом  $\varphi$ , разложение матричного элемента ЭКР по гармоникам ФП приводит к неприводимым представлениям симметрии  $A_{1g}$ ,  $A_{2g}$ ,  $V_{1g}$  и  $V_{2g}$ , которые преобразуются как  $\cos 4\varphi$ ,  $\cos 2\varphi$ ,  $\sin 2\varphi$  и  $\sin 4\varphi$ . В таблице 2 отражена связь между основными поляризациями, используемыми в эксперименте, и компонентами тензора обратных масс. Из нее следует, что в скрещенных поляризациях  $\mathbf{e}_i \perp \mathbf{e}_s$  измеряются неполносимметричные компоненты тензора обратных масс. При этом возбуждения  $V_{1g}$ -симметрии измеряются в  $x'y'$ -поляризации, в которой преимущественно зондируются части ФП вдоль главных осей зоны Бриллюэна (ЗБ), тогда как для  $V_{2g}$ -симметрии, измеряемой в  $xy$ -поляризации, наибольший вклад дают области ФП вдоль диагоналей. В плоскостных поляризованных спектрах  $\mathbf{e}_i || \mathbf{e}_s$  измеряется полносимметричная  $A_{1g}$ -компонента тензора обратных масс, имеющая всегда примесь неполносимметричных  $V$ -представлений, которая определяется ориентацией электрического вектора. Антисимметричные возбуждения  $A_{2g}$ -симметрии не являются, в принципе, комбинационно-активными, но могут давать вклад в случае резонансного рассеяния, который можно выделить при использовании циркулярно поляризованного света [68]. Для трехмерного случая необходимо добавить неприводимые представления  $E_g$ -симметрии, которые измеряются в  $xz$ - и  $yz$ -поляризациях. Кроме того, увеличение размерности приводит к дополнительной компоненте  $A_{1g}$  тензора, измеряемой в  $zz$ -поляризации.

Описание ЭКР в сверхпроводящем состоянии намного проще, так как сверхпроводимость делает возможной передачу энергии без передачи импульса. Это обусловлено тем, что основное состояние сверхпроводника состоит из куперовских пар [7] и фотон может уничтожить пару, суммарный квазиимпульс которой равен нулю. Энергия  $E_k$ , требуемая для разрушения пары, может быть представлена, согласно теории БКШ, в виде  $E_k = 2(\Delta_k^2 + \varepsilon_k^2)^{1/2}$ , где  $\varepsilon_k$  — энергия квазичастицы, измеряемая от уровня Ферми [5]. Поэтому, даже если переданный импульс равен нулю, в сверхпроводнике возможны возбуждения с конечной энергией (см.

рис. 1в). В случае изотропной ( $s$ ) щели переход в сверхпроводящее состояние проявляется как полное подавление рассеяния в низкоэнергетической части спектра ЭКР, при котором сигнал отсутствует в области частот  $\Omega \leq 2\Delta$  и сингулярен на частоте, равной удвоенной сверхпроводящей щели [7]. Таким образом, в некотором смысле спектр ЭКР отражает удвоенную по шкале частот плотность состояний сверхпроводника.

ЭКР для сверхпроводника с малой длиной когерентности (случай, наиболее адекватный ВТСП) было рассчитано Клейном и Диркером [39]:

$$I = \frac{2\pi N_F}{\Omega} \text{Re} \left\langle \frac{|\gamma_{\mathbf{k}}|^2 |\Delta_{\mathbf{k}}|^2}{\sqrt{\Omega^2 - 4|\Delta_{\mathbf{k}}|^2}} \right\rangle. \quad (3.3)$$

Здесь  $N_F$  — плотность состояний на уровне Ферми,  $\gamma$  — матричный элемент рассеяния,  $\Delta$  — сверхпроводящая щель, и скобки  $\langle \dots \rangle$  означают усреднение по ФП. Для того, чтобы учесть экранировку, интенсивность ЭКР может быть представлена как сумма двух вкладов:

$$I = \left( \langle \gamma^2 \Theta \rangle - \frac{\langle \gamma \Theta \rangle^2}{\langle \Theta \rangle} \right), \quad (3.4)$$

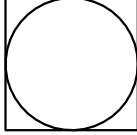
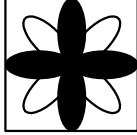
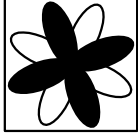
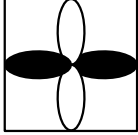
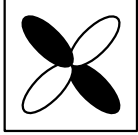
где  $\Theta$  — комплексная функция Цунето [74], ответственная за сингулярность ЭКР на частоте  $2\Delta$ :

$$\Theta(\Omega, \mathbf{k}) \propto N_F \frac{4|\Delta_{\mathbf{k}}|^2}{\Omega \sqrt{\Omega^2 - 4|\Delta_{\mathbf{k}}|^2}}. \quad (3.5)$$

Отметим, что вследствие полной симметрии функции Цунето второй член формулы (3.4), ответственный за экранировку, приводит к исчезновению сверхпроводящего отклика для полносимметричного рассеяния.

Выбирая определенные поляризации возбуждающих и рассеянных фотонов  $\mathbf{e}_i$  и  $\mathbf{e}_s$  можно, как и в нормальном состоянии, зондировать отдельные участки ФП, определяя величину сверхпроводящей щели на них. Очевидно, что для спаривания различной симметрии спектр ЭКР будет разным, так как плотность электронных состояний сверхпроводника зависит от симметрии сверхпроводящей щели. Кроме того, в зависимости от симметрии спаривания величина сверхпроводящей щели может по-разному варьироваться по ФП, что обуславливается различием фазовых множителей (табл. 3). Так, для  $d$ -спаривания щель зависит от волнового вектора по закону  $\Delta_d(\mathbf{k}) = \Delta_0(\cos k_x - \cos k_y)$  и является знакопеременной функцией волнового вектора, имеющей нулевые значения на диагоналях тетрагональной ЗБ. Для случая  $s$ -спаривания, которое может быть изотропным,  $\Delta_s(\mathbf{k}) = \Delta_0$ , или анизотропным,  $\Delta_s(\mathbf{k}) = \Delta_0(\cos k_x + \cos k_y)$ , нули сверхпроводящей щели могут реализоваться только в последнем случае. Однако для анизотропного  $s^*$ -спаривания щель обращается в нуль не на диагоналях квадрата  $k_x = \pm k_y$ , а на линиях  $k_x = \pi/8 \pm k_y$ , что необходимо для сохранения вращательной симметрии  $C_4$ . Очевидно, что наибольший оптический отклик будет наблюдаться тогда, когда симметрия щели и симметрия матричного элемента ЭКР совпадают. Отметим, что, как следует из приведенных выше формул, ЭКР не является фазочувствительной методикой. В силу того, что в формулы для интенсивности входит квадрат матричного элемента, неупругое рассеяние дает информацию только о модуле

**Таблица 3.** Симметрии спаривания и вид щелевой функции в обратном пространстве для состояний, претендующих на доминирующий вклад в спаривание

Неприводимое представление	$A_{1g}$	$A_{1g}$	$A_{2g}$	$B_{1g}$	$B_{2g}$
Базовая функция	Константа	$x^2 + y^2$	$xy(x^2 - y^2)$	$x^2 - y^2$	$xy$
Название	s	s*	g	$d_{x^2-y^2}$	$d_{xy}$
Схематическое представление $\Delta(\mathbf{k})$ в ЗБ					

сверхпроводящей щели, но не о ее фазе [75]. Тем не менее, поскольку различные поляризации ЭКР зондируют разные части ФП, возможно частичное восстановление угловой зависимости параметра порядка при сравнении спектров различных поляризаций [8].

#### 4. Экспериментальные детали

Все измерения, описанные в настоящем обзоре, были выполнены на монокристаллах. Детальное описание экспериментальной установки и условий измерения можно найти в [76]. Конфигурация рассеяния, называемая в дальнейшем поляризацией рассеяния, будет приводиться в обозначениях Порто:  $\mathbf{k}_i(\mathbf{e}_i\mathbf{e}_s)\mathbf{k}_s$ . Поскольку для изучения ЭКР в ВТСП преимущественно используются геометрии квазиобратного рассеяния, единичные волновые векторы возбуждающего ( $\mathbf{k}_i$ ) и рассеянного ( $\mathbf{k}_s$ ) света всегда антипараллельны и перпендикулярны плоскости, которая содержит поляризационные векторы. Это позволяет использовать сокращенную форму обозначений, в которой указываются только поляризационные векторы  $\mathbf{e}_i$  и  $\mathbf{e}_s$ . На самом деле в эксперименте используются достаточно большие (по отношению к нормали к поверхности образца) углы падения возбуждающего света, чтобы избежать проникновения зеркально отраженного света в спектрометр, но в силу того, что диэлектрическая проницаемость ВТСП велика, возбуждающий свет проникает в образец при малом угле.

Чтобы адекватным образом произвести сравнение ЭКР света в кристаллах ВТСП с различной кристаллографической симметрией, экспериментальные данные лучше всего получать и анализировать в системе координат, задаваемой ориентацией связей Cu–O купратной плоскости [24]. При такой системе координат (и при использовании неприводимых представлений тетрагональной группы симметрии  $D_{4h}$ )  $B_{1g}$ -спектры дают информацию о сверхпроводящей щели в направлении главных осей ЗБ, тогда как спектры  $B_{2g}$ -симметрии — в направлении диагоналей зоны. Спектры, получаемые в параллельных плоскостных поляризациях, наряду с полносимметричной компонентой всегда имеют примесь В-компонент, в зависимости от того, вдоль каких кристаллографических направлений ориентирован электрический вектор фотона ( $B_{1g}$  для главных направлений и  $B_{2g}$  для направлений под углом  $45^\circ$  к связям Cu–O). Поэтому для выделения плоскостной  $A_{1g}$ -компоненты рассеяния необходимы измерения в двух поляризациях. Для внеплоскостных спектров, в которых один из

поляризационных векторов перпендикулярен базисной плоскости, каждый из спектров содержит рассеяние только одной симметрии. Таким образом,  $zz$ -спектры содержат только  $A_{1g}$ -компоненту, тогда как  $zx$  ( $zy$ )-спектры отражают возбуждения  $E_g$ -симметрии.

Даже относительно небольшие мощности лазерного излучения могут привести к существенному изменению температуры образца, особенно в сверхпроводящем состоянии [44, 77, 78]. Поэтому перегревы необходимо минимизировать, измеряя реальную температуру из отношения стоксовой и антистоксовой компонент рассеяния. Спектры, полученные при температуре  $T$ , приводятся либо в виде,  $I(\Omega, T)$ , где интенсивность  $I$  дает число зарегистрированных фотонов на частоте  $\omega_s = \omega_i - \Omega$ , либо в виде восприимчивости ЭКР:

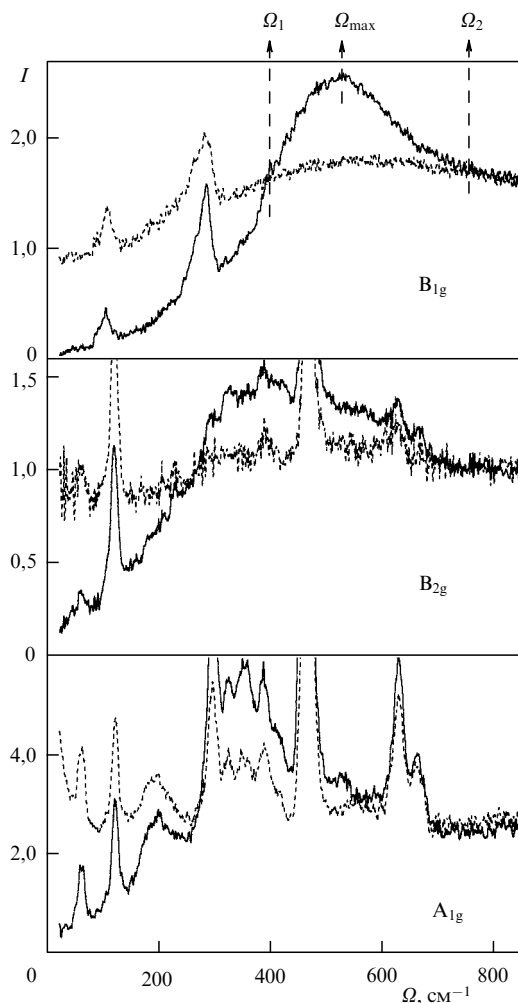
$$\chi''(\Omega, T) \propto \frac{I(\Omega, T)}{1 - \exp(-\hbar\Omega/k_B T)}. \quad (4.1)$$

Очевидно, что для низкотемпературных спектров  $I(\Omega, T \rightarrow 0)$  и  $\chi''(\Omega, T \rightarrow 0)$  практически неразличимы.

В силу того, что поперечное сечение рассеяния в ВТСП много меньше поперечного сечения рассеяния диэлектрических оксидных фаз, даже небольшие количества последних могут значительно исказить спектр ЭКР. Поэтому особое внимание должно быть уделено качеству образцов и отсутствию слоя адсорбата на поверхности образца при низкой температуре.

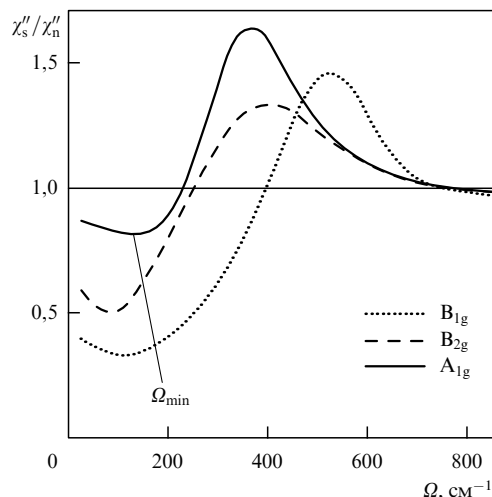
#### 5. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Спектр КР любого ВТСП состоит из интенсивного электронного континуума, на котором расположены узкие фоннные линии. Основной вклад в рассеяние дает электронная компонента, доминирующая в спектре до энергий более 1 эВ [79–81], тогда как фоннная компонента содержит значительную часть спектрального веса, расположенного только на низких частотах. Сверхпроводимость значительно модифицирует спектр ЭКР в области частот, не превышающих  $800 \text{ см}^{-1}$ , что иллюстрируется рис. 2, на котором приведены спектры трех различных симметрий для монокристалла  $\text{Bi2212}$  в нормальном и сверхпроводящем состоянии. Из сравнения нормального и сверхпроводящего рассеяния видно, что сверхпроводимость приводит к подавлению рассеяния (хотя и неполному) на низких частотах и возникновению пика  $\Omega_{\text{max}}$  на больших частотах. Характерными энергиями спектра также являются точки пересечения нормального и сверхпроводящего спектров, обозначен-



**Рис. 2.** Спектры ЭКР различных симметрий для нормального ( $T = 100$  К, штриховые линии) и сверхпроводящего ( $T = 10$  К, сплошные линии) состояний, полученные при возбуждении с  $\lambda = 488$  нм в оптимально допированном ( $T_c = 91$  К) монокристалле  $\text{Bi2212}$ . В спектре  $B_{1g}$ -симметрии стрелками отмечены характерные частоты  $\Omega_1$ ,  $\Omega_2$  и  $\Omega_{\max}$  (см. объяснение в тексте).

ные  $\Omega_1$  и  $\Omega_2$ . Первая из них,  $\Omega_1$ , определяет область  $\Omega < \Omega_1$ , для которой рассеяние в сверхпроводящем состоянии уменьшается. Вторая определяет область увеличения рассеяния,  $\Omega_1 < \Omega < \Omega_2$ , и отделяет область, которая не модифицируется сверхпроводимостью,  $\Omega > \Omega_2$ . В силу того, что большинство теоретических моделей не учитывает рассеяние в нормальном состоянии, а индуцированные сверхпроводимостью изменения электронного континуума невелики, зачастую информативным оказывается анализ отношения ЭКР-восприимчивостей в сверхпроводящем и нормальном состояниях  $\chi''_s/\chi''_n$ , показанного на рис. 3 для трех различных симметрий. Общая интерпретация отношения  $\chi''_s/\chi''_n$  не представляет особых сложностей. На больших частотах  $\Omega > \Omega_2$  спектры рассеяния в нормальном и сверхпроводящем состоянии совпадают, и отношение восприимчивостей равно единице. По мере того как частота уменьшается, мы попадаем в область энергий, близких к  $2\Delta$ , в которой рассеяние для случая сверхпроводящего состояния значительно превышает рассеяние в нормальном состоянии. Соответственно, отношение восприимчивостей  $\chi''_s/\chi''_n$  превышает единицу для частот  $\Omega_1 < \Omega < \Omega_2$ . На более



**Рис. 3.** Отношение ЭКР-восприимчивостей  $\chi''_s/\chi''_n$  в нормальном и сверхпроводящем состояниях для различных симметрий рассеяния (указанных на рисунке) в  $\text{Bi2212}$ .

низких частотах,  $\Omega < \Omega_1$ , спектры сверхпроводника становятся менее интенсивными, чем спектры в отсутствие сверхпроводимости, поскольку состояния с такими энергиями выталкиваются в область больших энергий при открытии сверхпроводящей щели. При этом  $d\chi''_s/d\Omega > d\chi''_n/d\Omega$ , и отношение  $\chi''_s/\chi''_n$  уменьшается для меньших частот. Однако, начиная с некоторой частоты  $\Omega_{\min}$ , отношение начинает снова расти, сигнализируя о том, что наклон сверхпроводящего спектра стал меньше, чем наклон нормального спектра,  $d\chi''_s/d\Omega < d\chi''_n/d\Omega$ . Как будет показано в дальнейшем, в ряде случаев, анализ отношения  $\chi''_s/\chi''_n$  позволяет получить дополнительную информацию об особенностях ЭКР в ВТСП [76].

Поскольку фазовая диаграмма ВТСП достаточно сложна, мы рассмотрим экспериментальные результаты для каждой из областей этой диаграммы отдельно. Кроме того, поскольку кристаллическая анизотропия обуславливает сильную анизотропию нормальной и сверхпроводящей динамики носителей в базисной плоскости и перпендикулярно к ней, спектры плоскостных и внеплоскостных конфигураций рассеяния будут рассмотрены отдельно. Также будут выделены влияние резонансных и температурных условий и эффекты, обусловленные примесями.

### 5.1. Спектры электронного комбинационного рассеяния при оптимальном допировании

Из анализа данных, приведенных на рис. 2, следует, что ЭКР в ВТСП имеет ряд отличий в сравнении с ранее исследованными "классическими" сверхпроводниками [35–38]. Во-первых, ни для одной из исследованных поляризаций не наблюдается полного подавления рассеяния в области низких частот. Во-вторых, пики ЭКР в сверхпроводящем состоянии расположены на различных частотах для спектров разных симметрий. В-третьих, низкочастотные части спектра и статические пределы ЭКР-восприимчивости также поляризационно зависимы. Все эти отличия суть проявления модифицированного механизма спаривания и более сложной в сравнении с "классическими" сверхпроводниками структуры параметра порядка. Первое отличие свидетельствует о наличии нулей (нодальная структура), а второе и третье — о

существенной анизотропии параметра порядка. Хотя до сих пор нет единого мнения, какой из пиков следует связывать со сверхпроводящей щелью (одни исследователи отдают предпочтение пику  $V_{1g}$ -симметрии [8], другие полагаются на  $A_{1g}$ -пик [75]), следует отметить, что величина сверхпроводящей щели, определяемой из позиций пиков ЭКР, обычно намного превышает щель БКШ модели слабой связи. Действительно, если ассоциировать сверхпроводящую щель с позицией пика в спектре низкотемпературного ЭКР, то в  $Bi2212$  при оптимальном допировании для  $V_{1g}$ -канала рассеяния  $2\Delta/T_c \approx 8,0$ , для  $A_{1g}$ -канала — примерно 5,5 и для  $V_{2g}$ -канала — около 6, а анизотропия щели определяется из отношений  $V_{1g}/V_{2g} \approx 1,2$  и  $V_{1g}/A_{1g} \approx 1,35$ . Подобные степени анизотропии наблюдаются при уровне допирования, не сильно отклоняющемся от оптимального для  $Y123$ ,  $La124$ ,  $Tl2201$  и  $Hg1223$  [44, 47, 50, 55].

Из рисунка 2 следует, что индуцированные сверхпроводимостью изменения для спектра  $A_{1g}$ -симметрии, по крайней мере, не меньше, чем для  $V_{1g}$ , тогда как теория (см. формулы (3.3) и (3.5)) предсказывает, что полносимметричный отклик должен быть полностью экранирован [33, 39]. Несмотря на многочисленные попытки [82–84] объяснить существование сильного рассеяния для полносимметричных сверхпроводящих спектров, ни одно из объяснений нельзя назвать общепринятым [85], и эта особенность поляризационной зависимости остается пока неясной. Тем не менее отметим, что интенсивность сверхпроводящего пика, как правило, коррелирует с интенсивностью нормального континуума: чем сильнее нормальное рассеяние, тем сильнее сверхпроводящие пики. Это легко увидеть из отношений восприимчивостей,  $\chi''_n/\chi''_n$ , приведенных на рис. 3, для которых относительная интенсивность пиков варьируется при изменении симметрии значительно слабее, чем для самих восприимчивостей.

Такие ВТСП, как  $Bi2212$  и  $R123$  ( $R$  — редкоземельный элемент) имеют орторомбическую структуру, описываемую точечной группой  $D_{2h}$ . Для  $Bi2212$  несоразмерная модуляция вдоль направления  $b$  в  $BiO$ -слоях приводит к различию постоянных решетки  $a$  и  $b$ . Для  $R123$  искажение решетки вызывается одномерными цепочками  $CuO$ , которые дают значительный вклад в ЭКР, так что спектр  $yy$ -поляризации существенно интенсивнее, чем для  $xx$ -поляризации [87–91]. Важным различием этих двух орторомбических структур является то, что направление неэквивалентных осей  $a$  и  $b$  совпадает с направлением связей  $Cu-O$  в  $R123$ , но не в  $Bi2212$ . Это имеет важные последствия для симметрии параметра порядка в обоих ВТСП и может быть причиной различия низкочастотных частей спектра [72, 90]. Исследование недвойникованных монокристаллов  $Y123$  [91] и  $Bi2212$  [92] показало, что  $x-y$ -анизотропия щели отсутствует для действительной части щели, но не может быть исключена для мнимой части. Действительно, из сравнения  $A_{1g}(xx)$ - и  $A_{1g}(yy)$ -спектров следует, что низкотемпературные полносимметричные пики ЭКР расположены на одной и той же частоте в обеих поляризациях, хотя их интенсивности различны.

Следует отметить, что поляризационные зависимости ЭКР существенно отличаются в электронном сверхпроводнике  $Nd_{2-x}Ce_xCu_2O_4$  [58, 59] и в недавно открытом интерметаллическом сверхпроводнике  $MgB_2$  [61, 62] с критической температурой 39 К. Для  $Nd_{2-x}Ce_xCu_2O_4$  в

первых исследованиях анизотропия щели, определяемая из отношения  $V_{1g}/V_{2g} \approx 1,0$ , оказалась в пределах  $4,1 < 2\Delta/T_c < 4,9$ , что послужило основанием отнести симметрию спаривания в данном соединении к  $s$ -типу. Однако одним из отличий электронных ВТСП от дырочных является исключительно узкий интервал допирования, в котором реализуется сверхпроводимость (например, для обсуждаемого материала он равен  $0,10 < x < 0,14$  [86], тогда как для дырочного  $La214$   $0,05 < x < 0,3$  [51, 52]). Как будет показано в дальнейшем, при значительном отклонении от уровня допирования, обеспечивающего максимальные температуры перехода, анизотропия ЭКР может существенно уменьшаться. Действительно, недавние исследования [59] подтвердили поляризационную анизотропию рассеяния в  $Nd_{2-x}Ce_xCu_2O_4$ . Интересно, что отношение  $V_{1g}/V_{2g}$ , полученное в данном исследовании, было меньше единицы:  $V_{1g}/V_{2g} \approx 0,75$  и  $3,3 < 2\Delta/T_c < 4,4$ . Чтобы примирить эти результаты с данными, полученными для дырочных сверхпроводников, в которых  $V_{1g}/V_{2g} \geq 1$ , авторы [59] выдвинули гипотезу о немонотонной сверхпроводящей щели  $d$ -типа. Следует отметить, что подобный тип сверхпроводящей щели был предложен ранее в [93, 94] с тем, чтобы объяснить особенности резонансной зависимости ЭКР. Что касается  $MgB_2$ , то сверхпроводящие спектры ЭКР, полученные для поликристаллов в скрещенных и параллельных поляризациях, свидетельствуют о том, что сверхпроводящая щель двухкомпонентна,  $A_{min} \approx 22 \text{ см}^{-1}$  и  $A_{max} \approx 50 \text{ см}^{-1}$ , однако оба эти пика наблюдаются как в скрещенных, так и параллельных поляризациях [61]. Исследования, проведенные для монокристаллов, выявили небольшую поляризационную анизотропию для высокоэнергетического пика, при этом низкоэнергетический пик зарегистрирован не был [62].

Низкотемпературные спектры ЭКР при допировании, близком к уровню, обеспечивающему максимальную  $T_c$ , являются к настоящему времени наиболее изученными и демонстрируют определенное сходство в отношении поляризационной анизотропии пиков вне зависимости от типа соединения и числа купратных плоскостей [24, 95]. Действительно, для  $La214$  с одной купратной плоскостью и  $T_c = 37 \text{ К}$  анизотропия щели  $V_{1g}/A_{1g} \approx 1,6$ , и отношение  $2\Delta/T_c$  равно 8,1 и 5,1 для  $V_{1g}$ - и  $A_{1g}$ -каналов рассеяния [50, 52], тогда как для  $Hg1223$  с тремя  $CuO_2$ -плоскостями и  $T_c = 134 \text{ К}$   $V_{1g}/A_{1g} \approx 1,5$  и  $2\Delta/T_c$  равны 9,3 и 6,4 для тех же симметрий [55]. Расхождение в поляризационной анизотропии различных ВТСП при сходном уровне допирования не превышает дисперсии результатов, получаемых разными группами на одном и том же соединении. Исходя из этого сходства спектров, логично предположить, что основной вклад в низкотемпературное рассеяние дают общие для всех ВТСП купратные плоскости. И хотя вопрос о происхождении сильного, почти не зависящего от частоты рассеяния в нормальном металлическом состоянии остается открытым, несмотря на множество гипотез о его происхождении, тот факт, что интенсивности индуцированных сверхпроводимостью пиков пропорциональны интенсивностям нормального континуума, указывает, что последние порождаются теми же состояниями, которые участвуют в сверхпроводимости и принадлежат  $CuO_2$ -плоскостям.

Анализ низкотемпературных спектров ЭКР свидетельствует, что сверхпроводящая щель  $CuO_2$ -плоскости

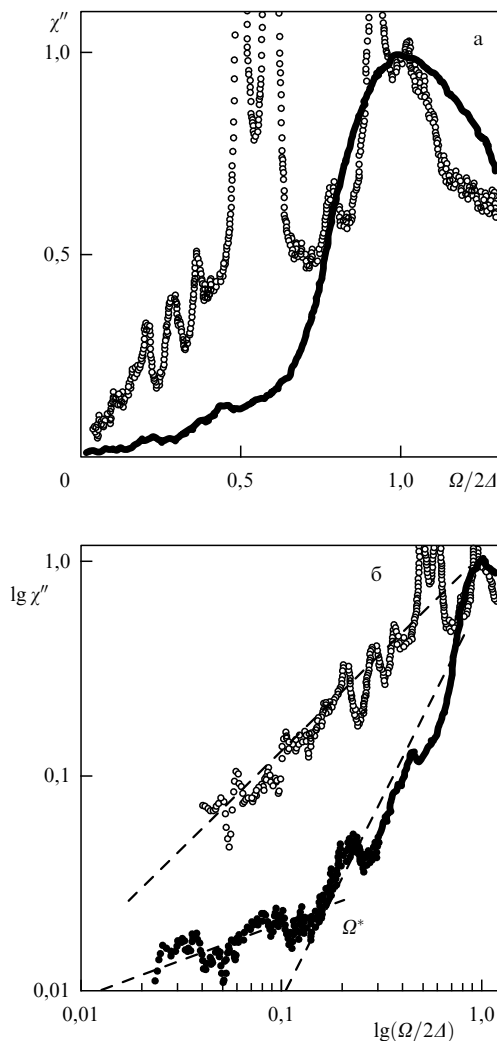


при оптимальном допировании анизотропна и имеет нули на ФП. При этом сверхпроводящая щель максимальна вдоль направлений Cu–O-связей и минимальна для направлений Cu–Cu. Поляризационная зависимость и кубический рост интенсивности при частотах меньше  $\Omega_{\max}$  были объяснены для Bi2212 в предположении  $d_{x^2-y^2}$ -симметрии щели [8]. Однако такая симметрия была оспорена в работах, содержащих указания на то, что ЭКР не чувствует фазы параметра порядка и, как результат, не может различить d-щель и анизотропную  $s^*$ -щель [75, 90, 96]. Тем не менее к настоящему времени большинство исследователей пришли к согласию, что при оптимальном допировании основной вклад в спаривание происходит в d-канале [24].

**5.1.1. Рассеяние  $V_{1g}$ -симметрии.** Интересной особенностью низкотемпературных спектров ЭКР является зависимость интенсивности рассеяния для частот, меньших максимума электронного пика  $\Omega_{\max}$  [8]. Из рисунка 2 видно, что в Bi2212 при увеличении частоты интенсивность растет по кубическому закону,  $I \propto \Omega^3$ , для спектров  $V_{1g}$ -симметрии, тогда как спектры прочих симметрий демонстрируют линейный рост,  $I \propto \Omega$ . Именно из кубической зависимости был сделан вывод, что доминирующей компонентой спаривания в ВТСП является канал d-симметрии. Происхождение кубической зависимости легко понять из рассмотрения формулы (3.4) для спаривания  $d_{x^2-y^2}$ -симметрии. Действительно, поскольку вблизи нулей  $d_{x^2-y^2}$ -щели матричные элементы  $A_{1g}$ - и  $V_{2g}$ -симметрий конечны, плотность состояний, которая пропорциональна энергии, определяет низкочастотный отклик данных каналов рассеяния. Однако и  $\Delta(\mathbf{k})$ , и  $\gamma_{V_{1g}}(\mathbf{k})$  обращаются в нуль в одной и той же точке ФП, что ведет к кубической зависимости, в которой  $\Omega^2$  происходит от матричных элементов, а  $\Omega$  — от плотности состояний. Таким образом,  $\mathbf{k}$ -зависимости щели и матричного элемента ЭКР могут помочь в определении позиций нулей параметра порядка.

Следует, однако, отметить, что не все ВТСП демонстрируют такую кубическую зависимость для низкочастотной части  $V_{1g}$ -спектра. Наиболее четко установлено отсутствие такой зависимости для системы Y123 [72, 75], в которой наряду с проводящими  $\text{CuO}_2$ -плоскостями существуют проводящие цепочки CuO. На рисунке 4 приведены  $V_{1g}$ -спектры оптимально допированных монокристаллов Nd123 и Bi2212, которые демонстрируют разительное отличие низкочастотных откликов. В то время как для Bi2212 характерен вогнутый характер спектра на низких частотах, сигнализирующий о нелинейной зависимости, в Nd123 низкочастотная часть спектра линейна по частоте [75, 90, 97, 98]. Это различие еще более очевидно, когда спектры представлены в логарифмических координатах (рис. 4б). Из сравнения наклонов низкочастотных частей следует, что показатель степени для Bi2212 примерно в три раза больше, чем для Nd123. Спектральная область, в которой наблюдается отклонение от кубической зависимости, дает еще одну характерную частоту  $\Omega^*$ , которая для Bi2212 при данной энергии возбуждения не превышает 0,2A.

Различие низкочастотных областей  $V_{1g}$ -спектров для Bi2212 и системы R123, скорее всего, связано с разным характером орторомбических искажений. Как было упомянуто, в Bi2212 эти искажения не приводят к потере плоскости симметрии  $\sigma_v$ , и, как результат,  $d_{x^2-y^2}$  и  $s$ -



**Рис. 4.** Спектры ЭКР  $V_{1g}$ -симметрии при  $T = 5$  К для оптимально допированных Nd123 (белые кружки) и Bi2212 (черные кружки) в обычной (а) и двойной логарифмической (б) шкале. Штриховые линии — экстраполированный к нулевым частотам результат подгонки линейной функцией;  $\Omega^*$  — частота кроссовера (см. объяснение в тексте).

компоненты параметра порядка, принадлежащие к разным неприводимым представлениям ( $V_{1g}$  и  $A_g$ ) орторомбической группы, не могут смешиваться, а нули матричного элемента ЭКР остаются на диагоналях ЗБ. В кристаллах R123 орторомбические искажения, вносимые CuO-цепочкой, ведут к потере вышеупомянутых плоскостей. В этом случае d- и s-компоненты смешиваются, поскольку они принадлежат одному и тому же полносимметричному представлению группы  $C_{2v}$ , а нули матричного элемента ЭКР смещаются с диагоналей ЗБ. В результате в области нулей параметра порядка матричный элемент  $V_{1g}$ -симметрии отличен от нуля, и интенсивность низкоэнергетичного рассеяния определяется плотностью состояний [72].

Значительно болеестораживающим является тот факт, что тетрагональные сверхпроводники Tl2201 [44] и Hg1223 [55] демонстрируют отсутствие кубической компоненты. В случае Tl2201 это можно объяснить тем, что тетрагональность данных кристаллов специально не проверялась и слабые орторомбические искажения могли бы привести к потере кубической зависимости.

Для Hg1223 при допировании, близком к оптимальному, низкочастотный отклик  $V_{1g}$ -симметрии строго линеен в очень широкой области частот, однако небольшая кубическая компонента была обнаружена в недодопированных кристаллах [56].

В любом случае почти чистый кубический вклад присущ только кристаллам Bi2212. Это может быть частично обусловлено тем, что кристаллы данной системы легко расслаиваются перпендикулярно оси  $c$  и качество поверхности практически идеально для оптического эксперимента. Кроме того, следует отметить, что наряду с орторомбическими искажениями примеси [76] и температура [99] могут существенно изменять низкоэнергетическую часть спектра ЭКР.

**5.1.2. Влияние примесей на рассеяние света в сверхпроводящем состоянии.** Для классических сверхпроводников влияние примесей на сверхпроводимость выяснено достаточно хорошо. Магнитные примеси ведут к распариванию и сильно подавляют  $T_c$ , тогда как немагнитные примеси слабо влияют на критическую температуру, приводя лишь к более изотропной щели. Для ВТСП немагнитные примеси подавляют  $T_c$  не менее эффективно, чем магнитные [100], что косвенно может свидетельствовать о нестандартной симметрии параметра порядка.

Немагнитные примеси в сверхпроводниках d-типа приводят к появлению конечной плотности состояний на уровне Ферми [101]. Это имеет важные последствия, которые позволяют различить d- и  $s^*$ -типы спаривания. Примеси в d-сверхпроводнике оставляют сверхпроводящее состояние бесщелевым, тогда как в анизотропном  $s^*$ -сверхпроводнике открывается щель по всей ФП, которая растет с увеличением концентрации примесей [102, 103]. Примеси в сверхпроводниках d-типа могут также приводить к локализации [104], т.е. квазичастицы с энергией меньше порога мобильности могут быть сильно локализованы. При этом величина порога мобильности может составлять значительную долю  $\Delta$  при условии, что рассеяние находится в унитарном пределе. Одним из последствий локализации является универсальное насыщение проводимости, при котором проводимость не зависит от концентрации примесей. Насыщение такого типа наблюдается непосредственно в спектрах инфракрасной спектроскопии [105], а косвенным указанием на существование универсального насыщения является температурная зависимость микроволновой проводимости и теплопроводности [106]. Универсальное насыщение, которое является следствием компенсации конечной плотности состояний на уровне Ферми модифицированным временем жизни квазичастицы, может произойти только в случае наличия нулей параметра порядка.

Как уже отмечалось, ЭКР света не является фазочувствительной методикой и, как результат, не может в стандартном эксперименте однозначно различить d- и  $s^*$ -типы спаривания [75]. Тем не менее методика чувствительна к наличию нулей параметра порядка и к его анизотропии. Эти характеристики в соединении с варьируемой концентрацией примесей могут способствовать определению симметрии спаривания в ВТСП [107, 108]. Теоретическое рассмотрение сверхпроводников d-типа и анизотропного  $s^*$ -типа выявило различие, которое должно проявиться в изменении анизотропии пиков ЭКР и

низкоэнергетического рассеяния в различных поляризациях. Было показано, что для сверхпроводника d-типа примеси не влияют на анизотропию пиков ЭКР различных симметрий, однако модифицируют низкочастотную часть  $V_{1g}$ -спектра таким образом, что спектральный вес переносится на более высокие частоты. Для анизотропного  $s^*$ -сверхпроводника примеси уменьшают поляризационную анизотропию щели таким образом, что пики ЭКР различных симметрий возникают на одной и той же частоте. При этом спектральный вес на низких частотах возрастает и, начиная с некоторой концентрации примесей, в низкочастотной части спектра появляется порог (отсутствие рассеяния). Кроме того, было показано, что наряду с возможностью различить d- и  $s^*$ -щели, влияние примесей на ЭКР позволяет определить долю спаривания s-типа для смешанного параметра порядка с преимущественным спариванием d-типа [109]. Эта уникальная способность ЭКР также обусловлена симметричными аспектами рассеяния. Как уже отмечалось, рассеяние  $V_{1g}$ -симметрии зондирует главные оси ЗБ, где d-щель достигает своих максимальных значений, и не "видит" диагоналей, на которых находятся нули параметра порядка. В результате для этой поляризации наклон

$$S = \left. \frac{d\chi''(\Omega)}{d\Omega} \right|_{\Omega \rightarrow 0}$$

восприимчивости ЭКР в сверхпроводящем состоянии пропорционален концентрации примесей  $n_i$ . Противоположная ситуация наблюдается для рассеяния  $V_{2g}$ - и  $A_{1g}$ -симметрий, которые зондируют область нулей параметра порядка. В этом случае наклон  $S$  не зависит от концентраций примеси в сверхпроводящем состоянии, т.е. наблюдается универсальность. Для случая анизотропной  $s^*$ -щели универсальность должна наблюдаться как для  $V_{2g}$ - и  $A_{1g}$ -, так и для  $V_{1g}$ -рассеяния. Это обусловлено тем, что нули находятся в позициях  $n\pi/8$  и дают вклад в рассеяние всех симметрий. Однако для случая, когда нули сверхпроводящей щели d-симметрии значительно сдвинуты с позиций диагоналей (например, из-за добавки s-компоненты спаривания), рассеяние  $V_{1g}$ -симметрии начинает "видеть" область нулей, и эта способность "видеть" зависит от того, как сильно нули смещены от диагоналей. Поэтому для смешанного параметра порядка  $\Delta_k = \Delta_0[\cos(2\varphi) + \alpha]$  статический предел отношения ЭКР-восприимчивостей в сверхпроводящем и нормальном состоянии,  $\chi''_s/\chi''_n$ , для  $V_{1g}$ -рассеяния позволяет, в принципе, определить величину  $\alpha$  [109].

Экспериментальная проверка вышеупомянутых теорий была предпринята для Bi2212, при этом в качестве примеси использовалось железо, которое для данного соединения замещает медь в  $\text{CuO}_2$ -плоскости [76, 110, 111]. Ряд отношений восприимчивостей  $\chi''_s/\chi''_n$  для спектров  $V_{1g}$ - и  $A_{1g}$ -симметрии для кристаллов Bi2212 с различным содержанием Fe приведен на рис. 5. Из их сравнения следует, что примеси приводят к исчезновению полностью симметричного  $2\Delta$  пика, тогда как их влияние на сверхпроводящий пик  $V_{1g}$ -симметрии выражено не так явно. Несмотря на то, что увеличение концентрации примесей изменяет  $T_c$  на 30 %, изменение позиций пиков ЭКР  $A_{1g}$ - и  $V_{1g}$ -симметрии происходит согласованно (рис. 6). В результате поляризационная анизотропия пиков ЭКР не зависит от концентрации примесей, т.е.  $\Omega_{V_{1g}}/\Omega_{A_{1g}}$  остается равным 1,35. Кроме того, ни в одной

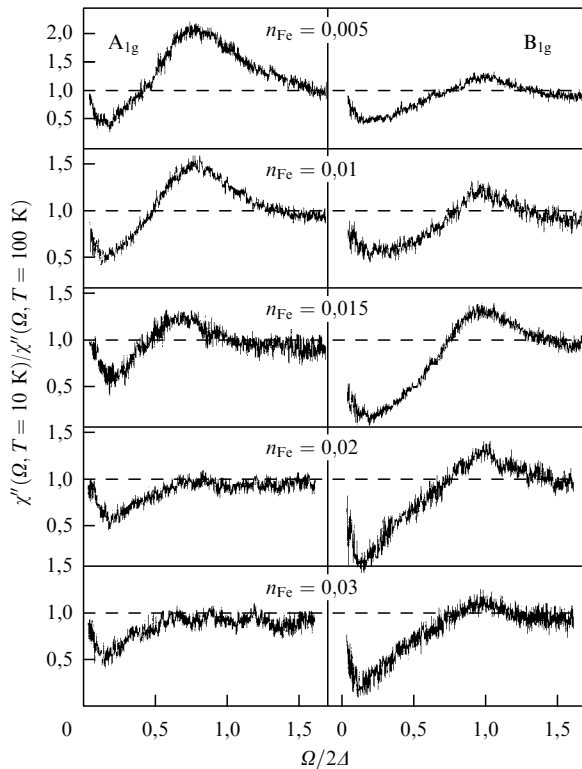


Рис. 5. Отношение  $\chi''_s/\chi''_n$  при различной концентрации примесей Fe в Bi2212 для двух различных симметрий.

из исследованных поляризаций не возникает щель в низкочастотной части спектра. Эти факты свидетельствуют в пользу спаривания d-симметрии. Аналогичное заключение было сделано при анализе  $B_{1g}$ -спектров кристаллов Bi2212 с тремя различными уровнями допирования [112], в предположении, что различное содержание кислорода в исследуемых кристаллах может быть сведено к различной концентрации примесей (дефектов). Поскольку изменение концентрации примесей, нарушая зарядовый баланс в системе, приводит к изменению уровня допирования, общая интенсивность ЭКР варьируется в зависимости от степени замещения. Эти изменения затрудняют сравнение низкочастотных частей спектра. Однако если отнормировать шкалу частот и относительные интенсивности, то сравнительный анализ  $B_{1g}$ -спектров показывает, что с ростом концентрации примесей спектральный вес на низких частотах, скорее всего, возрастает (рис. 7). Точно определить это достаточно сложно, в силу того, что фононное рассеяние дает трудно учитываемый вклад в данной спектральной области. Тем не менее вся совокупность данных свидетельствует в пользу спаривания d-симметрии. Однако частота кроссовера  $\Omega^*$ , при которой происходит переход от линейной зависимости к кубической, уменьшается с ростом примесного рассеяния, что противоречит предсказаниям теории: для сверхпроводника d-симметрии ожидается рост данной характеристической частоты [108]. Возможными причинами этого расхождения теории и эксперимента являются наличие спина у примеси и изменение уровня допирования при замещении (эти факты не были учтены при теоретическом рассмотрении).

Отношения восприимчивостей  $\chi''_s/\chi''_n$  в сверхпроводящем и нормальном состояниях при различном уровне

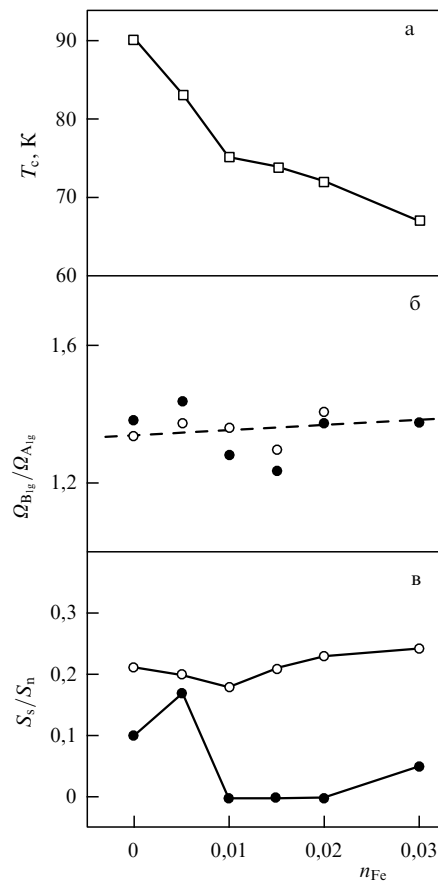


Рис. 6. Зависимость критической температуры  $T_c$  (а), отношения поляризационной анизотропии  $\Omega_{B_{1g}}/\Omega_{A_{1g}}$  ( $\Omega_{max}$  — белые кружки,  $\Omega_1$  — черные кружки) (б) и отношения статических пределов восприимчивостей  $S_s/S_n$  ( $A_{1g}$  — белые кружки,  $B_{1g}$  — черные кружки) (в) от концентрации примесей в Bi2212.

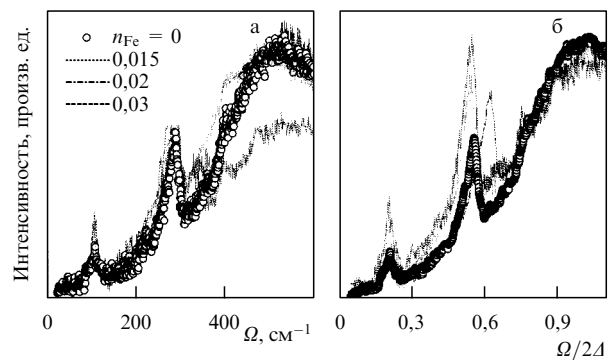


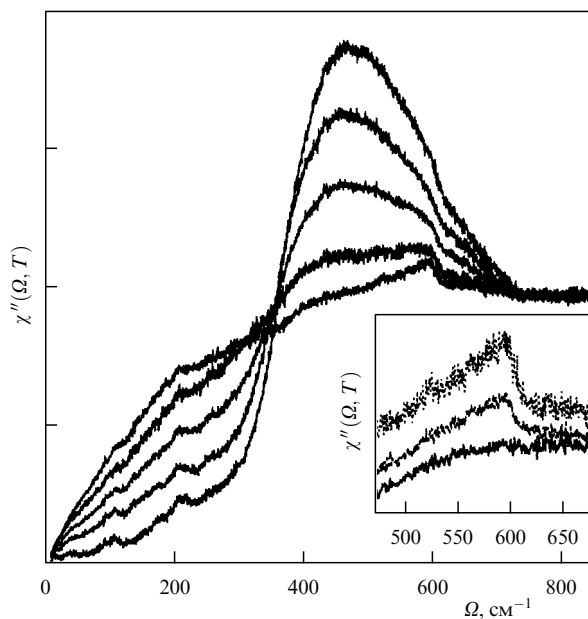
Рис. 7. Сравнение низкочастотной части  $B_{1g}$ -спектров Bi2212 с различной концентрацией примесей: (а) обычный случай и (б) нормированный случай.

примесей также позволяет провести более детальный анализ низкочастотной части спектра  $0 < \Omega < \Omega_1$ . Результаты измерения статических пределов, представленные на рис. 6в, показывают, что универсальность, в пределах экспериментальной ошибки, наблюдается не только для полностью симметричного рассеяния, но и для рассеяния  $B_{1g}$ -симметрии. Это свидетельствует о том, что нули сверхпроводящей щели либо сдвинуты с позиций диагоналей ЗБ, либо проявляются в конечной области вблизи диагоналей. В первом случае можно говорить

о многокомпонентной структуре параметра порядка ( $d + s$ ) в  $\text{Bi2212}$ , и о том, что интеграл параметра порядка по ФП отличен от нуля. Во втором случае интеграл по ФП может быть равен нулю, что означает чистое  $d$ -спаривание [113, 114].

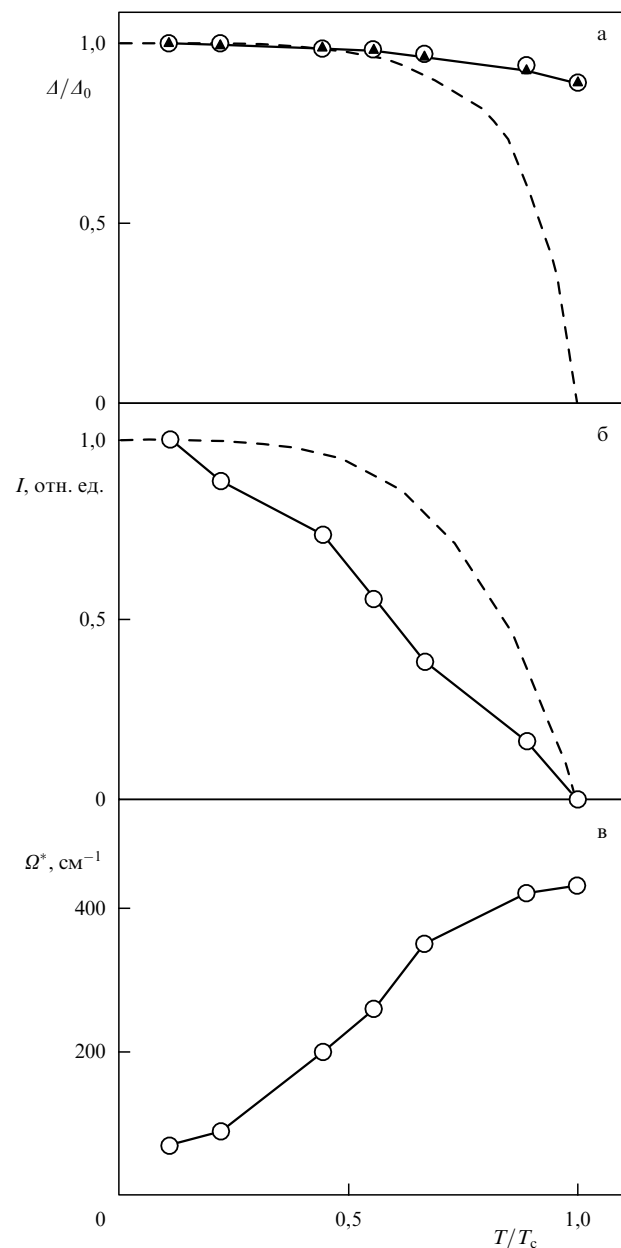
**5.1.3. Температурная зависимость в сверхпроводящем состоянии.** Поскольку ЭКР света позволяет проводить измерения величины сверхпроводящей щели, представляется интересным проследить температурную зависимость этой важной величины для ВТСП. Для "классических" сверхпроводников и интерметаллического  $\text{MgB}_2$  изменение положения индуцированных сверхпроводимостью сверхпроводящей щели согласуется с БКШ-зависимостью сверхпроводящей щели [37, 62]. Однако уже первые исследования, проведенные для кристаллов  $\text{Y123}$  [47] и  $\text{Bi2212}$  [49, 115], обнаружили значительные отклонения температурной зависимости пиков ЭКР от предсказаний теории БКШ, а более поздние детальные исследования  $\text{La214}$ ,  $\text{Bi2212}$  и  $\text{Hg1223}$  подтвердили данную аномалию [50, 55, 99].

Для того чтобы продемонстрировать аномальную температурную зависимость пиков ЭКР, мы вкратце обсудим результаты низкотемпературных исследований оптимально допированного монокристалла  $\text{Bi2212}$  [94, 99]. Поскольку для данных кристаллов резонансные профили фононного и электронного рассеяния  $\text{V}_{1g}$ -симметрии различны [117–119], спектр, возбуждаемый гелий-неоновым лазером ( $\lambda = 633$  нм), содержит только электронную компоненту рассеяния. Такие спектры позволяют исследовать температурную зависимость электронного континуума без удаления фононов, и, следовательно, без всякого искажения электронных пиков. Рисунок 8, на котором приведены несколько  $\text{V}_{1g}$ -спектров, полученных при разных температурах, иллюстрирует температурную зависимость рассеяния. Куби-



**Рис. 8.** Температурная зависимость  $\chi''(\Omega, T)$  для  $\text{V}_{1g}$ -симметрии в оптимально допированном  $\text{Bi2212}$  при возбуждении светом с  $\lambda = 633$  нм при температурах ниже  $T_c$  (сверху вниз:  $T = 10, 40, 60, 80$  и  $90$  К). На вставке показана область  $2\Delta$  пика при температурах выше  $T_c$  (сверху вниз:  $T = 295, 130$  и  $100$  К).

ческий рост и индуцированный сверхпроводимостью пик, отчетливо видные при низкой температуре, по мере приближения к  $T_c$  становятся менее выраженными. Сравнение спектров показывает, что позиции  $2\Delta$  пиков в сверхпроводящем состоянии почти не зависят от температуры. Точность определения максимума для широких и асимметричных пиков не очень велика. Однако об отсутствии сильной температурной зависимости свидетельствует и тот факт, что положение точки пересечения нормального и сверхпроводящего спектров  $\Omega_1$  варьируется не более чем на 10% при изменении  $T$  от 90 К до 10 К. Для того чтобы проиллюстрировать температурную зависимость щели, на рис. 9а показаны нормированные зависимости частот  $\Omega_1$  и  $\Omega_{\text{max}}$  от температуры,



**Рис. 9.** Температурные зависимости параметров спектров  $\text{V}_{1g}$ -симметрии. (а) Нормированные частоты  $\Omega_{\text{max}}$  (белые кружки) и  $\Omega_1$  (черные треугольники) и БКШ-зависимость сверхпроводящей щели (штриховая линия). (б) Нормированная интегральная интенсивность (белые кружки) и зависимость параметра порядка двухжидкостной модели (штриховая линия). (в) Частота кроссовера  $\Omega^*$ .

которые свидетельствуют об отклонении от зависимости БКШ (показанной штриховой линией) в области температур вблизи  $T_c$ . Частоты  $\Omega_1$  и  $\Omega_{\max}$  свидетельствуют, что пик, порождаемый разрушением куперовских пар, возникает при сверхпроводящем переходе на частоте, отличной от нуля и не сильно отличающейся от частоты, которая реализуется при самых низких температурах, достижимых в эксперименте. В то же время интенсивность пика существенно увеличивается с понижением температуры (рис. 9б).

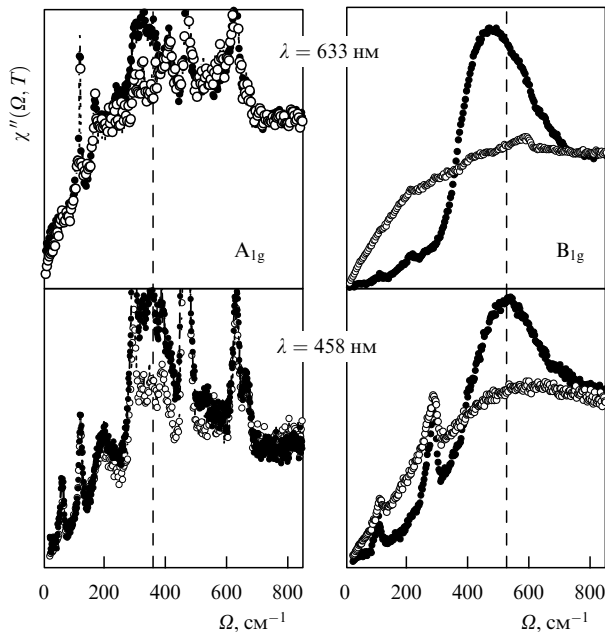
Бесфононные спектры также позволяют детально проследить, как интегральная интенсивность рассеяния варьируется с температурой. Эта интенсивность начинает изменяться, когда кристалл переходит в сверхпроводящее состояние, и растет почти линейно в сверхпроводящем состоянии. Такое поведение обусловлено тем, что интегральная интенсивность рассеяния между  $\Omega_1$  и  $\Omega_2$  растет с понижением температуры быстрее, чем падает интегральная интенсивность рассеяния между 0 и  $\Omega_1$  (рис. 9б). Изменения интегральной интенсивности в нормальном состоянии весьма незначительны, хотя теоретически для ЭКР нет особых оснований к введению правила сумм и постулирования его независимости от температуры [65, 120]. Тем не менее нарушение "правила сумм" в сверхпроводящем состоянии свидетельствует о том, что ЭКР света чувствительно к факторам когерентности сверхпроводящего состояния, а не только к модификации электронных состояний вблизи уровня Ферми. В сверхпроводнике электронный континуум, существовавший в нормальном состоянии, не только перераспределяется от низких частот в сторону высоких, но и усиливается с наиболее ощутимым изменением в области частот, отвечающей отклику сверхпроводящего конденсата. Последнее обстоятельство обусловлено фазовой когерентностью конденсата и существенно отличается от поведения отклика при возникновении псевдощели, также регистрируемой в ЭКР, в основном для слабодопированных ВТСП. С возникновением псевдощели при температуре  $T^* > T_c$  происходит потеря спектрального веса на некоторых частотах, обусловленная исчезновением части ФП. Так как псевдощелевое состояние не является когерентным, то наблюдается только уменьшение интенсивности рассеяния без всякой компенсации на других частотах. Сравнение спектров ЭКР для сверхпроводящего и псевдощелевого состояний показывает, что данная методика чувствительна к когерентности исследуемого состояния. Эта зависимость от факторов когерентности делает спектроскопию ЭКР отличной от угловой фотоэмиссии, туннельной и инфракрасной спектроскопии, в которых измеряется любая щель в спектре возбуждений. В фотоэмиссионной и туннельной спектроскопии это связано с тем, что измеряется одночастичная плотность состояний. В инфракрасной спектроскопии это обусловлено симметричными ограничениями, поскольку в данной методике измеряются корреляционные функции типа ток–ток, которые являются нечетными.

Достаточно интересным аспектом изучения температурной зависимости ЭКР является возможность проследить температурную эволюцию частоты кроссовера  $\Omega^*$ , при которой происходит переход от линейной зависимости к кубической в низкочастотной ( $\Omega < \Omega_{\max}$ ) части  $V_{1g}$ -спектра. На рисунке 9в приведена зависимость  $\Omega^*$  от приведенной температуры, которая показывает, что

вблизи  $T_c$  в низкочастотной части спектра доминирует линейная зависимость. Это может свидетельствовать о том, что нули параметра порядка на ФП носят расширенный характер, по крайней мере, для температур вблизи  $T_c$ . Таким образом, сверхпроводящая щель в ВТСП демонстрирует температурное поведение, не схожее с БКШ-щелью. Анизотропия последней, в силу того, что в самосогласованном уравнении для энергетической щели, зависимости температуры и волнового вектора факторизуются, не зависит от температуры, и БКШ-щель эволюционирует с температурой, не меняя своей формы в  $\mathbf{k}$ -пространстве. Интересно отметить, что анизотропия щели также зависит от температуры и в интерметаллическом  $MgB_2$  [62].

Подводя итог раздела (5.1.3), можно резюмировать, что температурная зависимость ЭКР в сверхпроводящем состоянии свидетельствует, что 1) щель, определяемая из позиции  $2\Delta$  пика и/или из точек пересечения нормального и сверхпроводящего спектров, значительно отклоняется от температурной зависимости БКШ в пределе слабой связи; 2) сверхпроводимость ведет к нарушению оптического "правила сумм"; 3) кубическая компонента  $V_{1g}$ -спектра начинает доминировать значительно ниже температуры сверхпроводящего перехода.

**5.1.4. Резонансные свойства.** Несмотря на важность выяснения резонансных свойств ЭКР, исследований, при которых варьируется частота возбуждающего света, очень немного [94, 115–119, 121]. В них достаточно надежно установлено, что ЭКР в нормальном состоянии ВТСП носит резонансный характер, поскольку интенсивность рассеяния всех поляризаций зависит от длины волны возбуждающего света, как правило, увеличиваясь с ростом его частоты. Важность резонанса обусловлена тем, что рассеяние идет через реальные электронные состояния, и вследствие этого, учет зонной структуры необходим [120, 122]. Интенсивность пиков ЭКР в сверхпроводящем состоянии также демонстрирует резонансный характер, во многом аналогичный резонансу нормального состояния. Интересной особенностью резонансного поведения сверхпроводящих пиков является изменение спектральной формы индуцированных сверхпроводимостью пиков, наиболее сильно сказывающееся на частотах  $\Omega < \Omega_{\max}$ , а также на самой позиции пика  $\Omega_{\max}$  [55, 94, 121]. При больших энергиях возбуждения низкочастотная часть рассеяния характеризуется большими значениями  $d\chi''_s/d\Omega$ , и позиции пиков смещаются в область высоких частот. Для демонстрации этих особенностей рассмотрим  $A_{1g}$ - и  $V_{1g}$ -спектры кристалла  $Bi2212$  при двух различных частотах возбуждающего света, показанные на рис. 10. Из сравнения спектров следует, что позиции пиков ЭКР и низкочастотные части спектров зависят в сверхпроводящем состоянии от длины волны возбуждающего света. Эту зависимость  $A(\lambda)$  можно понять, предположив, что матричный элемент ЭКР зависит от длины волны возбуждающего света, что возможно для случая ван-хововской сингулярности в электронном спектре [94]. Альтернативным объяснением является зависимость сверхпроводящей щели не только от направления (угловая зависимость) в  $\mathbf{k}$ -пространстве, но и от абсолютной величины волнового вектора [119]. Последнее становится возможным, поскольку для ВТСП область  $\mathbf{k}$ -пространства, в которой определена сверхпроводящая щель, велика по отноше-



**Рис. 10.** Спектры ЭКР  $A_{1g}$ - и  $B_{1g}$ -симметрий, полученные при возбуждении различными длинами волн ( $\lambda = 458$  и  $633$  нм) для нормального ( $T = 100$  К, белые кружки) и сверхпроводящего ( $T = 10$  К, черные кружки) состояний в оптимально допированном ( $T_c = 91$  К)  $Bi2212$ . Вертикальные линии служат для визуализации сдвига позиций пиков.

нию к диапазону волновых векторов, доступных ЭКР, т.е. эффект обусловлен малой длиной когерентности в ВТСП.

В силу того, что возбуждение электронного КР светом с  $\lambda \geq 600$  нм позволяет избежать возбуждения фононов в спектрах  $x'y'$ -поляризации, была обнаружена двухмодовая структура электронного пика  $B_{1g}$ -симметрии при оптимальном допировании в монокристаллах  $Bi2212$  [94]. При этом одна из компонент пика возникает несколько выше температуры сверхпроводящего перехода. Во многом сходная температурная аномалия  $B_{1g}$ -пика ранее наблюдалась для слабо допированного случая и связывалась с существованием локальных пар при температурах  $T < T^*$ , где  $T^*$  — температура, при которой открывается псевдощель [118]. Двухмодовая структура пика при оптимальном допировании также свидетельствует о существовании электронных пар выше  $T_c$ , что можно понять на основе идей, предшествовавших идеологии БКШ [123] и развиваемых сейчас в рамках модели биполярной сверхпроводимости [124]. На основе наблюдения двухмодовой структуры пика и его температурной зависимости была предпринята попытка описать сверхпроводимость как бозе-конденсацию квазичастиц [125] в присутствии сингулярности ван Хофа [94]. При этом возникновение первого пика выше  $T_c$  связывается с образованием пар за счет конвертирования фермионов в бозоны для состояний вблизи сингулярности. Эти локальные электронные пары, ответственные за первый пик, не обладают фазовой когерентностью, которая реализуется только ниже  $T_c$  и приводит к появлению второго пика, обусловленного возникновением недиагонального дальнего порядка (когерентностью конденсата). При понижении температуры с ростом плотности сверхпроводящего конденсата второй пик начинает доминировать, поглощая первый [94].

## 5.2. Рассеяние света во внеплоскостных $zz$ - и $zx$ -поляризациях

Одной из особенностей ВТСП является различный характер движения носителей в направлениях, перпендикулярном и параллельном  $CuO_2$ -плоскостям. Уже первые исследования показали, что в металлическом состоянии проводимость изменяется линейно с температурой для носителей, движущихся параллельно купратным плоскостям, тогда как для проводимости вдоль оси  $c$  наблюдается полупроводниковое поведение [126, 127]. Многочисленные эксперименты свидетельствуют, что длина свободного пробега носителей вдоль оси  $c$  сравнима с постоянной решетки, т.е. нормальный транспорт носит некогерентный характер [127]. Это обусловлено тем, что всем ВТСП присуща достаточно большая кристаллографическая анизотропия  $c/a$  ( $Tl2212$  — 7,6,  $Bi2212$  — 5,7,  $Y123$  — 3,0). В обратном пространстве эта анизотропия приводит к сжатой ЗБ, которая, тем не менее, обладает всеми свойствами симметрии элементарной ячейки квадратной или прямоугольной  $CuO_2$ -решетки. Зонные расчеты свидетельствуют, что все существенные в задаче энергетические зоны связаны преимущественно с  $CuO_2$ -плоскостями, без значительной дисперсии в направлении оси  $c$  [128–131]. Таким образом, расчеты зонной структуры и измерения транспортных свойств [127, 131–133] показывают, что эффективная масса носителей вдоль оси  $c$  значительно больше, чем плоскостная масса, и можно было бы ожидать, что интенсивность ЭКР в  $zz$ -поляризации будет пренебрежимо малой. Однако эксперимент показывает, что это не так даже для наиболее анизотропных сверхпроводников  $Tl2212$  и  $Bi2212$  [92, 121, 133, 134, 136]. Интенсивность электронной составляющей  $zz$ -спектра сравнима с интенсивностью плоскостных поляризаций [137, 138], что свидетельствует об отклонении от приближения эффективных масс и указывает, по всей видимости, на необходимость учета резонансных факторов. Интенсивность недиагональных спектров значительно слабее, тем не менее для ряда ВТСП такие спектры регистрируются [139, 140].

При переходе в сверхпроводящее состояние внеплоскостные электронные континуумы перераспределяются [98, 110, 121]. Это иллюстрируется на рис. 11 и 12, на которых приведены данные для оптимально допированных  $Nd123$  ( $T_c = 95$  К) и  $Y123$  ( $T_c = 92$  К). Характер перераспределения внеплоскостных континуумов качественно аналогичен характеру перераспределения континуумов плоскостных поляризаций: подавление рассеяния на низких частотах и возникновение широкого пика, связанного с разрушением куперовских пар на больших частотах [98]. Тот факт, что позиция  $E_g$ -компоненты сверхпроводящей щели отлична от позиций  $A_{1g}$ -,  $B_{1g}$ - и  $B_{2g}$ -компонент, наблюдаемых в плоскостных поляризациях, является естественным и свидетельствует о трехмерном характере сверхпроводящего параметра порядка в ВТСП. Однако оказывается, что и для полностью симметричных компонент ЭКР света позиции  $2\Delta$  пика различны для плоскостной и внеплоскостной поляризации (см. рис. 11). Определение позиции  $2\Delta$  пика в  $zz$ -поляризации осложнено наличием сильного фоннового рассеяния, которое доминирует в спектре, однако анализ отношений  $\chi''_s/\chi''_n$  в плоскостной и внеплоскостной поляризациях (приведенных на рис. 11) показывает, что  $\Omega_{\max}(zz) > \Omega_{\max}(xx)$ . Подобное поведение внеплоскост-

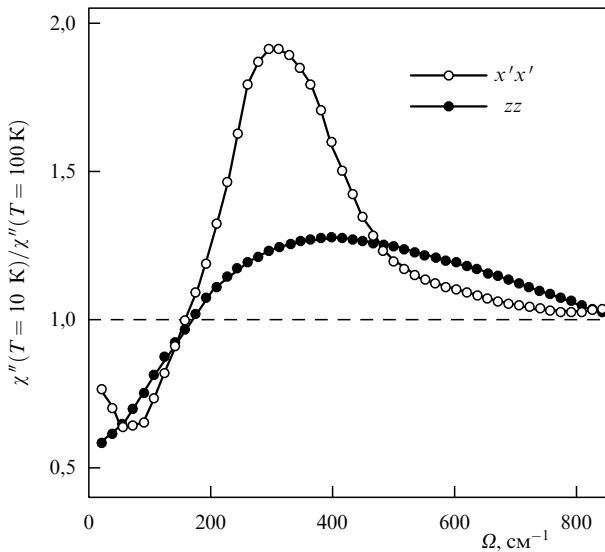


Рис. 11. Отношение  $\chi''_s/\chi''_n$  ЭКР-восприимчивостей для Nd123, полученные в  $x'x'$ -поляризации (симметрия  $A_{1g} + B_{2g}$ , белые кружки) и в  $zz$ -поляризации (симметрия  $A_{1g}$ , черные кружки).

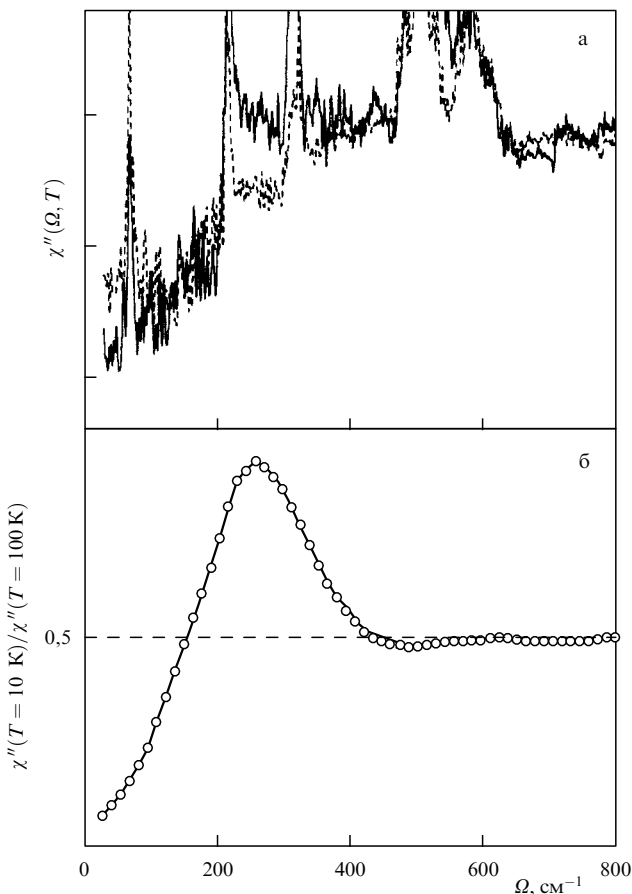


Рис. 12. (а) ЭКР восприимчивость  $zx$ -поляризации для нормального ( $T = 100$  К, штриховая линия) и сверхпроводящего ( $T = 10$  К, сплошная линия) состояний в оптимально допированном ( $T_c = 92$  К) монокристалле Y123 и (б) отношение  $\chi''_s/\chi''_n$ .

ных и плоскостных электронных континуумов в сверхпроводящем состоянии наблюдалось также в оптимально допированных Bi2212 и Y123 [98, 133, 135]. До настоящего времени вопрос о различии внеплоскост-

ного и плоскостного сверхпроводящих ЭКР спектров остается невыясненным. По-видимому, это отличие обусловлено различной длиной когерентности сверхпроводящего конденсата и связано с различием времен жизни куперовских пар для этих двух кристаллографических направлений. Такое предположение находит подтверждение в том, что  $2\Delta$  пик в  $zz$ -поляризации шире, чем  $2\Delta$  пик в плоскостной поляризации, о чем убедительно свидетельствует совпадение частот, при которых нормальный и сверхпроводящий спектры пересекаются в низкочастотной области,  $\Omega_1(s) = \Omega_1(n)$ . Альтернативное объяснение было предложено в работе [133]. Отметив, что в конечном состоянии рамановского процесса создаются две квазичастицы, авторы [133] предположили, что эти квазичастицы создаются на различных плоскостях для внеплоскостного рассеяния, тогда как для плоскостного рассеяния квазичастицы создаются на одной и той же плоскости. Поскольку эти квазичастицы продолжают взаимодействовать, то это взаимодействие ответственно за перенормировку щели. Однако анизотропия щели также наблюдается для ВТСП с одной купратной плоскостью, что отчасти лишает модель, предложенную в работе [133], экспериментальной поддержки. Кроме того, следует отметить, что в одном из экспериментов щель вдоль оси  $c$  была меньше, чем плоскостная щель, что было объяснено теорией [135, 141].

### 5.3. Рассеяние света в ВТСП при различных уровнях допирования

Спектры электронного комбинационного рассеяния различной симметрии отличаются уже в нормальном состоянии. Эта анизотропия нормального состояния была экспериментально обнаружена практически одновременно с анизотропией сверхпроводящего состояния [142, 143], однако до сих пор не получила достаточного внимания теоретиков, которое направлено, в основном, на то, что происходит ниже  $T_c$ . К настоящему времени ЭКР нормального состояния изучено для Y123, La214, Bi2212 и Tl2212 [144–151]. Анализ свидетельствует, что для оптимально допированных кристаллов ВТСП интенсивности электронных возбуждений  $A_{1g}$ - и  $B_{1g}$ -симметрии в нормальном состоянии сравнимы по величине и превышают интенсивность возбуждений  $B_{2g}$ -симметрии. Это иллюстрируется на рис. 13, на котором показаны спектры основных симметрий в оптимально допированном La214 при комнатной температуре. В слабо допированных сверхпроводниках интенсивность нормальных  $B_{1g}$ -возбуждений падает и становится меньше, чем интенсивность возбуждений  $B_{2g}$ -симметрии. В сильно допированных ВТСП ЭКР света выглядит достаточно изотропным. Эта зависимость интенсивности от уровня допирования для различных каналов рассеяния показана на рис. 14 на примере La214 [52]. Сходство поведения интенсивности рассеяния различных симметрий от уровня допирования в таких разных системах, как La214, Y123, Bi2212 и Tl2212 является еще одним подтверждением того, что рассеяние происходит от носителей  $\text{CuO}_2$ -плоскостей и отражает свойства симметрии этих плоскостей [24].

Изменение уровня допирования сложным образом модифицирует спектры ЭКР в сверхпроводящем состоянии. Так, при слабом допировании индуцированный сверхпроводимостью  $2\Delta$  пик  $B_{1g}$ -симметрии пропадает [151] по мере того, как уменьшение концентрации носи-

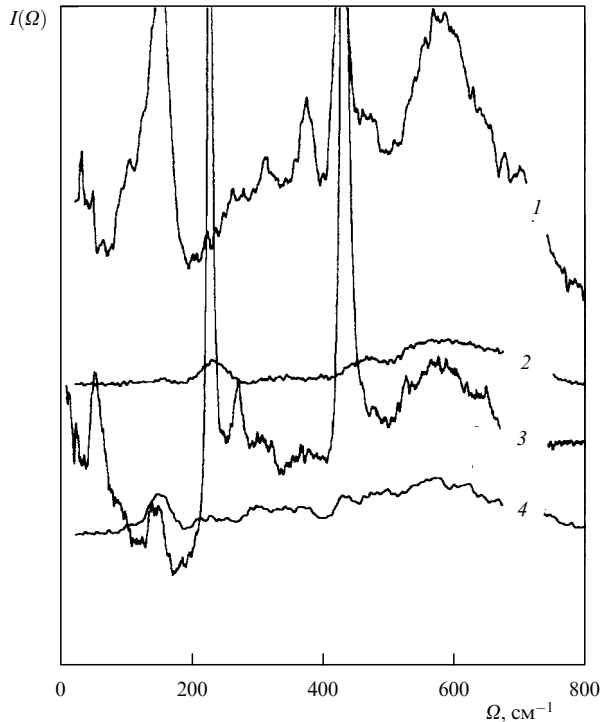


Рис. 13. Спектры ЭКР различных симметрий для нормального состояния ( $T = 295$  К) оптимально допированного ( $T_c = 34$  К) монокристалла La214: 1 —  $A_{1g}(xx)$ , 2 —  $B_{1g}$ , 3 —  $A_{1g}(zz)$  и 4 —  $B_{2g}$ .

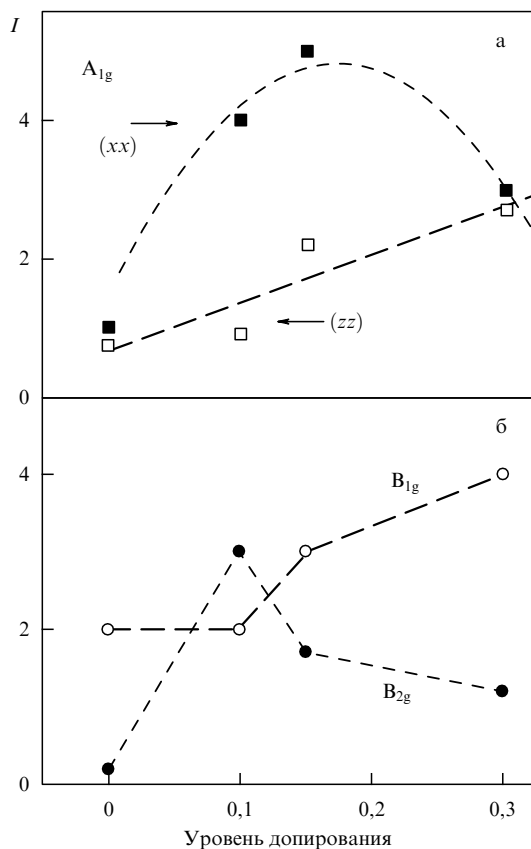


Рис. 14. Зависимость интенсивности ЭКР (измеряемая на частоте  $800 \text{ см}^{-1}$ ) различной симметрии в нормальном состоянии La214 как функция допирования: (а) полносимметричные компоненты, (б) неполносимметричные компоненты.

телей ведет к ослаблению рассеяния в нормальном состоянии, а при высоком уровне допирования частоты ЭКР пиков всех симметрий практически совпадают [146]. Допирование приводит к множеству осложнений, каждое из которых может модифицировать ЭКР. Отметим только несколько из них. Во-первых, кислородные вакансии и замена ионов металлов могут привести к случайному потенциалу, который способен сильно рассеивать электроны. Во-вторых, электронные корреляции очень чувствительны к концентрации носителей. В-третьих, в слабо допированных образцах уменьшение концентрации носителей ведет к сильным антиферромагнитным корреляциям. Большинство из этих осложнений до сих пор не получило должного внимания теоретиков, занимающихся неупругим рассеянием света в ВТСП.

При увеличении концентрации носителей выше оптимального значения положения пиков всех симметрий сдвигаются в область низких частот, при этом для  $B_{1g}$ -пика сдвиг является максимальным. Неравномерность сдвига ведет к тому, что пики для передопированного случая образуются практически на одной частоте, т.е. поляризационная анизотропия, наблюдаемая при оптимальном допировании, пропадает [24]. Отношение  $2\Delta/T_c$  для всех симметрий примерно равно 6. Это впервые было обнаружено для Bi2212 и послужило основанием к утверждению о преимущественной  $s$ -симметрии спаривания в передопированных ВТСП [148]. Однако при этом низкочастотные отклики в спектрах остаются поляризационно зависимыми, и кубическая компонента присутствует в спектрах  $B_{1g}$ -симметрии. Поскольку низкочастотные отклики менее чувствительны к деталям зонной структуры, чем позиции пиков, ряд исследователей склонен считать, что  $d$ -симметрия сохраняется и при высоких уровнях допирования [147, 149].

В слабо допированных сверхпроводниках, индуцированные сверхпроводимостью изменения не детектируются в ЭКР спектрах  $A_{1g}$ - и  $B_{1g}$ -симметрии, и единственным электронным каналом рассеяния, который реагирует на сверхпроводимость, остается рассеяние  $B_{2g}$ -симметрии [24, 151]. При этом отношение  $2\Delta/T_c$  остается практически неизменным и равным 6,0. Если предположить, что пики  $A_{1g}$ - и  $B_{1g}$ -симметрии остаются на тех же частотах, что и в оптимально допированных кристаллах, это означает, что для слабо допированных ВТСП поляризационная анизотропия существенно выше. Это предположение находит свое обоснование в том, что до настоящего времени нет экспериментальных указаний, что пики  $A_{1g}$ - и  $B_{1g}$ -симметрий смягчаются при уменьшении концентрации носителей. Скорее, из анализа экспериментальных данных следует, что начиная с некоторой критической концентрации (величина которой не установлена) пики начинают "угасать", оставаясь примерно на тех же частотах, что и в оптимально допированных кристаллах. Верхний предел поляризационной анизотропии в недопированных кристаллах задается величиной псевдощели и не может превышать 4. Более реалистичная оценка, однако, дает  $\Omega_{B_{1g}}/\Omega_{B_{2g}} \approx 2$ , что, тем не менее, существенно выше, чем для оптимально и сильно допированных ВТСП. Изучение щелевых возбуждений в недопированных сверхпроводниках осложняется тем, что в них при температурах  $T^*$ , значительно превышающих  $T_c$ , возникает псевдощель, которая проявляется как некое подавление рассеяния в области частот от нуля до  $700 - 800 \text{ см}^{-1}$ . Это иллюстри-



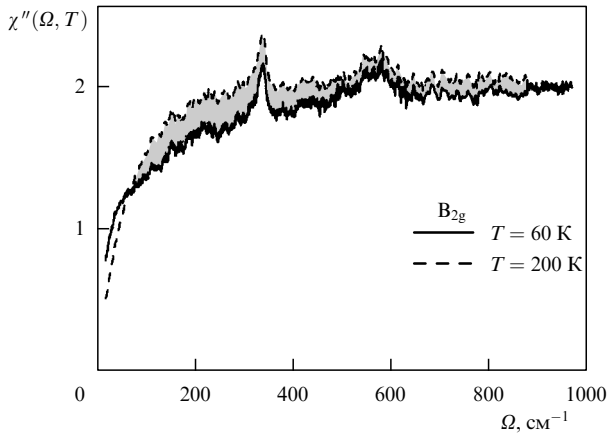


Рис. 15. Иллюстрация проявления псевдощели в спектрах  $V_{2g}$ -симметрии слабо допированного Y123 ( $T_c = 57$  К). Сплошная линия соответствует спектру при  $T = 60$  К, штриховая — спектру при  $T = 200$  К. Заштрихованная область показывает потерю спектрального веса.

руется на рис. 15, на котором показаны два спектра Y123 при температурах меньше  $T_c$ . В силу того, что наиболее сильное подавление рассеяния наблюдается в спектрах ху-поляризации, можно предположить, что псевдощель имеет преимущественную  $V_{2g}$ -симметрию, что противоречит интерпретации данных фотоэмиссии, приписывающей псевдощели такую же симметрию, как и у сверхпроводящей щели [24]. Однако это противоречие можно снять, если учесть, что по мере удаления носителей из системы форма ФП модифицируется. На рисунке 16 изображены обе щели для двух предельных случаев допирования. В слабо допированных ВТСП амплитуда псевдощели d-типа превышает амплитуду сверхпроводящей щели, имеющей ту же симметрию. Поэтому сверхпроводящая щель определена только вблизи тех частей ФП, которые зондирует канал  $V_{2g}$ -симметрии. Это происходит вследствие различия формы (но не симметрии!) псевдощели и сверхпроводящей щели. С увеличением числа носителей площадь ФП и сверхпроводящая щель растут, что приводит к тому, что различные каналы рассеяния видят сверхпроводящую щель на разных частях ФП.

К настоящему времени методами ЭКР четко установлено отсутствие фазовой когерентности при формировании псевдощели [24, 147, 153], что делает ее принци-

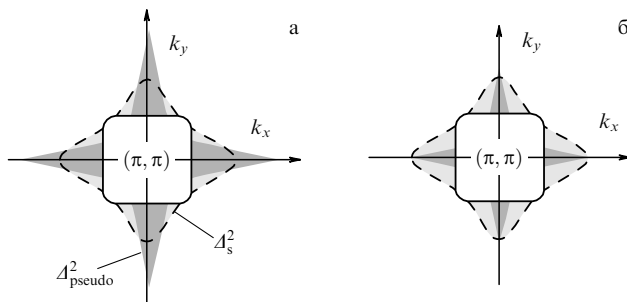


Рис. 16. Схематическое представление псевдощели  $\Delta_{\text{pseudo}}^2$  и сверхпроводящей щели  $\Delta_s^2$  для оптимально (б) и слабо (а) допированного сверхпроводника. Псевдощель — заштрихованная область, сверхпроводящая щель показана штриховой линией.

пиально отличной от сверхпроводящей щели, для которой фазовая когерентность, обеспеченная спецификой БКШ-спаривания, следует из множества экспериментов, включая неупругое рассеяние света. Тем не менее можно надеяться, что наличие псевдощели позволит объяснить ряд аномалий ЭКР в сверхпроводящем состоянии, среди которых можно выделить температурную зависимость положения пиков ЭКР. Общепринятого объяснения образования псевдощели не существует, хотя ряд возможных механизмов обсуждается в работах [152–154].

Поскольку при всех уровнях допирования отношение  $2\Delta/T_c$  не меньше 6, можно предположить, что независимо от уровня допирования высокотемпературная сверхпроводимость реализуется в пределе сильной связи. Интересно отметить, что единственным каналом рассеяния, в котором положение пика "отслеживает" температуру сверхпроводящего перехода, является рассеяние  $V_{2g}$ -симметрии. В двух остальных симметриях,  $A_{1g}$  и  $V_{1g}$ , пропорциональность между положением низкотемпературного пика ЭКР и  $T_c$  отсутствует.

#### 5.4. Особенность ван Хова и неупругое рассеяние света

Особенность в плотности электронных состояний, расположенная вблизи уровня Ферми, привлекает значительный интерес как возможная причина высокой критической температуры и необычных свойств нормального состояния ВТСП [155]. Экспериментальные данные фотоэмиссии предоставили прямое доказательство существования расширенной ван-хововской особенности в некоторых областях ЗБ [22]. В этих областях закон дисперсии носителей сильно анизотропен и может быть представлен в форме, описывающей вытянутое вдоль оси у седло:

$$\varepsilon(\mathbf{k}) = \frac{1}{2} \left( \frac{k_x^2}{m} - \frac{k_y^2}{M} \right) - E_0.$$

Типичное значение  $E_0$  составляет примерно  $200 - 250 \text{ см}^{-1}$  и, поскольку неупругое рассеяние света является прямым взаимодействием света и низкоэнергетических возбуждений кристалла, оно чувствительно к деталям зонной структуры и может проявиться в спектрах ЭКР. Действительно, экспериментальные данные ЭКР для соединений  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  с различными  $x$ ,  $YBa_2Cu_4O_8$ ,  $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+x}$ ,  $Bi_2Sr_2CuO_{6+x}$  и  $Tl_2Ba_2CuO_{6+x}$  показывают присутствие в полностью симметричных спектрах широкой линии с частотой  $\Omega \approx 200 \text{ см}^{-1}$ , интенсивность которой растет с понижением температуры [25, 116]. Эта линия отсутствует в  $V_{1g}$ - и  $V_{2g}$ -спектрах сверхпроводящих кристаллов и во всех симметриях рассеяния в несверхпроводящих кристаллах. Эта совокупность экспериментальных фактов позволяет предположительно отнести данную линию к расширенной ван-хововской особенности. Возможным механизмом рассеяния в этом случае является возбуждение электрон-дырочных пар с большим квазиимпульсом, возникновение которых обусловлено тем, что вблизи сингулярности носители двигаются медленно и их затухание значительно меньше, чем затухание вдали от сингулярности [156, 157]. Как отмечалось в разделе 3, для рассмотрения рассеяния в широкой области частот, характерной для ВТСП, необходимо привлекать различные механизмы релаксации импульса. Эти механизмы могут прояв-

ляться двумя взаимозависящими способами. Во-первых, релаксация импульса приводит к конечному затуханию возбуждений с предельно малым  $q \approx 1/\delta$ , т.е. к их конечной спектральной плотности в интервале частот шириной порядка  $1/\tau_r$ , где  $\tau_r$  — характерное время релаксации. Во-вторых, конечное значение  $\tau_r$  разрешает появление в КР возбуждений с большим импульсом  $q \gg 1/\delta$ . Разумно предположить, что  $\tau_r \leq 1/E_0$ , т.е.  $\tau_r \leq 3 \times 10^{-14}$  с. Соответствующая длина свободного пробега  $l = v_F \tau_r \approx 1,5$  нм, и возможная передача импульса в электронную подсистему в силу неопределенности волнового вектора определяется длиной свободного пробега, а не глубиной проникновения света, т.е.  $q_1 \approx 1/l \gg q_\delta$ . Этот механизм разрешает рассеяние в интервале частот порядка  $v_F q_1$ , который может быть значительно больше, чем  $E_0$ . В данном процессе электрон, возбужденный светом, рождает за счет взаимодействия с остальными электронами электрон-дырочную пару с импульсом  $\mathbf{q}$ . Поскольку импульс рассеянного фотона практически совпадает с импульсом возбуждающего фотона, то для компенсации импульса электрон-дырочной пары кристаллу должен быть передан импульс  $-\mathbf{q}$  в результате возбуждения фонона и/или рассеяния на примеси. Поэтому данный процесс определяется как взаимодействием между электронами, так и скоростью релаксации квазиимпульса. Соответствующая интенсивность  $I(\Omega)$  пропорциональна  $V^2 \tau^{-1}$ , где  $V$  — матричный элемент взаимодействия носителей, а  $\tau = \min\{\tau_i, \tau_{e-ph}\}$ , где  $\tau_{e-ph}$  и  $\tau_i$  — времена релаксации, обусловленные электрон-фононным взаимодействием и примесным рассеянием, соответственно. Эта интенсивность может быть оценена как

$$I(\Omega) \propto V^2 \tau^{-1} \int_{-E_0}^0 v(\varepsilon) v(\varepsilon + \Omega) d\varepsilon,$$

где  $\varepsilon < 0$  (занятые состояния), а  $\varepsilon + \Omega > 0$  (свободные состояния). При  $\Omega < E_0$  малый фазовый объем возможных возбуждений приводит к малой интенсивности рассеяния. При  $\Omega > E_0$  плотность состояний убывает, что приводит к уменьшению интенсивности рассеяния. Из этого следует, что интенсивность должна иметь максимум при частоте  $\Omega$ , определяемой энергией сингулярности  $E_0$ . При возбуждении пар с конечным импульсом носители перераспределяются в  $\mathbf{k}$ -пространстве, а наличие особенности ван Хофа способствует такому перераспределению. Для экспериментальной проверки описанного выше механизма проявления сингулярности ван Хофа в спектрах ЭКР необходимо прежде всего окончательно доказать электронную природу пика, возникающего на частоте  $200 \text{ см}^{-1}$ . Хотя на это указывает целый ряд свойств пика [25, 116, 151, 157], близость энергии пика к характерным энергиям фононов требует исключить возможность его возникновения за счет индуцированного беспорядком рассеяния на инфракрасных фононах. Для этого необходимо идентифицировать фононную моду, которая могла бы проявляться в спектрах КР, провести изотопное замещение атома, доминирующего в нормальном векторе фонона, и увидеть соответствующий изотоп-сдвиг частоты обсуждаемой моды.

Следует отметить, что влияние особенности ван Хофа на неупругое рассеяние света не сводится только к прямому проявлению в спектрах. Сингулярность при-

водит к модификации экранировки, нарушению требований теоремы Мигдала, и, как результат, требует серьезного пересмотра упрощенных теорий неупругого рассеяния, не учитывающих особенностей электронного спектра [25]. Влияние сингулярности ван Хофа на матричный элемент ЭКР исследовалось в [157, 158]. Было показано, что, хотя анизотропия матричного элемента ЭКР больше, чем анизотропия ФП, она, тем не менее, значительно меньше анизотропии тензора эффективных масс. Из этого следует, что вклад состояний вблизи максимумов и минимумов сверхпроводящей щели в сверхпроводнике со щелью d-типа определяется большим числом гармоник ЗБ. Анизотропия матричного элемента ЭКР может играть значительную роль для полносимметричного рассеяния. Поскольку разложение полносимметричного матричного элемента содержит много гармоник  $\varphi_L(\mathbf{k})$  ФП, то может оказаться, что основная гармоника ( $L = 0$ ) экранирована взаимодействием Кулона, тогда как высшие гармоники ( $L = 2, 4, 6, \dots$ ) — нет, и они-то и ответственны за аномальную интенсивность полносимметричной компоненты [158].

## 6. Симметрия параметра порядка, спаривание и возможные механизмы сверхпроводимости

Таким образом, исследования поляризационной, температурной и резонансной зависимостей ЭКР в сверхпроводящем состоянии, а также роли уровня допирования и примесей в возникновении изменений, индуцированных сверхпроводимостью, позволяют определить наиболее вероятную симметрию параметра порядка. При оптимальном допировании сверхпроводящая щель является анизотропной и имеет нули на ФП. При этом почти общепринято, что  $V_{1g}$ -компонента симметрии параметра порядка является доминирующей. Тем не менее нули параметра порядка либо сдвинуты с позиций диагоналей ЗБ, либо существуют в конечной области вблизи диагоналей. Такая топология нулей может свидетельствовать о примеси  $A_{1g}$ -компоненты, которая может возникать из-за орторомбических искажений, переводящих  $V_{1g}$ - и  $A_{1g}$ -компоненты в одно и то же неприводимое представление  $A_g$  группы  $D_{2h}$ . Это возможно в соединении Y123, в котором переход в орторомбическую сингонию сопровождается потерей таких элементов симметрии, как ось  $C_4$  и плоскости зеркального отражения  $\sigma_v$ . В соединении Bi2212 характер орторомбических искажений таков, что плоскости зеркального отражения остаются элементами симметрии и, как результат,  $V_{1g}$ - и  $A_{1g}$ -компоненты принадлежат различным неприводимым представлениям. Однако в обоих случаях интеграл параметра порядка по ФП скорее всего отличен от нуля. Это указывает на многокомпонентный, наиболее вероятно  $d + s$ , параметр порядка при оптимальном допировании ВТСП, поскольку, исходя из общих представлений симметрии, в случае орторомбической решетки невозможно избежать смешивания  $s$ - и  $d$ -компонент параметра порядка [159, 160]. Нельзя полностью исключить, что симметрия спаривания может быть более экзотической; эта возможность была детально рассмотрена в работе [90]. Однако следует отметить, что чистое  $g$ -спаривание не может дать максимумов параметра порядка для направлений вдоль главных осей ЗБ, а смешанные состояния типа  $g + id$  приводят к спонтанному нарушению симметрии обращения вре-

мени, которое до сих пор не нашло четкого экспериментального подтверждения [161].

Анизотропия параметра порядка уменьшается с ростом допирования, однако нули не исчезают при наибольших реализованных концентрациях носителей. Об этом свидетельствует отсутствие порогов рассеяния и это, по-видимому, обусловлено тем, что симметрия спаривания остается неизменной вне зависимости от степени допирования.

При уменьшении концентрации носителей две из трех компонент ЭКР перестают откликаться на переход в сверхпроводящее состояние. Единственной поляризацией, сигнализирующей о фазовом переходе, остается та, которая зондирует диагонали ЗБ и возбуждения  $B_{2g}$ -симметрии. При этом для данной поляризации отношение  $2\Delta/T_c \approx 6,0$ , как и для случаев оптимального и сильного допирования.

Наблюдение преимущественной d-симметрии параметра порядка при оптимальном допировании согласуется с выводами других спектроскопических и фазочувствительных методик [15, 21, 22]. Однако при изменении уровня допирования существуют не объясненные до сих пор различия в поведении сверхпроводящей щели, наблюдаемой различными экспериментальными методиками [24]. Вопрос, насколько универсальной и стабильной является  $d_{x^2-y^2}$ -симметрия, не нашел решения до настоящего времени. Исходя из доступных на сегодняшний день экспериментальных данных ЭКР, можно предположить, что вклад d-канала спаривания уменьшается при отклонении концентрации носителей от оптимальной. В пользу этого предположения свидетельствует и значительное количество теоретических работ, указывающих на то, что стабильность параметра порядка  $d_{x^2-y^2}$ -симметрии зависит от деталей зонной структуры и потенциала спаривания [162, 163]. При наличии двух каналов спаривания симметрия спаривания зависит от заполнения электронных зон и зонных параметров. При этом d-симметрия является доминирующей при половинном заполнении, тогда как s-симметрия более стабильна для случаев слабого и сильного допирования [163–166].

Установление преимущественной d-симметрии спаривания зачастую рассматривается как свидетельство того, что фононы не дают основного вклада в формирование сверхпроводящего состояния. Действительно, спаривание d-симметрии было предложено для объяснения высокотемпературной сверхпроводимости посредством обмена антиферромагнитными спиновыми флуктуациями [167, 168]. Отношение фононов и электрон-фононного взаимодействия к формированию высокой  $T_c$  неочевидно и все еще является спорной темой [132, 169]. Однако в последние годы появилось значительное количество теоретических работ, указывающих на важность электрон-фононного взаимодействия для реализации высоких температур перехода даже для случая d-спаривания [163]. Помимо этого существует много экспериментальных свидетельств, часть из которых получена методом КР света, о реакции решетки ВТСП на переход в сверхпроводящее состояние [170, 171]. Здесь же достаточно напомнить, что электронный континуум, из перераспределения которого определяется симметрия спаривания, во многом возникает в результате сильного электрон-фононного взаимодействия [70]. Последним по порядку, но не по значению, примером важности

электрон-фононного взаимодействия в формировании высокой температуры сверхпроводящего перехода является недавнее открытие сверхпроводимости в интерметаллическом соединении  $MgB_2$  с  $T_c = 39$  К [172].

## 7. Заключение

Детальные экспериментальные исследования, проведенные для сверхпроводящего состояния различных классов ВТСП, показывают, что ЭКР света является незаменимым, а зачастую и уникальным средством для выяснения анизотропии и симметрии параметра порядка. Сила этой методики обусловлена способностью ЭКР зондировать различные области ФП путем простого варьирования поляризаций возбуждающего и рассеянного света, что позволяет проследить, как изменяется параметр порядка в различных областях импульсного пространства и скомпенсировать отсутствие истинного разрешения по волновому вектору. Хотя разрешение по  $\mathbf{k}$  в ЭКР не может сравниться с тем, что предлагает фотоэмиссия, оно, тем не менее, лучше того, которое предлагают многие методики, измеряющие различные корреляционные функции, усредненные по всей ФП (инфракрасная и туннельная спектроскопия, калориметрия и др.). Кроме того, ЭКР света чувствительно к факторам когерентности, тогда как прочие спектроскопические методики реагируют, как правило, на любую щель в плотности состояний.

К настоящему времени методами неупругого рассеяния света надежно установлено, что сверхпроводящая щель в ВТСП анизотропна и имеет нули в отдельных областях ФП. Анизотропия уменьшается с ростом допирования, однако нули не исчезают при наибольших реализованных концентрациях носителей. Наиболее детально исследованы сверхпроводники висмутовой, иттрий-бариевой, ртутной и лантановой систем. Большинство экспериментов по ЭКР света свидетельствует о преимущественной d-симметрии спаривания (по крайней мере, для оптимального допирования), хотя примесь s-компоненты может быть значительной, особенно для соединений иттрий-бариевой группы. К числу нерешенных задач, требующих объединенных усилий экспериментаторов и теоретиков, следует отнести выяснение резонансных свойств, вклада рассеяния  $A_{2g}$ -симметрии и включение когерентных свойств начального состояния в теоретическое описание процесса.

Мне доставляет удовольствие в заключение выразить благодарность моим коллегам за многочисленные дискуссии и помощь в работе. Особенно я признателен Е.Я. Шерману, многолетнее сотрудничество с которым во многом определило содержание этого обзора, и Е.Г. Максимуму за плодотворные дискуссии. Я благодарен за финансовую поддержку РФФИ (грант 01-02-16480а) и фонду Александра фон Гумбольдта (Германия).

## Список литературы

1. Bednorz J G, Müller K A Z. *Phys. B: Cond. Mat.* **64** 189 (1986)
2. Гинзбург В Л, Ландау Л Д *ЖЭТФ* **20** 1064 (1950)
3. Горьков Л П *ЖЭТФ* **36** 1918; **37** 1407 (1959)
4. Cooper L N *Phys. Rev.* **104** 1189 (1956)
5. Bardeen J, Cooper L N, Schrieffer J R *Phys. Rev.* **108** 1175 (1957)
6. Gough C E et al. *Nature* **326** 855 (1987)
7. Абрикосов А А, Фальковский Л А *ЖЭТФ* **40** 262 (1961)

8. Devereaux T P et al. *Phys. Rev. Lett.* **72** 3291 (1994)
9. Yang C N *Rev. Mod. Phys.* **34** 694 (1962)
10. Лифшиц Е М, Питаевский Л П *Статистическая физика Ч. 2 Теория конденсированного состояния* (М.: Наука, 1978)
11. Ландау Л Д *ЖЭТФ* **7** 19 (1937)
12. Anderson P W *Phys. Rev.* **112** 1900 (1958)
13. Воловик Г Е, Горьков Л П *ЖЭТФ* **88** 1412 (1985)
14. Pals J A, van Haeringen W, van Maaren M H *Phys. Rev. B* **15** 2592 (1977)
15. Tsuei C C, Kirtley J R *Rev. Mod. Phys.* **72** 969 (2000)
16. Ландау Л Д, Лифшиц Е М *Статистическая физика Ч. 1* (М.: Наука. Физматлит, 1995)
17. Shaked H et al. *Crystal Structures of the High-T<sub>c</sub> Superconducting Copper-Oxides* (Amsterdam: Elsevier, 1994)
18. Sigrist M, Rice T M *Rev. Mod. Phys.* **67** 503 (1995)
19. Schrieffer J R. *Solid State Commun.* **92** 129 (1994)
20. Lu J P *Phys. Rev. Lett.* **68** 125 (1992)
21. Norman M R et al. *Phys. Rev. B* **52** 615 (1995)
22. Shen Z-X, Dessau D S *Phys. Rep.* **253** 1 (1995)
23. Becherer Th et al. *Int. J. Mod. Phys. B* **7** 123 (1993)
24. Hackl R, in *The Gap Symmetry and Fluctuations in High-T<sub>c</sub> Superconductors* (NATO ASI Series, Ser. B, Vol. 371, Eds J Bok et al.) (New York: Plenum Press, 1998) p. 249
25. Sherman E Ya, Misochko O V, Lemmens P, in *Spectroscopy of High-T<sub>c</sub> Superconductors: A Theoretical View* (Ed. N M Plakida) (London: Taylor & Francis Books Ltd, 2002) p. 97
26. Feile R *Physica C* **159** 1 (1989)
27. Thomsen C, in *Light Scattering in Solids VI: Recent Results, Including High-T<sub>c</sub> Superconductivity* (Topics in Applied Physics, Vol. 68, Eds M Cardona, G Güntherodt) (Berlin: Springer-Verlag, 1991) p. 285
28. Cardona M *Physica C* **317–318** 30 (1999)
29. Abrikosov A A, Falkovsky L A *Physica C* **156** 1 (1988)
30. Devereaux T P, Einzel D *Phys. Rev. B* **51** 16336 (1995)
31. Веркин Б И, Лазарев Б Г *Изв. АН СССР. Сер. физ.* **12** 598 (1948)
32. Хайкин М С, Быков В П *ЖЭТФ* **30** 191 (1956)
33. Абрикосов А А, Генкин В М *ЖЭТФ* **65** 842 (1973)
34. Fraas L M, Williams P F, Porto S P S *Solid State Commun.* **8** 2113 (1970)
35. Sooryakumar R, Klein M V *Phys. Rev. Lett.* **45** 660 (1980)
36. Sooryakumar R, Klein M V *Phys. Rev. B* **23** 3213 (1981)
37. Hackl R, Kaiser R, Schicktanz S *J. Phys. C: Solid State Phys.* **16** 1729 (1983)
38. Dierker S B et al. *Phys. Rev. Lett.* **50** 853 (1983)
39. Klein M V, Dierker S B *Phys. Rev. B* **29** 4976 (1984)
40. Баженов А В и др. *Письма в ЖЭТФ* **46** (Приложение) 35 (1987)
41. Lyons K V et al. *Phys. Rev. B* **36** 5592 (1987)
42. Фальковский Л А *ЖЭТФ* **95** 1146 (1989)
43. Yamanaka A et al. *Jpn. J. Appl. Phys. Pt. 2* **27** L1902 (1988)
44. Nemetschek R et al. *Phys. Rev. B* **47** 3450 (1993)
45. Максимов А А, Тартаковский И И, Тимофеев В Б *Письма в ЖЭТФ* **50** 44 (1989)
46. Krantz M C et al. *Phys. Rev. B* **40** 2635 (1989)
47. Hackl R et al. *Phys. Rev. B* **38** 7133 (1988)
48. Cooper S L et al. *Phys. Rev. B* **37** 5920 (1988)
49. Staufer T et al. *Phys. Rev. Lett.* **68** 1069 (1992)
50. Chen X K et al. *Phys. Rev. Lett.* **73** 3290 (1994)
51. Chen X K et al. *Physica C* **295** 80 (1998)
52. Misochko O V, Uchida S *Phys. Lett. A* **248** 423 (1998)
53. Heyen E T et al. *Phys. Rev. B* **43** 12958 (1991)
54. Donovan S et al. *J. Supercond.* **8** 417 (1995)
55. Sacuto A et al. *Phys. Rev. B* **58** 11721 (1998)
56. Sacuto A et al. *Phys. Rev. B* **61** 7122 (2000)
57. Hadjiev V G et al. *Phys. Rev. B* **58** 1043 (1998)
58. Stadlober B et al. *Phys. Rev. Lett.* **74** 4911 (1995)
59. Blumberg G et al. *Phys. Rev. Lett.* **88** 107002 (2002)
60. Els G et al. *Physica C* **307** 79 (1998)
61. Chen X K et al. *Phys. Rev. Lett.* **87** 157002 (2001)
62. Quilty J W et al. *Phys. Rev. Lett.* **88** 087001 (2002)
63. Маделунг О *Теория твердого тела* (М.: Наука, 1980)
64. Сушинский М М *Спектры комбинационного рассеяния молекул и кристаллов* (М.: Наука, 1969)
65. Kosztin J, Zawadowski A *Solid State Commun.* **78** 1029 (1991)
66. Wolff P A *Phys. Rev.* **171** 436 (1968)
67. Zawadowski A, Cardona M *Phys. Rev. B* **42** 10732 (1990)
68. Shastry B S, Shraiman B I *Phys. Rev. Lett.* **65** 1068 (1990)
69. Quinlan S M, Hirschfeld P J, Scalapino D J *Phys. Rev. B* **53** 8575 (1996)
70. Костур В Н, Элиашберг Г М *Письма в ЖЭТФ* **53** 373 (1991)
71. Kostur V N Z. *Phys. B: Cond. Mat.* **89** 149 (1992)
72. Strohm T, Cardona M *Phys. Rev. B* **55** 12725 (1997)
73. Varma C M et al. *Phys. Rev. Lett.* **63** 1996 (1989); Erratum *Phys. Rev. Lett.* **64** 497 (1990)
74. Tsuneto T *Phys. Rev.* **118** 1029 (1960)
75. Krantz M C, Cardona M *Phys. Rev. Lett.* **72** 3290 (1994)
76. Misochko O V *Int. J. Mod. Phys. B* **14** 1501 (2000)
77. Maksimov A A, Müller P *Solid State Commun.* **79** 409 (1991)
78. Bock A *Phys. Rev. B* **51** 15506 (1995)
79. Sugai S, Sato M *Phys. Rev. B* **40** 9292 (1989)
80. Staufer T, Hackl R, Müller P *Solid State Commun.* **79** 409 (1991)
81. Salamon D et al. *Phys. Rev. B* **51** 6617 (1995)
82. Manske D et al. *Phys. Rev. B* **56** R2940 (1997)
83. Venturini F et al. *Phys. Rev. B* **62** 15204 (2000)
84. Chubukov A V, Morr D K, Blumberg G *Solid State Commun.* **112** 183 (1999)
85. Strohm T, Munzar D, Cardona M *Phys. Rev. B* **58** 8839 (1998)
86. Tokura Y, Takagi H, Uchida S *Nature* **337** 345 (1989)
87. Sacuto A, Balkanski M, Gorochov O *Solid State Commun.* **85** 589 (1993)
88. Thomsen C et al. *Phys. Rev. B* **37** 9860 (1988)
89. Slakey F et al. *Phys. Rev. B* **39** 2781 (1989)
90. Krantz M *Phys. Rev. B* **54** 1334 (1996)
91. Мисочко О В *ЖЭТФ* **121** 406 (2002)
92. Gu G, Misochko O V *Physica C* **288** 115 (1997)
93. Sherman E Ya, Ambrosch-Draxl C, Misochko O V *Phys. Rev. B* **65** 140510 (R) (2002)
94. Misochko O V, Sherman E Ya *J. Phys.: Condens. Matter.* **12** 9095 (2000)
95. Stadlober B et al. *Physica B* **194–196** 1539 (1994)
96. Krantz M C, Cardona M *J. Low Temp. Phys.* **99** 205 (1995)
97. Strohm T, Cardona M *Solid State Commun.* **104** 233 (1997)
98. Misochko O V, Kuroda K, Koshizuka N *Phys. Rev. B* **56** 9116 (1997)
99. Misochko O V *Solid State Commun.* **113** 141 (1999)
100. Изюмов Ю А *УФН* **169** 225 (1999)
101. Горьков Л П, Калугин П А *Письма в ЖЭТФ* **41** 208 (1985)
102. Borkowski L S, Hirschfeld P J *Phys. Rev. B* **49** 15404 (1994)
103. Fehrenbacher R, Norman M R *Phys. Rev. B* **50** 3495 (1994)
104. Lee P A *Phys. Rev. Lett.* **71** 1887 (1993)
105. Basov D N et al. *Phys. Rev. B* **49** 12165 (1994)
106. Hirschfeld P J, Putikka W O, Scalapino D J *Phys. Rev. B* **50** 10250 (1994)
107. Devereaux T P *Phys. Rev. Lett.* **74** 4313 (1995)
108. Devereaux T P, Kampf A P *Int. J. Mod. Phys. B* **11** 2093 (1997)
109. Wu W C, Carbotte J P *Phys. Rev. B* **57** R5614 (1998)
110. Misochko O V, Gu G *Phys. Rev. B* **59** 11183 (1999)
111. Misochko O V et al. *Phys. Rev. B* **60** 1326 (1999)
112. Devereaux T P *J. Supercond.* **8** 421 (1995)
113. Pokrovsky S V, Pokrovsky V L *Phys. Rev. Lett.* **75** 1150 (1995)
114. Mao W, Balatsky A V *Phys. Rev. B* **59** 6024 (1999)
115. Yamanaka A et al. *Phys. Rev. B* **46** 516 (1992)
116. Misochko O V, Sherman E Ya *Int. J. Mod. Phys. B* **12** 2455 (1998)
117. Misochko O V, Arslanbekov A Kh *Mod. Phys. Lett.* **6** 1137 (1992)
118. Blumberg G et al. *Science* **278** 1427 (1997)
119. Мисочко О В *ФТТ* **40** 998 (1998)
120. Klein M, in *Light Scattering in Solids II: Basic Concepts and Instrumentation* (Topics in Applied Physics, Vol. 50, Eds M Cardona, G Güntherodt) (Berlin: Springer, 1982) p.148
121. Kang M et al. *Phys. Rev. Lett.* **77** 4434 (1996)
122. Rashkeev S N, Wendin G *Phys. Rev. B* **47** 11603 (1993)
123. Schafroth M R *Phys. Rev.* **100** 463 (1955)
124. Alexandrov A S, Mott N F *Polarons & Bipolarons* (Singapore: World Scientific, 1995)
125. Geshkenbein V B, Ioffe L B, Larkin A I *Phys. Rev. B* **55** 3173 (1997)
126. Cooper S L, Gray K E, in *Physical Properties of High Temperature Superconductors IV* (Ed. D M Ginsberg) (Singapore: World Scientific, 1994) p. 61

127. Ito T et al. *Nature* **350** 596 (1991)
128. Krakauer H, Pickett W E, Cohen R E *J. Supercond.* **1** 111 (1988)
129. Krakauer H, Pickett W E *Phys. Rev. Lett.* **60** 1665 (1988)
130. Hamann D R, Mattheiss L F *Phys. Rev. B* **38** 5138 (1988)
131. Shulga S V, Dolgov O V, Maksimov E G *Physica C* **178** 266 (1991)
132. Максимов Е Г *УФН* **170** 1033 (2000)
133. Kulić M L *Phys. Rep.* **338** 1 (2000)
134. Гаспаров Л В и др. *ЖЭТФ* **96** 2115 (1989)
135. Boekholt M, Hoffmann M, Güntherodt G *Physica C* **175** 127 (1991)
136. Liu H L et al. *Phys. Rev. Lett.* **82** 3524 (1999)
137. McCarty K F et al. *Phys. Rev. B* **42** 9973 (1990)
138. McCarty K F et al. *Phys. Rev. B* **43** 13751 (1991)
139. Timofeev V B et al. *Physica C* **162–164** 1409 (1989)
140. Maksimov A A et al. *Phys. Rev. B* **54** R6901 (1996)
141. Abrikosov A A *Physica C* **182** 191 (1991)
142. Slakey F et al. *Phys. Rev. B* **43** 3764 (1991)
143. Sugai S et al. *Solid State Commun.* **76** 365 (1990)
144. Katsufuji T et al. *Phys. Rev. B* **48** 16131 (1993)
145. Chen X K et al. *Phys. Rev. B* **56** R513 (1997)
146. Kendziora C, Rosenberg A *Phys. Rev. B* **52** R9867 (1995)
147. Opel M et al. *Phys. Rev. B* **61** 9752 (2000)
148. Kendziora C, Kelley R J, Onellion M *Phys. Rev. Lett.* **77** 727 (1996)
149. Naeini J G et al. *Phys. Rev. B* **59** 9642 (1999)
150. Chen X K et al. *Phys. Rev. B* **56** R513 (1997)
151. Зайцев С В и др. *Письма в ЖЭТФ* **61** 842 (1995)
152. Timusk T, Statt B *Rep. Prog. Phys.* **62** 61 (1999)
153. Садовский М В *УФН* **171** 539 (2001)
154. Nemetschek R et al. *Phys. Rev. Lett.* **78** 4837 (1997)
155. Markiewicz R S *J. Phys. Chem. Solids* **58** 1179 (1997)
156. Misochko O V, Sherman E Ya *Physica C* **222** 219 (1994)
157. Sherman E Ya *Phys. Rev. B* **58** 14187 (1998)
158. Branch D, Carbotte J P *Phys. Rev. B* **54** 13288 (1996)
159. Walker M B, Luettmer-Strathmann J *Phys. Rev. B* **54** 588 (1996)
160. Béal-Monod M T *Phys. Rev. B* **58** 8830 (1998)
161. Sigrist M *Prog. Theor. Phys.* **99** 899 (1998)
162. Dagotto E *Rev. Mod. Phys.* **66** 763 (1994)
163. Varelogiannis G *Solid State Commun.* **107** 427 (1998)
164. Wheatley J, Xiang T *Solid State Commun.* **88** 593 (1993)
165. Koltenbah B E C, Joynt R *Rep. Prog. Phys.* **60** 23 (1997)
166. Carbotte J P, O'Donovan C *Physica C* **252** 87 (1995)
167. Miyake K, Schmitt-Rink S, Varma C M *Phys. Rev. B* **34** 6554 (1986)
168. Scalapino D J, Loh E (Jr), Hirsch J E *Phys. Rev. B* **34** 8190 (1986)
169. Гинзбург В Л *УФН* **167** 429 (1997)
170. Hadjiev V G et al. *Phys. Rev. B* **58** 1043 (1998)
171. Misochko O V et al. *Phys. Rev. B* **59** 11495 (1999)
172. Nagamatsu J et al. *Nature* **410** 63 (2001)

## Electronic Raman scattering in high-temperature superconductors

**O.V. Misochko**

*Institute of Solid State Physics, Russian Academy of Sciences,*

*142432 Chernogolovka, Moscow Region, Russian Federation*

*Tel. (7-095) 993-2755*

*Fax (7-096) 524-9701*

*E-mail: misochko@issp.ac.ru*

Experimental results on and theoretical fundamentals of electronic Raman scattering in high-temperature superconductors are discussed. The effect of temperature, impurity scattering, and resonance conditions on scattering spectra in the superconducting state are analyzed. The primary objective of the review is to establish how fundamental superconducting state characteristics such as the superconducting gap and the symmetry of pairing relate to the spectral features of inelastically scattered light.

PACS numbers: **74.25.-q**, **74.25.Gz**, **74.72.-h**

Bibliography — 172 references

*Received 23 May 2002*