

ОБЗОРЫ АКТУАЛЬНЫХ ПРОБЛЕМ

Фазовая диаграмма $\text{La}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_4$ как ключ к пониманию природы ВТСП

К.В. Мицен, О.М. Иваненко

В настоящем обзоре результаты различных исследований свойств высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП) проанализированы в рамках предложенной авторами модели, предполагающей, что механизмом, ответственным за многие аномальные свойства ВТСП, включая, собственно, высокотемпературную сверхпроводимость, является взаимодействие электронов с двухатомными отрицательными U -центрами. Формирование последних оказывается возможным благодаря локализации допированных зарядов в окрестности примесных ионов. Показано, что в рамках предложенной модели удастся объяснить основные свойства ВТСП и детали сверхпроводящей и магнитной фазовых диаграмм $\text{La}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_4$ ($M = \text{Ba}, \text{Sr}$).

PACS numbers: 74.20. - z, 74.62.Dh, 74.72. - h

Содержание

1. Введение (545).
 2. Особенности электронного спектра ВТСП (546).
 3. Допирование и формирование "активных" $-U$ -центров (547).
 4. Упорядочение допантов (549).
 5. Перколяция и фазовая диаграмма $T_c(x)$ для $\text{La}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_4$ (551).
 6. Генерация дополнительных дырочных носителей и механизм их релаксации (553).
 7. Флуктуационная сверхпроводимость и псевдощель (556).
 8. Несоразмерная модуляция зарядов и спинов в $\text{La}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_4$ (558).
8.1. Состояние вопроса и постановка задачи. 8.2. Параллельные страйпы. 8.3. Диагональные страйпы. 8.4. Динамические страйпы.
 9. Заключение (562).
- Список литературы (562).

1. Введение

За 17 лет, прошедших со времени открытия ВТСП [1], было предложено много различных и взаимоисключающих моделей [2], каждая из которых в той или иной степени объясняла природу основного состояния и аномальные свойства этих соединений. Однако отсутствие какого-либо решающего эксперимента не позволяло сделать выбор в пользу одной из них. К настоящему времени наиболее досконально исследованным

ВТСП-соединением является $\text{La}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_4$ ($M = \text{Ba}, \text{Sr}$), чья фазовая диаграмма проявляет множество хорошо воспроизводимых особенностей и подробно изучена во всем диапазоне допирования. Поэтому сравнение экспериментальной фазовой диаграммы $\text{La}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_4$ с фазовой диаграммой, полученной в рамках той или иной модели, может служить тем самым решающим аргументом при выборе механизма, ответственного за необычные свойства ВТСП. В настоящей работе мы хотим представить элементарную модель ВТСП [3], которая, тем не менее, хорошо описывает основные свойства этих соединений и, в частности, все характерные особенности фазовой диаграммы $\text{La}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_4$.

Основные положения предлагаемой модели следующие:

— допированные заряды в ВТСП локализованы в ближайшей окрестности примесного иона;

— в результате такого допирования на некоторых парах соседних катионов формируются отрицательные U -центры [4] ($-U$ -центры), т.е. парные состояния, на которых пара электронов имеет отрицательную корреляционную энергию;

— переход диэлектрик – металл в ВТСП при допировании проходит через диапазон концентраций, где возможны двухэлектронные переходы на $-U$ -центры в то время, как одноэлектронные переходы еще запрещены;

— взаимодействие электронов с $-U$ -центрами является именно тем механизмом, который ответствен за многие аномальные свойства ВТСП, включая, собственно, высокотемпературную сверхпроводимость, кинетику носителей, псевдощель и др.;

— этот механизм оказывается эффективным при наличии перколяции по $-U$ -центрам, чему способствует упорядочение ионов допирующей примеси (допанта) в $\text{La}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_4$;

К.В. Мицен, О.М. Иваненко. Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН
119991 Москва, Ленинский просп. 53, Российская Федерация
Тел. (095) 132-63-02. Факс (095) 938-22-51
E-mail: mitsen@sci.lebedev.ru

Статья поступила 18 декабря 2002 г.,
после доработки 9 января 2004 г.

— упорядочение допантов в определенные решетки приводит также к формированию несоразмерной спиновой текстуры, имитирующей страйповую модуляцию [5], с параметром несоизмеримости $\delta = x$ (x — концентрация допанта);

— вследствие локального характера допирования ВТСП является пространственно-неоднородной системой, в которой сверхпроводящие области сосуществуют либо с диэлектрическими (в недодопированных образцах), либо с областями нормального металла (в пере-допированных).

Мы покажем, что построенные в рамках данной модели "сверхпроводниковая" и магнитная фазовые диаграммы $\text{La}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_4$ находятся в отличном согласии с экспериментом. На наш взгляд, такое согласие расчетных и экспериментальных фазовых диаграмм можно рассматривать, как подтверждение справедливости предложенной модели ВТСП.

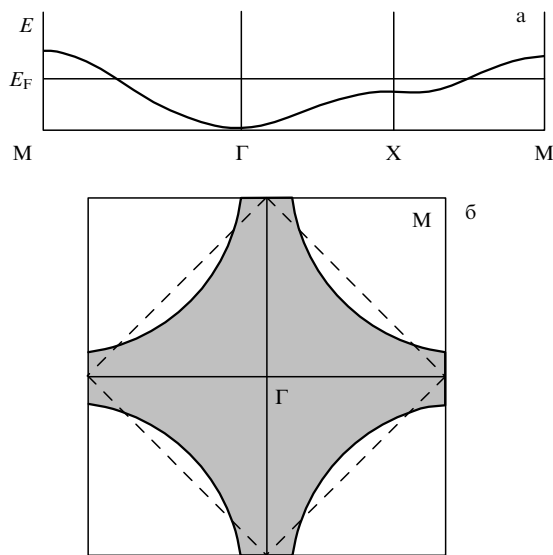


Рис. 1. (а) Электронный спектр CuO_2 -плоскости, ожидаемый из зонной теории; (б) соответствующая поверхность Ферми (заполненные состояния заштрихованы). Штриховыми линиями показана граница поверхности Ферми в модели сильной связи при учете взаимодействия ближайших соседей.

2. Особенности электронного спектра ВТСП

Известно, что высокотемпературная сверхпроводимость наблюдается в купратах и висмутатах. Далее мы для определенности будем в основном рассматривать купраты, хотя все, о чем будет говориться, применимо и для висмутатов ($\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$, $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$).

Согласно зонной теории, в недопированных купратных ВТСП верхняя антисвязывающая зона $\sigma_{x^2-y^2}^*$, сформированная из состояний $\text{Cu } 3d_{x^2-y^2}$ и $\text{O } 2p_{x,y}$, заполнена наполовину и, следовательно, вещество должно быть металлом, а его зонная структура и поверхность Ферми должны иметь вид, показанный на рис. 1 (заполненные состояния заштрихованы) [6, 7].

Известно, однако, что указанные соединения в недопированном состоянии являются диэлектриками. Это связывается с сильными электронными корреляциями на ионе Cu , препятствующими нахождению двух электронов на меди (конфигурация d^{10}). Электронный спектр

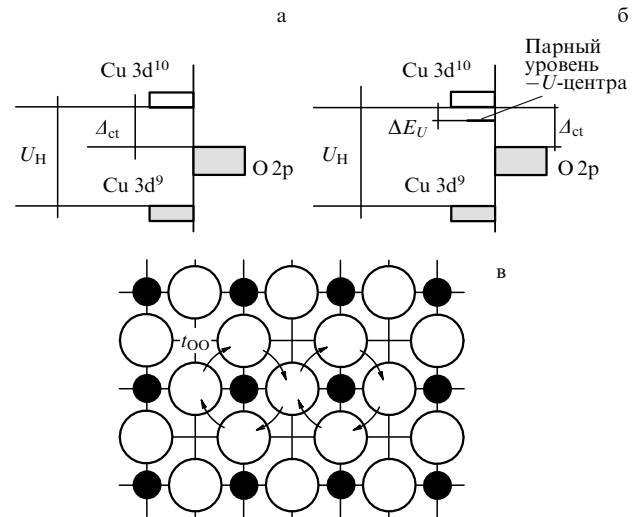


Рис. 2. (а) Электронный спектр диэлектрической фазы купратных ВТСП в окрестности E_F ; (б) тот же электронный спектр с учетом образования связанного состояния двух электронов на соседних катионах Cu и двух дырок на окружающих $p_{x,y}$ -орбиталях ионов кислорода; (в) формирование связывающей орбитали синглетной дырочной пары вокруг $-U$ -центра за счет перекрытия $p_{x,y}$ -орбиталей кислорода (t_{OO} — интеграл перекрытия).

диэлектрических фаз ВТСП соединений в окрестности уровня Ферми E_F может быть аппроксимирован моделью СТ-диэлектрика [8], т.е. диэлектрика с щелью Δ_{ct} , связанной с переносом заряда (charge transfer). В этой модели (рис. 2а) пустая верхняя хаббардовская зона, образованная незаполненными $\text{Cu } 3d^{10}$ -орбиталями ионов меди в CuO_2 -плоскости, отделена от заполненной нижней хаббардовской зоны на величину U_N — энергию отталкивания двух электронов на меди. Внутри щели расположена заполненная зона, сформированная кислородными $p_{x,y}$ -орбиталями. Поэтому существующая в спектре щель Δ_{ct} связана с переносом электрона с кислорода на соседний катион и составляет для всех ВТСП 1,5–2 эВ. То есть чтобы перенести электрон с кислорода на соседний ион меди, нужно затратить энергию Δ_{ct} .

Величина Δ_{ct} в рамках простой ионной модели определяется следующим соотношением [9]:

$$\Delta_{ct} \approx |\Delta E_M| + A_p - I_d.$$

Здесь I_d — 2-й ионизационный потенциал меди, A_p — электроотрицательность кислорода по отношению к образованию O^{2-} , $|\Delta E_M|$ — разница электростатической энергии Маделунга между двумя конфигурациями, в одной из которых данные ионы меди и кислорода находятся в состоянии Cu^{2+} и O^{2-} , а в другой — в состояниях Cu^+ и O^- . Учитывая, что $I_d \sim 20$ эВ, а $\Delta_{ct} \sim 1,5\text{--}2$ эВ, баланс между этими тремя величинами достаточно тонкий. Изменить его можно посредством гетеровалентного допирования, например, допируя La_2CuO_4 двухвалентным Ba (Sr) или Nd_2CuO_4 четырехвалентным Ce . При этом важно отметить, что добавление как электронов (на Cu -орбиталях), так и дырок (на O -орбиталях) будет приводить к одинаковому результату — уменьшению $|\Delta E_M|$ и, соответственно, понижению Δ_{ct} . При некоторой критической концентрации x_c щель Δ_{ct} обращается в нуль по всему кристаллу, и вещество становится обычным металлом.

Так в рамках ионной модели в общих чертах представляется переход СТ-диэлектрика в металлическое состояние при допировании. Однако, как мы считаем, в ВТСП-соединениях переход с ростом x от диэлектрика к металлу предварительно проходит через особую стадию, когда в некотором диапазоне концентраций $x_0 < x < x_c$ становятся возможными локальные двухэлектронные переходы с ионов кислорода на некоторые пары соседних Cu-катионов, в то время как одноэлектронные переходы еще запрещены.

Это возможно, когда энергетически выгоднее перенести сразу два электрона с кислорода на соседние Cu (Bi) катионы за счет образования связанного состояния (гайтлер-лондоновского типа [10]) из двух электронов и двух дырок, возникающих в ближайшей окрестности этой пары катионов. Мы как бы получаем внутрикристаллическую молекулу водорода, где роль ядер выполняют $3d^{10}$ -электроны на меди, а роль электронов — дырки на $O_{2p_{x,y}}$ -орбиталях, перекрытие между которыми (t_{OO}) обуславливает возможность перехода дырок от одного кислородного атома к другому. Аналогия с молекулой H_2 здесь вполне уместна, поскольку расстояние между катионами для всех ВТСП (и купратов, и висмутатов) порядка 3,7–4,0 Å и близко к величине $R_0\varepsilon_\infty$, где $R_0 \approx 0,8$ Å — расстояние между ядрами в молекуле H_2 , а ε_∞ — высокочастотная диэлектрическая проницаемость, и для всех ВТСП $\varepsilon_\infty \approx 4,5–5$ [11]. То есть фактически в ВТСП самой природой созданы условия для образования "внутрикристаллической" молекулы водорода. Понижение энергии здесь, как и в молекуле H_2 , возможно лишь для связывающей орбитали синглетной дырочной пары. Дополнительное понижение энергии ΔE_U за счет перехода двух электронов на соседние катионы в нашем случае может быть оценено из соотношения

$$\Delta E_U \sim \frac{\Delta E_{\text{H}_2}}{\varepsilon_\infty^2} \approx 0,23 \text{ эВ},$$

где $\Delta E_{\text{H}_2} = 4,75$ эВ — энергия связи в молекуле H_2 . Если обозначить через $E(2)$, $E(1)$ и $E(0)$ энергии основного состояния, соответственно, с двумя электронами на данной паре Cu-ионов, с одним электроном и незаполненной пары, то из вышесказанного следует, что $E(2) + E(0) < 2E(1)$. Таким образом, можно полагать, что пара соседних катионов меди в CuO_2 -плоскости представляет собой $-U$ -центр. То есть в энергетическом спектре СТ-диэлектрика в случае ВТСП появляется парный уровень, лежащий на ΔE_U ниже дна верхней хаббардовской $3d^{10}$ -подзоны (рис. 2б).

Если теперь уменьшать A_{ct} до тех пор, пока щель для двухчастичных переходов исчезнет, но сохранится щель для одночастичных переходов, то мы получим систему, в которой часть электронов кислородной валентной зоны будет эффективно взаимодействовать с парными состояниями, или $-U$ -центрами. В "активации" потенциальных $-U$ -центров, по нашему мнению, и состоит роль допирования.

3. Допирование и формирование "активных" $-U$ -центров

Обычно предполагается, что в допированных ВТСП, как и в обычных металлах, кулоновский потенциал иона допанта экранируется на расстоянии ~ 1 Å, вследствие чего распределение допированных зарядов в CuO_2 -плос-

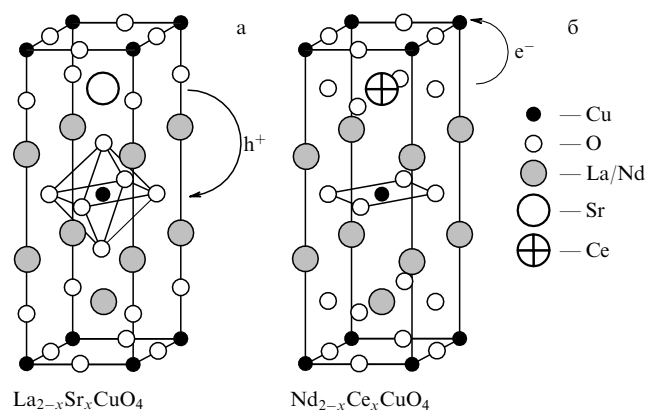


Рис. 3. (а) Замещение иона La на Sr (Ba) в La_2CuO_4 приводит к появлению в CuO_2 -плоскости дырки, локализованной на четырех ионах кислорода в пределах кислородного октаэдра, смежного с ионом допанта; (б) замещение иона Nd^{3+} на Ce^{4+} в Nd_2CuO_4 приводит к появлению на медных орбиталях электрона, локализованного в окрестности иона Ce.

кости однородно. Это позволяет рассматривать электронную структуру кристалла в целом как однородную. В то же время эксперимент демонстрирует обратную картину, а именно, что допированные заряды локализованы на масштабах порядка постоянной решетки. Этот вывод следует из результатов измерений тонкой структуры спектров рентгеновского поглощения (XAFS) [12] и ядерного магнитного резонанса [13] в $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$. Такая сильная локализация обусловлена, по-видимому, слабой экранировкой потенциала примеси в моттовском диэлектрике [14].

Мы будем исходить из предположения, что в интересующей нас области концентраций ($x < 0,2$ для $\text{Ln}214$) и при достаточно низких температурах допированные дырки (электроны) жестко локализованы в ближайшей окрестности примесного иона. Точнее, дырка локализована в CuO_2 -плоскости на четырех ионах кислорода, принадлежащих кислородному октаэдру, смежному с ионом допанта [12, 13], а электрон — на четырех ионах меди, ближайших к иону Ce [15] (рис. 3).

Рассмотрим теперь, как допирование локальных зарядов в СТ-диэлектрике приводит к формированию "активных" $-U$ -центров. Для этого рассмотрим некий фрагмент кристаллической структуры (рис. 4а, б), кото-

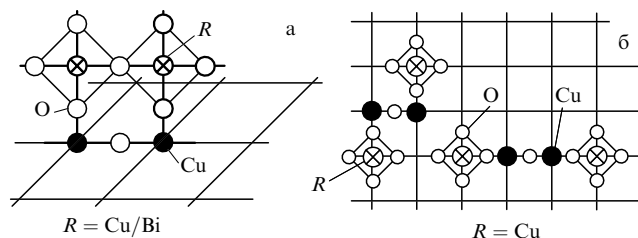


Рис. 4. Атомные кластеры $\text{Cu}_2\text{R}_2\text{O}_n$, общие для всех купратных ВТСП с дырочным допированием. (а) В YBCO (BSCCO) ионы Cu встроены в CuO_2 -плоскость, а R — это ионы Cu (Bi), которые находятся в цепочках CuO_3 (плоскостях BiO). (б) В $\text{La}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_4$ весь кластер встроен в плоскость CuO_2 , а R — это ионы Cu, находящиеся внутри кислородного октаэдра, смежного с ионом M. В $\text{La}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_4$ возможны два типа таких кластеров с расстоянием между R-ионами $3a$ или $a\sqrt{5}$.

рый является общим для всех купратов с дырочным допированием. Таким фрагментом является кластер $\text{Cu}_2\text{R}_2\text{O}_n$, где ионы Cu "встроены" в CuO_2 -плоскость, а ион $\text{R} = \text{Cu}$ в CuO_2 -плоскости для La_2CuO_4 , $\text{R} = \text{Cu}$ (в цепочках) для YBCO, $\text{R} = \text{Bi}$ для BSCCO. Наше утверждение состоит в том, что в таком кластере на паре ионов Cu в CuO_2 -плоскости формируются "активные" $-U$ -центры при условии, что в каждом из кислородных октаэдров, окружающих R-ионы, локализована допированная дырка (в YBCO и BSCCO допированные носители локализованы, соответственно, вокруг ионов Cu в CuO_2 -цепочках и Bi в BiO-плоскостях).

Проверим это утверждение для $\text{La}_{2-x}(\text{Ba}, \text{Sr})_x\text{CuO}_4$. Здесь возможны два типа кластеров $\text{Cu}_2\text{R}_2\text{O}_n$, удовлетворяющих нашему условию: с расстоянием между R-ионами (и допированными дырками) либо $3a$, либо $a\sqrt{5}$, где a — постоянная решетки в CuO_2 -плоскости. Таким же будет и расстояние между проекциями на CuO_2 -плоскость соответствующих ионов допанта.

Оценить понижение Δ_{ct} для ионов Cu за счет наличия одной дырки вокруг данного иона Cu (рис. 5а) можно, учитывая только взаимодействие между ближайшими соседями и считая, что эта дырка "распределена" по четырем ближайшим ионам кислорода. Тогда понижение энергии состояния $\text{Cu } 3d^{10}$ для ионов Cu (отмечены стрелками на рис. 5а)

$$\Delta E \approx \frac{1}{4} \frac{e^2}{r} \sim 1,8 \text{ эВ}$$

(здесь предполагается, что, находясь на ионе кислорода на расстоянии $r = a/2 \approx 2 \text{ \AA}$ от иона меди, дырка "видит" неэкранированный ион Cu; e — заряд электрона, a — постоянная решетки в CuO_2 -плоскости). То есть за счет дырочного допирования энергия этих состояний понижена на $\Delta E \approx 1,8 \text{ эВ}$ ниже дна верхней хаббардовской зоны, что на $\approx 0,1-0,2 \text{ эВ}$ меньше, чем щель $\Delta_{\text{ct}}^0 \approx 1,9-2,0 \text{ эВ}$ в недопированном La_2CuO_4 (рис. 5в).

Аналогично, в $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ допированный электрон, локализованный на медных орбиталях в окрестности иона Ce (рис. 5б), повышает энергию 2p-орбиталей соседних ионов кислорода (отмечены стрелками на

рис. 5б), тем самым понижая Δ_{ct} для перехода электрона с этих кислородных ионов на соседние ионы Cu (рис. 5г).

Таким образом, в обоих этих случаях ($l = 3a$ и $l = a\sqrt{5}$) наличие допированного носителя в окрестности каждого R-иона уменьшает Δ_{ct} для четырех соседних ионов Cu и создает условия для туннелирования на внутренние ионы Cu сразу двух $p_{x,y}$ -электронов с окружающих эту пару ионов кислорода и образования связанного состояния с понижением энергии на $\Delta E \approx 0,23 \text{ эВ}$ (без учета гибридизации). При этом возникающая синглетная дырочная пара будет локализована в окрестности $-U$ -центра.

Таким образом, на фрагментах с $l = 3a$ и $l = a\sqrt{5}$ формируются "активные" $-U$ -центры, и такие фрагменты, как мы считаем, являются зародышами ВТСП-фазы. Сразу отметим, что в промежуточном случае, когда допированные дырки (или проекции допантов) находятся на расстоянии $l = a\sqrt{8}$, не возникает пары ионов Cu таких, чтобы в окрестностях соседних с ними катионов Cu были бы локализованы допированные носители, и $-U$ -центр не образуется. Этот случай отвечает изолирующей фазе.

Если же допированные дырки расположены на расстоянии $2a$, то для внутреннего иона Cu щель Δ_{ct} обращается в нуль и для одноэлектронных переходов. Такой фрагмент является зародышем металлической (несверхпроводящей) фазы. При соответствующих концентрациях весь кристалл переходит в состояние нормального металла. Этому состоянию соответствует однозонный электронный спектр в окрестности E_F .

Таким образом, допированные носители в нашей модели являются локализованными, и их роль сводится к формированию "активных" $-U$ -центров.

Эти $-U$ -центры играют роль парных акцепторов, приводя к генерации дополнительных дырочных пар, также локализованных в окрестности $-U$ -центра. Проводимость в такой системе будет иметь место, если эти области локализации дырочных пар образуют в CuO_2 -плоскости перколяционный кластер, иными словами, при превышении порога классической перколяции по $-U$ -центрам.

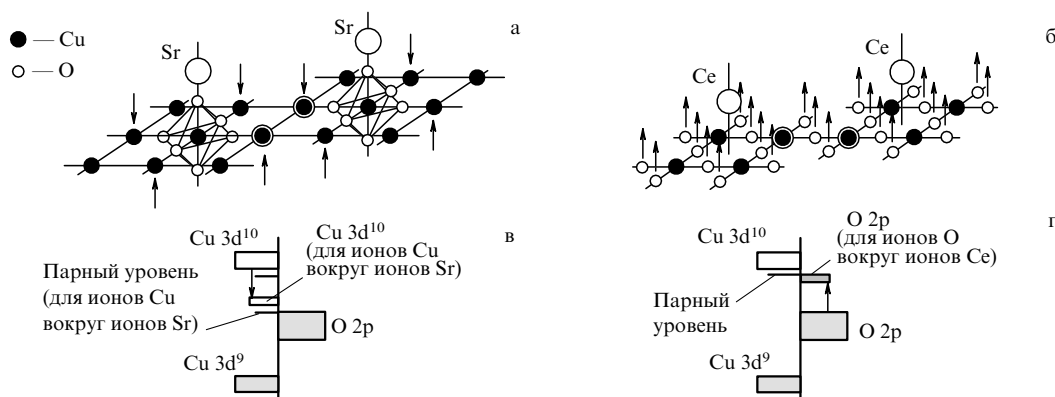


Рис. 5. (а) Формирование "активных" $-U$ -центров в $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$. Стрелки указывают на ионы Cu, для которых энергия состояния $\text{Cu } 3d^{10}$ понижена за счет допированной дырки, локализованной в пределах кислородного октаэдра. Если допированные дырки (или проекции допантов) находятся на расстоянии $3a$ или $a\sqrt{5}$, то создаются условия для формирования на паре соседних ионов меди (обозначены двойными кружками) активных $-U$ -центров. (б) То же для $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$. Стрелки указывают на ионы кислорода, для которых энергия рл-состояний повышается за счет допированного электрона, локализованного на четырех ионах Cu. (в, г) Модификация электронного спектра (рис. 1б) при допировании, сопровождающаяся образованием "активных" $-U$ -центров, соответственно, для $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ и $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$. Становятся возможны двухэлектронные переходы с кислородных ионов на пару соседних ионов Cu, в то время как одноэлектронные переходы запрещены.

Парная гибридизация кислородных $p_{x,y}$ -состояний перколяционного кластера с $-U$ -центрами образует гибридную зону, определяющую многие особенности поведения ВТСП. Электронное спаривание в этой зоне, ответственное за высокотемпературную сверхпроводимость, возникает за счет сильной перенормировки эффективного межэлектронного взаимодействия при учете процессов рассеяния с промежуточными виртуальными связанными состояниями $-U$ -центров. Подобный механизм был предложен впервые в [16] и затем неоднократно обсуждался в литературе применительно к различным системам, включая ВТСП [17–24].

4. Упорядочение допантов

Как отмечено выше, предложенный механизм взаимодействия электронов с парными состояниями будет эффективным при наличии перколяции по областям локализации дырочных пар. Это, в свою очередь, возможно лишь при образовании перколяционных кластеров из $-U$ -центров, представляющих собой ломаные линии с длиной звеньев $l = 3a$ или $l = a\sqrt{5}$. В общем случае при случайном распределении ионов допанта трудно ожидать образования таких протяженных кластеров. Однако, как мы хотим показать, в $\text{La}_{2-x}(\text{Ba}, \text{Sr})_x\text{CuO}_4$, из-за упорядочения ионов Ba (Sr), возникают условия для формирования перколяционных кластеров в широком интервале концентраций допанта.

Вследствие слабой экранировки примесного заряда ионы примеси испытывают взаимное кулоновское отталкивание. Кроме того, локализация допированных зарядов также предполагает необходимость учета их кулоновского отталкивания на малых расстояниях $\sim a$ (a — постоянная решетки в CuO_2 -плоскости). Это взаимодействие повышает потенциальную энергию соответствующих ионов примеси (Ba, Sr, Ce) и также отвечает их эффективному взаимному отталкиванию. На основании этого мы будем предполагать, что в Ln_{214} расстояние между ближайшими допированными зарядами (или, соответственно, проекциями допантов на CuO_2 -плоскость) $l \geq 2$ (в единицах a). Это соответствует экспериментально определяемому пределу растворимости примеси в исходной матрице ($x_{\text{lim}} \approx 0,25$ для Ba и Sr в $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ ¹ и $x_{\text{lim}} \approx 0,2$ для Ce в $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$). При $x > x_{\text{lim}}$ (т.е. при $l < 2$) происходит нарушение кислородной стехиометрии и/или фазовое расслоение на области с различными x [26–28].

Тот факт, что ионные радиусы Ba и Sr ($r_{\text{Ba}} \approx 1,47 \text{ \AA}$, $r_{\text{Sr}} \approx 1,31 \text{ \AA}$) намного превосходят радиус иона La ($r_{\text{La}} \approx 1,21 \text{ \AA}$) [29] предполагает, что ионы примеси создают вокруг себя поле деформаций, которое чувствуют другие ионы примеси. Это взаимодействие в общем случае является дальнедействующим, анизотропным и знакопеременным в зависимости от кристаллографического направления [30]. Следствием такого характера взаимодействия будет выраженная тенденция ионов (и их проекций на CuO_2 -плоскость) к образованию упорядоченных структур. Упорядочением ионов M в

$\text{La}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_4$ можно объяснить, в частности, более высокий предел (x_{lim}) растворимости Sr и Ba в La_2CuO_4 по сравнению с Ce в Nd_2CuO_4 , где распределение Ce носит случайный характер, так как $r_{\text{Nd}} > r_{\text{Ce}}$. Поскольку расстояние между допированными носителями $l \geq 2$, то первый предел ($x_{\text{lim}} \approx 0,25$) соответствует упорядоченному распределению допированных зарядов и плотной упаковке кругов радиуса 1 с коэффициентом заполнения 0,785, а второй ($x_{\text{lim}} \approx 0,20$) отвечает случайному распределению зарядов и упаковке кругов радиуса 1 с коэффициентом заполнения 0,637 [31].

Деформационное взаимодействие примесей, как известно [32], особенно велико, когда атомы примеси располагаются в междоузлиях решетки (примесь внедрения) и вызывают большие искажения решетки. В твердых растворах внедрения упорядоченное распределение примеси обнаруживается уже при очень малых концентрациях. Оценка энергии деформационного взаимодействия примесей [32] показывает, что их упорядочение при комнатной температуре и концентрациях порядка нескольких атомных процентов имеет место, если эта энергия имеет порядок 1 эВ.

Оценим теперь энергию V деформационного взаимодействия примесей замещения (Ba) в матрице La_2CuO_4 :

$$V \sim v\lambda u^2 \sim 1 \text{ эВ}.$$

Эта величина сравнима с энергией образования базисной решетки кристалла (здесь $v \sim 6 \times 10^{-23} \text{ см}^3$ — объем элементарной ячейки кристалла, $\lambda \sim 2 \times 10^{12} \text{ эрг см}^{-3}$ — характерный модуль упругости и $u \sim 0,1$ — концентрационный коэффициент линейного расширения), что способствует образованию упорядоченной структуры допантов начиная с малых значений концентрации. Концентрация, начиная с которой ионы Ba (Sr) будут распределены упорядоченно, зависит от способа и условий выращивания, а также от режима последующей термообработки кристалла. Тщательно выбирая и контролируя эти параметры, можно обеспечить упорядоченное распределение допанта по позициям La, начиная с относительно малых значений x . Мы будем считать, основываясь на результатах экспериментов, что тенденция к упорядочению допанта проявляется, начиная с $x > 1/32$.

Помимо деформационного взаимодействия примесей замещения, в антиферромагнитных (АФМ) фазах следует также учитывать и примесно-магнитное взаимодействие [33], обусловленное стремлением допантов обеспечить более выгодную, с точки зрения магнитного упорядочения, фазу. В ВТСП, где двумерные АФМ корреляции наблюдаются даже при $T > 1000 \text{ К}$, это взаимодействие должно играть заметную роль. Вклад различных механизмов взаимодействия допантов (деформационного и примесно-магнитного), очевидно, зависит от подвижности иона допанта. Для ионов Ba, обладающих большим радиусом в сравнении с ионами Sr и, следовательно, меньшей подвижностью, основной вклад будет давать деформационное взаимодействие. Для ионов Sr примесно-магнитное взаимодействие может давать вклад при достаточно низких концентрациях, когда деформационное взаимодействие мало.

Рассмотрим теперь, какие упорядоченные структуры допантов (а следовательно, и допированных зарядов в CuO_2 -плоскостях) формируются при различных концентрациях ионов допанта при учете только деформа-

¹ В случае $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ особыми технологическими приемами (термообработка в атмосфере кислорода при высоком давлении) удается вырастить достаточно однородные монокристаллы с $x = 0,3$ [25], что отвечает минимальному расстоянию между допированными дырками $l = \sqrt{2}$.

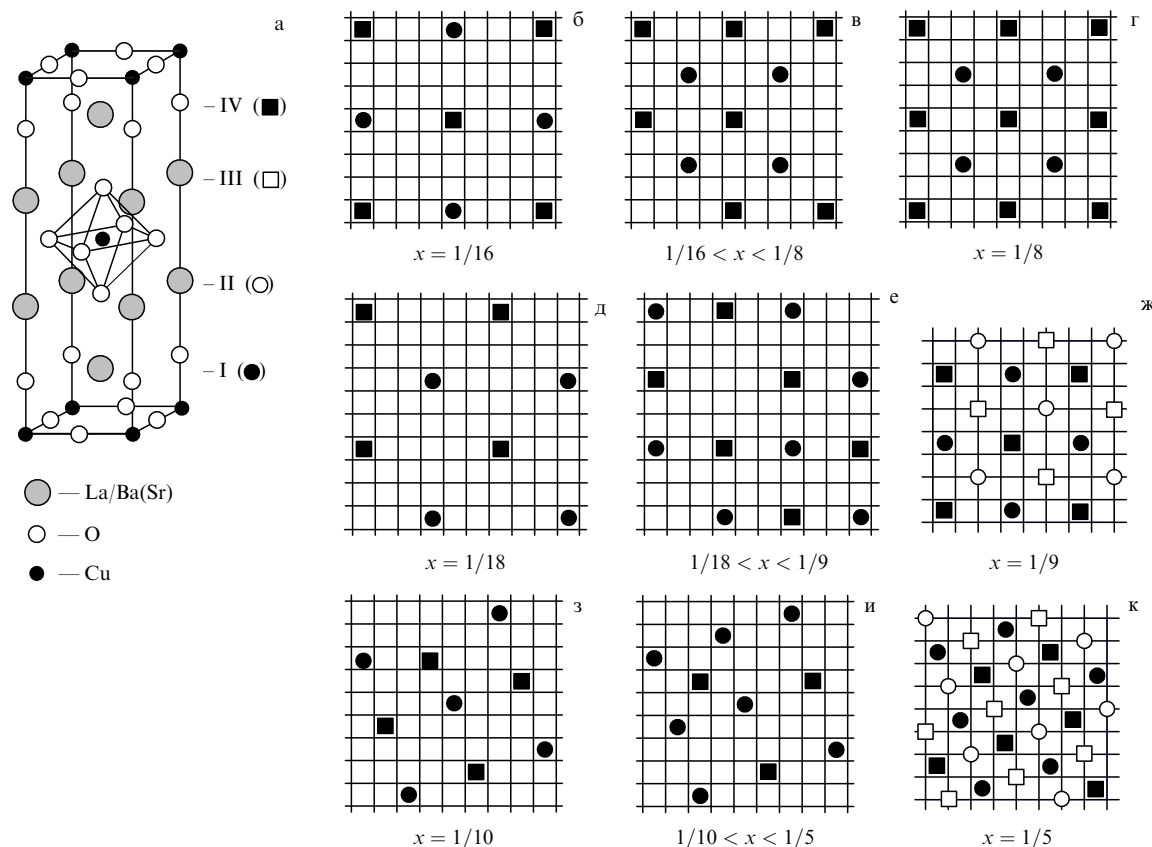


Рис. 6. Типы упорядочения допантов в различных доменах. (а) Элементарная ячейка La_2CuO_4 . Цифры и значки справа обозначают, соответственно, номер плоскости (см. текст) и ион допанта, принадлежащий данной плоскости; (б–к) заполнение позиций в решетках проекций допантов для доменов с различными l_{com} , соответствующее изменению доли занятых узлов от 0,5 до 1; (б–г) $l_{\text{com}} = \sqrt{8}$, (д–ж) $l_{\text{com}} = 3$; (з–к) $l_{\text{com}} = \sqrt{5}$; на рис. (ж, к) приведены проекции допантов от всех плоскостей I–IV.

ционного взаимодействия. На рисунке 6а показана элементарная ячейка La_2CuO_4 , включающая две формульные единицы. Ионы La/Ba(Sr) занимают позиции в двух парах неэквивалентных плоскостей LaO (I–IV и II–III на рис. 6а), разделенных слоями CuO_2 . При этом ионы La/Ba(Sr) заполняют узлы квадратных подрешеток, смещенных одна относительно другой на $a/\sqrt{2}$ в направлении диагонали ячейки (a — постоянная решетки).

Вначале рассмотрим распределение ионов Ва по позициям La в зеркально-симметричных плоскостях I и IV, т.е. в плоскостях, ответственных за появление допированных зарядов в центральной CuO_2 -плоскости (рис. 6а). Эти плоскости связаны через сеть кислородных октаэдров, которая может передавать деформацию на значительное расстояние.

Как известно, для зеркальных плоскостей примеси замещения с большим ионным радиусом занимают позиции в атомных сетках так, что в каждой из них занятые и вакантные узлы взаимно дополняют друг друга. Рассмотрим в качестве примера картину полного упорядочения при соизмеримой концентрации $x_{\text{com}} = 1/16$ (рис. 6б). Это соответствует образованию в каждой из плоскостей I и IV квадратных решеток с постоянной $L_{\text{com}} = \sqrt{32}$, причем узлы одной решетки находятся над (под) центрами квадратов, образованных узлами другой. В результате проекции допантов на CuO_2 -плоскость (а следовательно, и допированные заряды) образуют квадратную решетку с постоянной $l_{\text{com}} = L/\sqrt{2} = 4$.

С увеличением концентрации в интервале $1/16 < x < 1/8$ проекции допантов могут занимать позиции в центрах квадратов решетки с $l_{\text{com}} = 4$. То есть можно считать, что в интервале $1/16 < x \leq 1/8$ идет заполнение свободных узлов квадратной решетки с $l_{\text{com}} = \sqrt{8}$ (рис. 6б–г), причем доля занятых узлов изменяется при этом от 0,5 (полное упорядочение 4×4) до 1 (полное упорядочение $\sqrt{8} \times \sqrt{8}$). Это согласуется с результатами [34], где в спектрах ИК отражения $\text{La}_{1,93}\text{Sr}_{0,07}\text{CuO}_4$ наблюдались две различные голдстоуновские моды, возникающие из-за нарушения трансляционной симметрии и отвечающие образованию квадратных решеток зарядов с упорядочением по типу 4×4 и $\sqrt{8} \times \sqrt{8}$. В дальнейшем домен, в котором идет заполнение свободных узлов квадратной решетки с l_{com} мы будем характеризовать соответствующим значением l_{com} . Помимо доменов с $l_{\text{com}} = 4$ и $\sqrt{8}$ (рис. 6б–г) в интервале $1/16 \leq x \leq 1/4$ возможно образование полностью упорядоченных квадратных решеток с $l_{\text{com}} = \sqrt{13}$, $\sqrt{10}$, 3, $\sqrt{5}$, 2, соответствующих соизмеримым концентрациям $x_{\text{com}} = 1/13$, $1/10$, $1/9$, $1/5$ и $1/4$. Для произвольных значений x мы будем полагать, что возможно упорядочение с заполнением узлов различных решеток проекций с l_{com} , удовлетворяющим условию

$$\frac{1}{\sqrt{2}x} < l_{\text{com}} \leq \frac{1}{\sqrt{x}}.$$

Это предполагает при данном x сосуществование различных доменов в CuO_2 -плоскости, в каждом из

которых идет заполнение решетки с l_{com} , удовлетворяющим вышеприведенному условию. Так, например, при $x = 1/9$ возможно существование доменов, в которых заполняются узлы в квадратной решетке проекций с $l_{\text{com}} = \sqrt{8}$ (рис. 6в) и $\sqrt{5}$ (рис. 6е) и $l_{\text{com}} = 3$ (рис. 6ж, полное заполнение). С ростом x доля занятых узлов изменяется от 0,5 (при $x = 1/2l_{\text{com}}^2$) до 1 (при $x = 1/l_{\text{com}}^2$)... Существование доменов с данным l_{com} возможно при концентрации, удовлетворяющей условию

$$\frac{1}{2l_{\text{com}}^2} < x \leq \frac{1}{l_{\text{com}}^2}.$$

Размеры упорядоченных доменов зависят от концентрации (точнее, близости x к x_{com}) и достигают 200–600 Å в CuO_2 -плоскости [35]. В направлении оси c размер упорядоченного домена составляет, по-видимому, несколько постоянных решеток за счет существования для каждой LaO -плоскости двух зеркальных LaO -плоскостей, вследствие чего каждый тип упорядочения допированных зарядов повторяется в каждой второй CuO_2 -плоскости.

Естественно, что помимо доменов с упорядоченным распределением допантов существуют и области, где имеет место неупорядоченное их распределение. Относительно возможности реализации различных типов упорядочения (т.е. существования доменов с различными l_{com}) следует ожидать [30], что при малых x могут образовываться лишь домены, в которых допанты упорядочиваются в квадратную решетку со сторонами, параллельными сторонам или диагоналям CuO_2 -ячейки. Поэтому мы будем считать, что домены с $l_{\text{com}} = \sqrt{10}$ и $\sqrt{13}$ не образуются или, во всяком случае, их размер очень мал из-за возможности различных ориентаций в CuO_2 -плоскости. Вследствие этого мала будет и корреляционная длина, определяющая возможность наблюдения магнитной текстуры (см. раздел 8). Мы будем относить эти домены к разупорядоченной матрице.

Таким образом, кристалл $\text{La}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_4$ следует представлять, как совокупность взаимопроникающих доменов с различными l_{com} , определяемыми концентрацией, средние размеры которых зависят от типа допанта и технологии приготовления².

5. Перколяция и фазовая диаграмма $T_c(x)$ для $\text{La}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_4$

Определим теперь порог перколяции x_{p0} по узлам для квадратной решетки со стороной l_{com} , в которой изначально заполнена половина узлов, образующих квадратную подрешетку со стороной $\sqrt{2}l_{\text{com}}$. Один из путей решения этой задачи — использование метода Монте-Карло. Используя таблицу случайных чисел, мы определили порог перколяции x_{p0} для квадратной решетки 32×32 . С учетом того, что первоначально в решетке

Таблица 1. Интервалы существования и пороги перколяции по узлам для доменов с различными l_{com} (здесь x_0 и x_M — нижняя и верхняя границы диапазона концентраций, при которых возможно существование доменов с данным l_{com} ; $x_p = x_{p0}x_M$ — порог перколяции на решетке с периодом a , когда становится возможным существование перколяционных цепочек с $l = l_{\text{com}}$)

l_{com}	x_0	x_p	x_M	Примечание
4	0,031	0,043	0,062	Диэлектрик, диагональные страйпы
3	0,055	0,078	0,11	В области перколяции — ВТСП
$\sqrt{8}$	0,062	0,087	0,125	Диэлектрик, вертикальные страйпы
$\sqrt{5}$	0,10	0,14	0,20	В области перколяции — ВТСП
2	0,125	0,175	0,25	В области перколяции — нормальный металл

заполнена половина узлов, суммарная доля заполненных узлов, соответствующих порогу перколяции, составляет $x_{p0} = 0,70 \pm 0,01$. В таблице 1 приведены интервалы существования и пороги перколяции по узлам для доменов с различными l_{com} .

Рисунок 7 иллюстрирует перколяцию областей локализации синглетных дырочных пар вдоль перколяционных кластеров с $l_{\text{com}} = 3$ (рис. 7а), $l_{\text{com}} = \sqrt{5}$ (рис. 7б). Отметим, что, как видно из рис. 7а, в случае $l_{\text{com}} = 3$ движение носителей будет осуществляться в основном вдоль $\text{Cu}-\text{O}$ связей. Это согласуется с результатом [36], где на основании данных ИК и рамановской спектроскопии кристалла $\text{La}_{1,9}\text{Sr}_{0,1}\text{CuO}_4$ сделан вывод именно о таком характере движения.

На рисунке 8а приведены интервалы концентраций, соответствующие перколяции по узлам в доменах с $l_{\text{com}} = 3, \sqrt{8}, \sqrt{5}$ и 2. То есть интервалы, где, согласно вышесказанному, возможно существование перколяционных ломаных с длиной звеньев $l = \sqrt{5}$ и $l = 3$ (цепочек — U -центров) и ломаных с $l = 2$, соответствующих перколяционному кластеру фазы обычного металла. Здесь сплошными линиями показаны границы областей перколяционных ломаных с длиной звена l_{com} . Увеличение высоты каждого прямоугольника с ростом x качественно отражает возрастание числа звеньев S с уменьшением l_{com} . Штриховые линии ограничивают области концентраций, где еще возможно образование малых (неперколяционных) кластеров с $l_{\text{com}} = 3$ и $\sqrt{5}$. Как видно из рис. 8а, объемная сверхпроводимость (домены

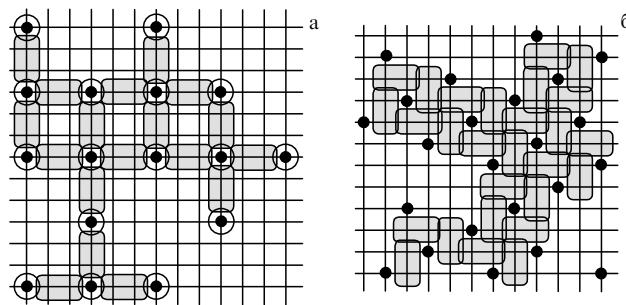


Рис. 7. Перколяционные кластеры областей локализации синглетных дырочных пар. (а) $l_{\text{com}} = 3$, (б) $l_{\text{com}} = \sqrt{5}$. Сплошные кружки — проекции ионов допанта на CuO_2 -плоскость; окружности — области локализации допированной дырки; заштрихованные прямоугольники — области локализации дырочных пар вокруг U -центров.

² Возможен и другой механизм упорядочения. Например, ионы допанта могут концентрироваться в цепочках вдоль оси c , чтобы минимизировать энергию упругой деформации в ab -плоскости. При этом возникающие и вытянутые вдоль c "цилиндры деформаций" упорядочиваются в квадратную решетку с периодом, зависящим от концентрации допанта. В этом случае порог перколяции по узлам решетки с периодом l_{com} $x_{p0} = 0,593$, а не $x_{p0} = 0,7$, как предполагалось выше. Соответственно, нижние границы диапазонов концентраций, при которых возможно существование перколяционных цепочек с $l = l_{\text{com}}$, понижаются в 1,18 раза [3].

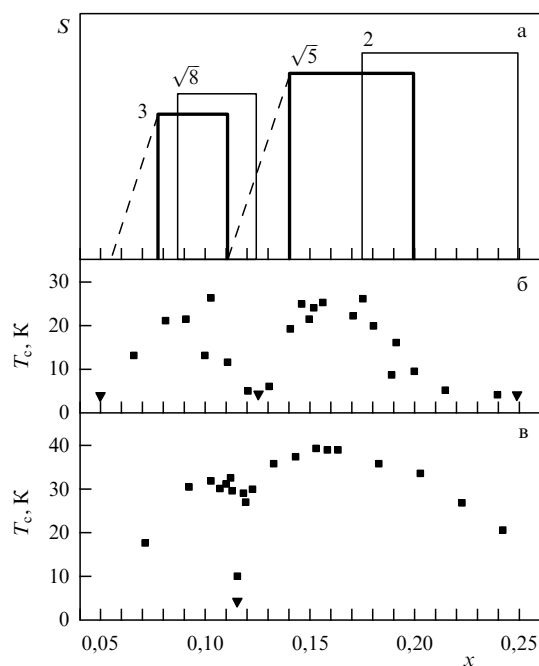


Рис. 8. (а) Интервалы концентраций, соответствующие перколяции по узлам в доменах с $l_{com} = 3, \sqrt{8}, \sqrt{5}$ и 2. Сплошными линиями показаны границы областей перколяционных ломаных с длиной звена l_{com} . Жирными линиями отмечены границы существования перколяционных кластеров $-U$ -центров (т.е. ломаных с $l_{com} = 3$ и $\sqrt{5}$). Штриховые линии ограничивают области концентраций, где еще возможно образование малых (неперколяционных) кластеров с $l_{com} = 3$ и $\sqrt{5}$. Увеличение высоты каждого прямоугольника с ростом x качественно отражает возрастание числа S звеньев ломаных в перколяционном кластере с уменьшением l_{com} ; (б, в) экспериментальные фазовые диаграммы $T_c(x)$ для $La_{2-x}M_xCuO_4$. Черными треугольниками на диаграммах показаны составы, для которых сверхпроводимость не наблюдалась до 4,2 К; (б) $La_{2-x}Ba_xCuO_4$ [37]; (в) $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ [38].

с перколяционными цепочками $-U$ -центров, соответствующие $l_{com} = 3$ и $l_{com} = \sqrt{5}$ существует в областях $0,077 < x < 0,11$ и $0,14 < x < 0,20$. В то же время следы сверхпроводимости, связанные с образованием коротких фрагментов ломаных с $l = 3$, могут наблюдаться уже начиная с $x > 0,55$. В области $0,175 < x < 0,20$ сосуществуют как сверхпроводящие домены (в которых существуют перколяционные кластеры с $l = \sqrt{5}$), так и домены нормального металла, причем с ростом x число нормальных доменов растет. Это соответствует переходу в состояние, когда сверхпроводимость осуществляется лишь за счет эффекта близости, с монотонным понижением T_c с ростом x .

Как следует из проведенного рассмотрения, при $x > 0,55$ становятся возможны двухэлектронные переходы на некоторые пары соседних ионов меди ($-U$ -центры). Переход электронов с кислородных ионов на эти $-U$ -центры будет приводить к образованию дополнительных дырочных носителей в некоторой окрестности $-U$ -центра и возникновению дырочной проводимости по перколяционному типу при концентрации допанта $x > x_p$ (рис. 8а). Эксперимент [39] наглядно подтверждает это. На рисунке 9 приведена зависимость концентрации дырочных носителей $n_{f.u.}$ (в расчете на формульную единицу) от x для $La_{2-x}Sr_xCuO_4$. Видно, что начиная с $x > 0,05$, где, согласно нашей модели, возникают $-U$ -

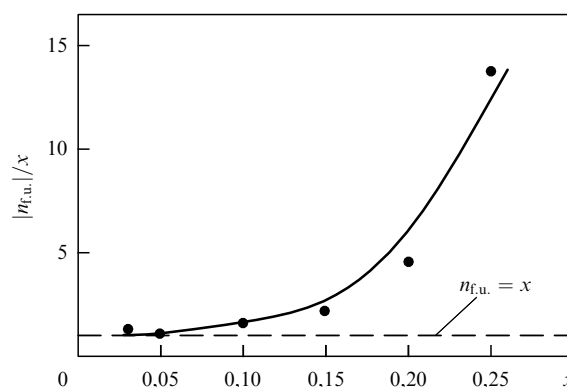


Рис. 9. Зависимость концентрации дырочных носителей $n_{f.u.}$ (в расчете на формульную единицу) от x для $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ (из работы [39]).

центры с $l = 3$, зависимость $n_{f.u.}(x)$ отклоняется от 1, что свидетельствует о появлении дополнительных носителей по отношению к допированным. Более резкий подъем $n_{f.u.}(x)$ имеет место, начиная с $x > 0,15$, где формируются $-U$ -центры с $l = \sqrt{5}$.

На рисунке 8б, в для сравнения приведены экспериментальные фазовые диаграммы $T_c(x)$ для $La_{2-x}Ba_xCuO_4$ [37] и $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ [38]. Совпадение интервалов сверхпроводимости на экспериментальных фазовых диаграммах с интервалами перколяции для $l_{com} = \sqrt{5}$ и 3 подтверждает вывод о том, что за сверхпроводимость в $La_{2-x}M_xCuO_4$ ответственны именно рассматриваемые фрагменты, включающие пары соседних ионов Cu в CuO_2 -плоскости, и является свидетельством в пользу предложенной модели ВТСП. Следует отметить, что "провал" в $T_c(x)$ при $0,11 < x < 0,14$, связанный с отсутствием перколяции вдоль цепочек $-U$ -центров, накладывается на узкую область существования (при $x \rightarrow 1/8$) полностью упорядоченной решетки допированных зарядов $\sqrt{8} \times \sqrt{8}$, которая отвечает диэлектрической фазе. Именно это, как будет показано в разделе 8, позволяет наблюдать в этой области статическую несоизмеримую магнитную текстуру [4]. Различия фазовых диаграмм $T_c(x)$ $La_{2-x}Ba_xCuO_4$ и $La_{2-x}Sr_xCuO_4$, выражающиеся, главным образом, в глубине и ширине "провала", обусловлены, на наш взгляд, меньшим деформационным взаимодействием и большей подвижностью ионов Sr по сравнению с ионами Ba. Следствием этого является менее выраженная тенденция ионов Sr к упорядочению, обусловленному деформационным взаимодействием.

Следует отметить, что в $Nd_{2-x}Ce_xCuO_4$, поскольку размеры ионов Nd и Ce находятся в обратном соотношении ($r_{Nd} > r_{Ce}$), упорядочение Ce практически отсутствует. С учетом того, что минимальное расстояние между допированными электронами $l \leq 2$, перколяция будет иметь место лишь при $x \geq 0,14$, причем из-за отсутствия упорядочения перколяционный кластер будет включать как области с $l = \sqrt{5}$ ($-U$ -центры), так и области с $l = 2$ (обычный металл). Это соответствует экспериментальной фазовой диаграмме $Nd_{2-x}Ce_xCuO_4$ [40].

Таким образом, можно сделать вывод, что все особенности, наблюдаемые на фазовых диаграммах $T_c(x)$ в $La_{2-x}M_xCuO_4$ и $Nd_{2-x}Ce_xCuO_4$, всего лишь

отражают геометрические соотношения в квадратной решетке и конкуренцию между упорядочением и беспорядком в распределении ионов допанта.

Как отмечалось выше, микроструктуру образца $\text{La}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_4$ следует представлять (при $x \leq 0,14$) как множество кластеров из $-U$ -центров различных размеров, погруженных в диэлектрическую матрицу, причем фазовый объем последней уменьшается с ростом x . При высоких концентрациях $x > 0,175$ и при соблюдении условия $l \geq 2$ возможны только домены с $l_{\text{com}} = \sqrt{5}$ и 2. Поэтому истинная двумерная перколяция возможна только при $x \geq 0,175$, а в области $x < 0,175$ возможна лишь трехмерная перколяция (включающая перенос вдоль оси c) в комбинации с квантовым тунелированием. Это соответствует результатам [41], где для $x < 0,17$ при $T \rightarrow 0$ наблюдается логарифмическая расходимость в сопротивлении при подавлении сверхпроводимости магнитным полем.

"Провал" в T_c в области $0,11 < x < 0,14$ в $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ часто связывают со структурным переходом из низкотемпературной орторомбической (LTO) в низкотемпературную тетрагональную (LTT) фазу, который, действительно, имеет место в этой области при $T = T_d > T_c$. Поскольку в нашей модели "провал" в T_c связан лишь с отсутствием в этой области перколяционных кластеров из $-U$ -центров и преимущественным наличием доменов с упорядочением $\sqrt{8} \times \sqrt{8}$, то и переход $\text{LTO} \rightarrow \text{LTT}$ желательно связать с "наведенной" тетрагонализацией, вызванной упорядочением допантов в плоскостях в квадратные решетки. Как было показано в [42, 43], из-за того, что величина фактора Дебая–Уоллера для Ba значительно больше, чем для Cu и O, взаимодействие ионов Ba, способствующее образованию LTT-фазы, может при низких температурах преобладать над межплоскостным взаимодействием, которое вызвано рассогласованием различных плоскостей и благоприятствует LTO-фазе. С другой стороны, как видно из рис. 6ж, данный механизм "наведенной" тетрагонализации должен был бы сильнее всего проявляться для полностью упорядоченного распределения допантов при $x = 1/9$, когда оказывается возможным уменьшить межплоскостное рассогласование между BaO-плоскостями за счет полного упорядочения допантов в неэквивалентных позициях (плоскости I и II, III и IV на рис. 6а). Поэтому переход $\text{LTO} \rightarrow \text{LTT}$ следует скорее ожидать при $x = 1/9$, чем при $x = 1/8$. В этом случае LTT-фаза соответствует не "провалу" в T_c , а наоборот, локальному максимуму. Интересно, что эксперимент [44–46], по-видимому, подтверждает этот вывод. Это может служить косвенным подтверждением нашего заключения, что "левый" максимум T_c на фазовой диаграмме $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ связан с доменами с $l_{\text{com}} = 3$. Отметим, что следующее значение концентрации, при котором оказывается возможным уменьшить межплоскостное рассогласование за счет полного упорядочения допантов, это $x = 1/5$ (рис. 6к). И именно $x = 1/5$ соответствует переходу из LTO в НТТ (высокотемпературную тетрагональную) фазу.

6. Генерация дополнительных дырочных носителей и механизм их релаксации

Как известно, недопированные ВТСП с наполовину заполненной зоной, являются диэлектриками, хотя

согласно простой зонной модели, не учитывающей корреляционные эффекты, они должны быть металлами. Рассмотрим качественно, как происходит переход из металлического в диэлектрическое состояние при включении межэлектронных корреляций.

Костер и Слэтер [47] рассмотрели изменение зонной структуры кристалла при внесении в него изолированного дефекта. Основным результат заключается в том, что в одномерном случае введение одного дефекта, характеризуемого локальным дополнительным потенциалом U относительно неискаженного периодического потенциала, приводит к отщеплению одного состояния от рассматриваемой зоны. Если $U < 0$, то отщепляется нижнее состояние, если $U > 0$, — верхнее. Отщепившееся состояние пространственно локализовано в окрестности дефекта. В пределах зоны при этом возникают лишь незначительные сдвиги состояний, а волновая функция в зоне остается делокализованной блоховской функцией.

Будем теперь последовательно "включать" межэлектронные корреляции на ионах меди. Увеличим сначала на величину U потенциал на каком-нибудь одном ионе Cu. При этом от наполовину заполненной зоны должно отщепиться одно верхнее состояние, соответствующее некоему значению k . Если включить корреляции на всех ионах Cu, то заполненные состояния (сформированные, в основном, кислородными орбиталями) окажутся отделенными от незаполненных (в основном, медных) щелью. В результате на некотором контуре вокруг точки M (π, π) возникнет щель Δ_{ct} , т.е. произойдет диэлектризация спектра (рис. 10).

Без учета сдвига состояний электронный спектр в окрестности E_F можно представить в виде двух зон: заполненной кислородной $2p_{x,y}$ -зоны, имеющей в импульсном пространстве форму, напоминающую вулканический конус, и незаполненной зоны (в форме "шляпки"), сформированной в основном из локализованных $\text{Cu } 3d^{10}$ -орбиталей. При учете сдвига состояний $2p_{x,y}$ -зона в диэлектрической фазе будет деформирована, но при этом проекция зонной картины на плоскость k_x, k_y (или, точнее, контур, на котором имеет место резкое уменьшение чисел заполнения $n(k)$) для изолятора будет до некоторой степени сохранять форму контура исходной Ферми поверхности проводника в

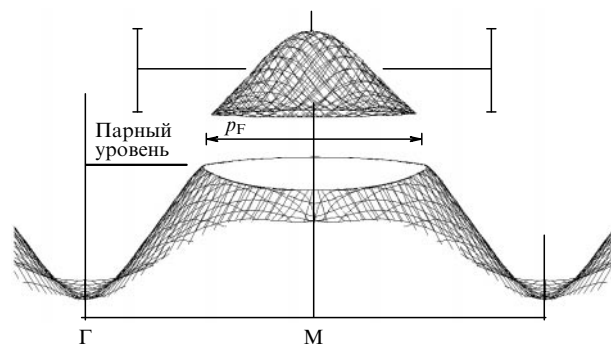


Рис. 10. Диэлектризация спектра CuO_2 -плоскости (без учета сдвига состояний) вследствие корреляций. Верхние незаполненные состояния локализованы в окрестности ионов Cu. Нижние заполненные состояния сформированы в основном кислородными $p_{x,y}$ -орбиталями. Диэлектрическая щель возникает на контуре поверхности Ферми, которая существовала бы в отсутствие корреляций.

отсутствие корреляций. Это следует из того факта, что граница области заполненных состояний в направлении точки $M(\pi, \pi)$ в исходной поверхности Ферми лежит ниже точки $(\pi/2, \pi/2)$. Это можно видеть из результатов расчета энергетических зон для CuO_2 -плоскости в рамках трехзонной модели Хаббарда [48], где учтено перекрытие p -орбиталей ближайших кислородных атомов. В результате максимальная ширина зоны будет иметь место в направлении $\mathbf{k}$ вдоль диагонали (π, π) , т.е. вдоль цепочки кислородных атомов из-за перекрытия кислородных $2p_x$ - и $2p_y$ -орбиталей (интеграл перекрытия t_{pp}), а минимальная ширина зоны порядка t_{pd}^2/U (t_{pd} — интеграл перекрытия $\text{Cu } 3d_{x^2-y^2}$ - и $\text{O } 2p_{x,y}$ -орбиталей) — в направлении $(0, \pi)$. Таким образом, диэлектрическая щель будет иметь d -волновой характер: с минимумом вдоль направления (π, π) и максимумом вдоль $(0, \pi)$ и $(\pi, 0)$. Описанная картина согласуется с наблюдением "остаточной" (remnant) поверхности Ферми [49].

При допировании $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ (при замещении La на Sr) возникающие допированные дырки локализованы (во всяком случае, при низких температурах) в окрестности примесного иона и занимают состояния внутри щели. В результате область заполненных электронных состояний уменьшается с ростом x , в то время как размер области дырочных состояний возрастает с x как $(1+x)$.

Образование перколяционного кластера из $-U$ -центров, парный уровень которых опускается ниже потолка кислородной зоны, открывает возможность для двухэлектронных переходов между кислородными и медными ионами и двухчастичной гибридизации этого парного уровня с зонными состояниями, обладающими наибольшей энергией. Это сопровождается восстановлением поверхности Ферми (или ее части) в смысле кривой постоянной энергии $E = E_F$ в плоскости k_x, k_y , на которой числа заполнения $n(E)$ с ростом E скачком (при $T = 0$) уменьшаются от 1 до 0. Однако в отличие от поверхности Ферми обычного металла, где при $T > 0$ появляются электроны в состояниях с энергией $E > E_F$, в данном случае при $T > 0$ возникают электронные пары занимают состояния с энергией $E \leq E_F$ (рис. 11). Соответственно, дырки при этом возникают вдоль контура "восстановленной" части контура Ферми.

В экспериментах по фотоэмиссии в этом случае должна наблюдаться большая ферми-поверхность дырочного типа. При этом в $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ в интервале $0,055 < x < 0,11$, вследствие одномерного характера сетки перколяционных кластеров из $-U$ -центров с $l = 3a$

(рис. 7а), возбуждения в направлении (π, π) будут подавлены, и ферми-поверхность будет иметь существенно одномерный характер. При $x > 0,10$, когда возникает перколяция по цепочкам $-U$ -центров с $l = a\sqrt{5}$, ферми-поверхность приобретает вид, характерный для двумерного случая (рис. 16).

С увеличением x при $x > 0,175$ образуются перколяционные кластеры из "металлических" областей, в которых расстояния между проекциями допантов меньше $a\sqrt{5}$. Для состояний, принадлежащих такому кластеру, щель в одноэлектронном спектре исчезает. В этом случае из-за замещения трехвалентного La на четырехвалентный Sr заполнение зоны $\delta < 1/2$ и, соответственно, проводимость будет n -типа.

Следует отметить, что при $0,055 < x < 0,11$ мы имеем состояние, в котором сосуществуют диэлектрические и сверхпроводящие (вдоль перколяционного кластера) области, а в случае $x > 0,17$ — пространственно неоднородное состояние, характеризующееся сосуществованием сверхпроводящих и нормальных областей.

Описанная последовательная трансформация электронной структуры $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ с ростом x хорошо согласуется с результатами фотоэмиссионных исследований [50].

Вследствие гибридизации парного уровня $-U$ -центра с зонными состояниями как зонные, так и локализованные парные состояния оказываются уширенными. С учетом двухчастичной гибридизации уширение парного уровня [22, 23] выражается как

$$\Gamma \approx 4\pi kT \left(\frac{V}{E_F} \right)^2 \quad (1)$$

(здесь $V \sim 1$ эВ — константа гибридизации, $E_F \sim 0,5$ эВ — энергия Ферми, T — температура). Отсюда уширение парного уровня $\Gamma \sim (10-50) kT$. Соответствующее уширение зонных состояний $\gamma \propto \Gamma \propto T$.

Химический потенциал дырочных пар (отсчитываемый от положения парного уровня) всегда отрицателен: $\mu_{pp} \approx -T/N$, где N — число дырочных пар на парном уровне. Так как $N \gg 1$, то можно считать, что $\mu_{pp} \approx 0$ и совпадает с положением парного уровня. Между зоной и парным уровнем устанавливается динамическое равновесие, т.е. $\mu_{pp} = \mu_p \approx 0$, где μ_p — химический потенциал дырок в "кислородной" зоне. Поэтому при расположении парного уровня у потолка $\text{O } 2p$ -зоны распределение дырок в ней будет невырожденным при всех температурах. Кроме того, функция распределения дырок из-за взаимодействия с парными состояниями будет отличаться от фермиевской. В отличие от последней она изменяется от 1/2 до 0 не в диапазоне $\sim kT$, а на интервале $\sim \Gamma \propto T$. В спектре фотоэмиссии, однако, нефермиевский характер функции распределения дырок не проявляется, поскольку все состояния с энергией ниже потолка кислородной зоны заняты электронами, находящимися либо в зоне, либо на парном уровне.

Заселенность η парных состояний, как и концентрация дырок n в кислородной зоне, определяется равенством скоростей переходов "зона — парный уровень" и обратно. Если N — концентрация $-U$ -центров, то $2N\eta = n$. Частота переходов "парный уровень — зона" равна $N\eta\Gamma \propto T\eta$. Скорость обратного процесса определяется частотой электрон-электронного рассеяния и пропорциональна $\Gamma^2(1-\eta) \propto T^2(1-\eta)$. Таким образом, получаем

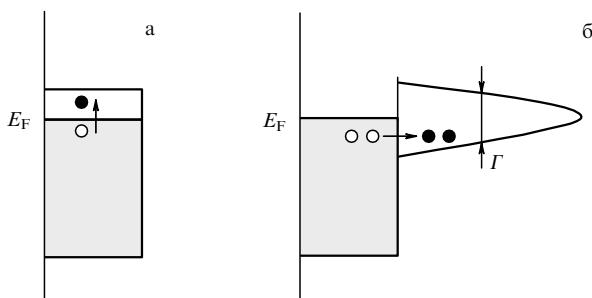


Рис. 11. (а) Зонная структура нормального металла; (б) зонная структура ВТСР. Дырки возникают в заполненной зоне за счет перехода электронных пар на парный уровень, ширина которого $\Gamma \propto T$.

выражение

$$\eta = \frac{T}{T_0 + T}, \quad (2)$$

где постоянная T_0 не зависит от температуры. Отсюда в области низких температур

$$n = \frac{2NT}{T_0 + T} \propto T$$

и выходит на константу (равную $2N$) при высоких T . Этот результат согласуется с данными холловских измерений [51, 52].

Теплоемкость C_v и магнитная восприимчивость χ в такой системе будут определяться концентрацией дырок в О2р-зоне, которая при низких температурах пропорциональна T . Для невырожденного (но фермиевского!) распределения $C_v(T) = 15kn/2$ и $\chi(T) = \mu_B^2 n/kT$, где n — концентрация носителей, μ_B — магнетон Бора [53]. В нашем случае нефермиевского распределения, когда дырки рождаются не в слое $\sim kT$, отсчитывая от потолка О2р-зоны, а в слое $\sim \Gamma(\propto T)$, числовые коэффициенты будут другие, но зависимость от n и T сохранится:

$$\begin{aligned} C_v(T) &= \frac{d}{dT} \left(\int_0^\infty \varepsilon D(\varepsilon) f(\varepsilon) d\varepsilon \right) = \\ &= \frac{d}{dT} \left(\langle \varepsilon \rangle \int_0^\infty D(\varepsilon) f(\varepsilon) d\varepsilon \right) = \frac{d}{dT} (\langle \varepsilon \rangle n) \propto T. \end{aligned} \quad (3)$$

Здесь $D(\varepsilon) = \text{const}$ — плотность состояний в кислородной зоне, $f(\varepsilon)$ — функция распределения дырок, которая изменяется от $1/2$ для $\varepsilon = \mu$ до 0 при $\varepsilon > \Gamma$, $\langle \varepsilon \rangle$ — средняя энергия дырок. Для низких температур $\langle \varepsilon \rangle \sim \Gamma \propto T$ и $n \propto T$. В результате $C_v(T) \propto T$, как и в случае вырожденного фермиевского распределения. Соответственно

$$\chi(T) = \mu_B^2 \int_0^\infty D(\varepsilon) \frac{df(\varepsilon)}{d\varepsilon} d\varepsilon = \frac{1}{2} \mu_B^2 D = \text{const}. \quad (4)$$

Отклонения в поведении $C_v(T)$ и $\chi(T)$ при низких температурах в недодопированных и передопированных образцах связаны с прохождением парного уровня (уровня химического потенциала) через потолок О2р-зоны при изменении допирования [54].

Представляет интерес также проследить изменение характера температурной зависимости скорости релаксации ядерного спина от допирования. Результаты многочисленных экспериментов показывают, что закон Корринги $1/T_1 T = \text{const}$ (где T_1 — время релаксации ядерного спина в нормальном состоянии) выполняется в случае недодопирования и оптимального допирования для ^{17}O и не выполняется для ^{63}Cu [55]. В то же время в передопированных образцах $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ этот закон выполняется и для ^{63}Cu [56]. Это означает, что в передопированных образцах, в отличие от недодопированных и оптимально допированных, состояния меди вносят существенный вклад в плотность электронных состояний на поверхности Ферми, что согласуется с предлагаемой картиной эволюции электронного спектра ВТСП при допировании.

Сверхпроводимость в системе обусловлена эффективным межэлектронным взаимодействием за счет процессов рассеяния с промежуточными виртуальными связанными состояниями $-U$ -центров. С другой сто-

роны, заселенность $-U$ -центров электронными парами (и, следовательно, дырочная концентрация) уменьшаются с понижением температуры. Сверхпроводимость при этом возникает при температуре, когда заселенность реальными электронами парных состояний становится достаточно низкой, чтобы обеспечить электронное спаривание за счет виртуальных переходов зонных электронов на парный уровень и обратно. Таким образом, хотя в нормальном состоянии при $T > 0$ носителями заряда являются дырки, сверхпроводимость, тем не менее, обусловлена электронными парами. Косвенным указанием на разные знаки носителей заряда, участвующих в нормальном и сверхпроводящем транспорте, может служить изменение знака константы Холла с плюса на минус при сверхпроводящем переходе [57], тогда как, согласно классической модели [58], движение вихрей должно генерировать холловское напряжение того же знака, что и в нормальном состоянии.

Таким образом, из-за взаимодействия электронов с $-U$ -центрами распределение дырочных носителей оказывается невырожденным в том смысле, что химический потенциал μ для дырок равен нулю при всех T , тогда как условием вырождения является требование $\mu > 0$. Поэтому для дырок все числа заполнения меньше 1. Учитывая невырожденный характер распределения (отсутствие паулиевской блокировки) и их высокую концентрацию ($10^{21} - 10^{22} \text{ см}^{-3}$), следует ожидать, что преобладающий вклад в процессы релаксации будет давать электрон-электронное рассеяние (в данном случае, рассеяние дырочных носителей друг на друге). Однако, поскольку взаимодействие двух дырок в системе с $-U$ -центрами отвечает эффективному притяжению, это не является обычным кулоновским рассеянием. В данном случае основной механизм электрон-электронного рассеяния аналогичен тому [59], который имеет место в металлах и сплавах с сильным электрон-фононным взаимодействием. В этих веществах для электронов, находящихся в слое $k\Theta_D$ (Θ_D — дебаевская температура) на поверхности Ферми, эффективное электрон-электронное взаимодействие, отвечающее притяжению и связанное с обменом виртуальными фононами, значительно превосходит экранированное кулоновское отталкивание. Поэтому основной канал электрон-электронного рассеяния в данном случае также обусловлен обменом виртуальными фононами. Вклад от этих процессов [59] становится существенным при $T < \Theta_D$. При этом амплитуда электрон-электронного рассеяния не зависит от энергии E рассеивающихся частиц при $E \ll k\Theta_D$ и резко падает при $E \sim k\Theta_D$. При $E > k\Theta_D$ вклад в амплитуду рассеяния дает только кулоновское взаимодействие. В экспериментах вклад электрон-электронного рассеяния в электросопротивление ρ ($\rho = AT^2$), превышающий электрон-фононный, наблюдался в Al [60] при $T < 4 \text{ К}$ и в сверхпроводниках со структурой A15 [61] при $T < 50 \text{ К}$. При этом амплитуда A более чем на порядок превышает значение, рассчитанное на основе предположения о кулоновском механизме рассеяния.

Итак, основной вклад в процессы релаксации дырочных носителей в ВТСП дает электрон-электронное рассеяние с образованием промежуточного связанного состояния на $-U$ -центре, что можно описать как обмен виртуальным бозоном с энергией Ω . Поскольку $\Omega \sim 0,2 \text{ эВ}$, то температурный интервал, где существует вклад от таких процессов, расширяется до $T \sim 10^3 \text{ К}$.

Температурная зависимость $\rho(T)$ в такой модели может быть получена из формулы Друде

$$\rho = m^* \frac{v}{ne^2}$$

(здесь m^* — эффективная масса дырок, v — частота рассеяния дырочных носителей). При $\Omega \gg E$ амплитуда рассеяния не будет зависеть от энергии частиц E . Поэтому частота рассеяния v будет определяться концентрацией дырок и статистическим множителем в сечении рассеяния, т.е. объемом фазового пространства, доступного для рассеивающихся частиц, который пропорционален величине $E_1 + E_2$ (здесь E_1 и E_2 — энергии рассеивающихся частиц, отсчитываемые от потолка зоны). Следовательно,

$$v \propto n(E_1 + E_2). \quad (5)$$

Для статической проводимости $E_1 \sim E_2 \sim \Gamma \propto T$, $v \propto nT \propto T^2$ и, таким образом, $\rho(T) \propto T$. Такая зависимость наблюдается в эксперименте для оптимально допированных образцов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$, $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ и др.

В передоприванных ВТСП — U -центры оказываются погруженными в матрицу обычного металла с вырожденным электронным распределением. Температурно-зависящая часть сопротивления в этом случае принимает вид

$$\rho(T) \propto \Gamma^2 \propto T^2. \quad (6)$$

Такая зависимость наблюдается в эксперименте для различных ВТСП в режиме "передопривания".

Преобладающий вклад электрон-электронного взаимодействия в процессы рассеяния будет также сказываться и на частотной и температурной зависимостях оптической проводимости σ_{opt} :

$$\sigma_{\text{opt}} = \frac{e^2 n}{m^*} \frac{v}{\omega^2 + v^2} \quad (7)$$

(здесь ω — частота излучения, v — частота "оптической" релаксации). Для электрон-электронного рассеяния (при концентрации $n \sim 10^{22} \text{ см}^{-3}$) частота соударений $v \geq 10^{15} \text{ с}^{-1}$. Поэтому для ИК диапазона $v \gg \omega$, и формула для оптической проводимости принимает еще более простой вид:

$$\sigma_{\text{opt}} = \frac{e^2 n}{m^* v}. \quad (8)$$

Для "оптической" релаксации $E_1 \sim \omega$, $E_2 \sim \Gamma \propto T$ и $v \propto n\omega$ при $\omega \gg \Gamma$ и $v \propto nT$ при $\omega \ll \Gamma$, откуда следует $\sigma_{\text{opt}} \propto \omega^{-1}$ (для $\omega \gg \Gamma$) и $\sigma_{\text{opt}} \propto T^{-1}$ (для $\omega \ll \Gamma$). Эти результаты полностью согласуются с данными различных экспериментов [62, 63].

7. Флуктуационная сверхпроводимость и псевдощель

Далее мы хотим показать, что предлагаемая здесь модель позволяет также объяснить результаты экспериментов по наблюдению псевдощели в ВТСП в областях недодопривания и оптимального допривания. В экспериментах открытие псевдощели проявляется в уменьше-

нии с понижением температуры скорости спин-решеточной релаксации [64], сдвига Найта [65] и коэффициента электронной теплоемкости γ [66], а также появлением характерных аномалий магнитотранспортных характеристик [67]. В фотоэмиссионных экспериментах псевдощель проявляется в смещении фермиевского края. Было установлено [68], что определенная таким образом псевдощель имеет симметрию сверхпроводящей щели, но закрывается при температуре $T^* > T_c$, причем T^* возрастает с уменьшением дырочной концентрации.

Ранее [3] мы предположили, что наблюдаемая псевдощель является не чем иным, как той же сверхпроводящей щелью, но возникающей при температуре $T > T_c$ в результате больших флуктуаций числа частиц из-за переходов электронов между парным уровнем — U -центров и кислородной зоной. Дело в том, что в отличие от обычного сверхпроводника с электрон-фононным взаимодействием, где сверхпроводящая щель закрывается за счет тепловых возбуждений над поверхностью Ферми, уменьшающих число состояний, куда могут рассеиваться электронные пары, в нашем случае механизмом, приводящим к подавлению щели, является заполнение электронами — U -центров. Поэтому флуктуационное уменьшение заселенности парного электронного уровня будет способствовать увеличению сверхпроводящего взаимодействия и может приводить к флуктуационному "включению" сверхпроводимости при $T^* > T > T_{c0}$ (здесь T_{c0} — равновесное значение T_c). Такие большие флуктуации возможны в недодоприванных и оптимально доприванных образцах, когда значительная часть — U -центров принадлежит конечным (неперколяционным) кластерам. С уменьшением допривания средний размер конечных кластеров уменьшается, и относительные флуктуации заселенности — U -центров в этих кластерах нарастают (т.е. T^* растет). С другой стороны, в "передоприванных" образцах, когда практически все ионы меди принадлежат бесконечному перколяционному кластеру, большие флуктуации становятся невозможными. Исходя из предлагаемой перколяционной модели, попытаемся теперь определить зависимость температуры открытия псевдощели T^* от уровня допривания δ в соединении $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$.

Как видно из рис. 4а в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$ — U -центр в какой-либо ячейке образуется при наличии в CuO_3 -цепочке трех заполненных кислородных позиций подряд. Концентрация таких ячеек при случайном распределении кислородных ионов в цепочках равна δ^3 . Перколяция наступает при превышении порога перколяции по узлам для квадратной решетки, который равен 0,593 [69]. Если предположить, что такие тройки распределены независимо (что, строго говоря, неверно), то $\delta_c^3 = 0,593$ и $\delta_c = 0,84$ в соответствии с фазовой диаграммой $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$ [70]. С учетом того, что на самом деле такие тройки кислородных ионов распределены не независимо, значение δ_c будет отличаться от 0,84, но незначительно.

При $\delta < \delta_c$ связанные — U -центры образуют кластеры различного размера. Внутри каждого конечного кластера числа заполнения — U -центров определяются формулой (2), где константа T_0 может быть приближенно определена из холловских измерений [51] и составляет от 400 до 800 К. Неточность в определении T_0 связана в данном случае [51] с ограниченностью температурного диапазона измерений.

Рассмотрим кластер, объединяющий S — U -центров. Число электронов на $-U$ -центрах в данном кластере при температуре T равно

$$N = \frac{2TS}{T + T_0}.$$

В результате флуктуаций число электронов на $-U$ -центрах в данном кластере может уменьшаться на

$$\sqrt{N} = \left(\frac{2TS}{T + T_0} \right)^{1/2}.$$

Условие для флуктуационного "включения" сверхпроводимости в данном кластере при температуре T^* можно записать как

$$N(T^*) - \sqrt{N(T^*)} = N_c,$$

где

$$N_c = \frac{2T_c S}{T_c + T_0}$$

— число электронов на $-U$ -центрах в точке сверхпроводящего перехода. Таким образом,

$$\frac{2T^* S}{T^* + T_0} - \left(\frac{2T^* S}{T^* + T_0} \right)^{1/2} = \frac{2T_c S}{T_c + T_0}. \quad (9)$$

Решая это уравнение, найдем T^* как функцию S . На рисунке 12 приведены зависимости $T^*(S)$ для двух значений $T_0 = 300$ и 800 К, из которых видно, что величина T^* очень слабо зависит от T_0 . Интервал значений S ограничен слева значением $S = 2$, что соответствует размеру кластера ≈ 10 Å, т.е. минимально возможной сверхпроводящей области порядка длины когерентности в CuO_2 -плоскости.

Для определения зависимости $T^*(\delta)$ нам нужно знать средний размер конечных кластеров S как функцию δ . Для этого воспользуемся результатами работы [71], где методом Монте-Карло изучена статистика конечных кластеров $S(p)$ в задаче о перколяции по узлам для частиц с "жестким кором" на треугольной решетке,

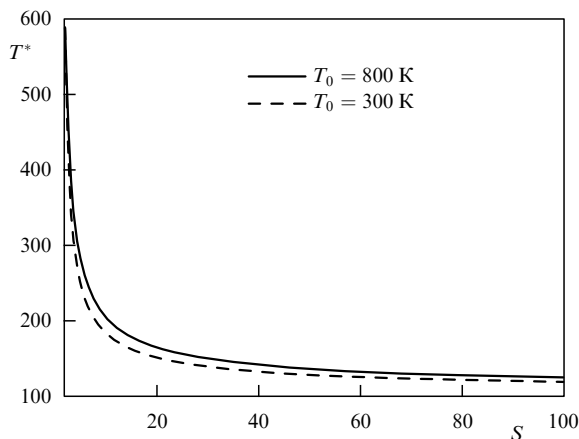


Рис. 12. Зависимости температуры открытия псевдощели T^* от размера кластера S для двух значений T_0 .

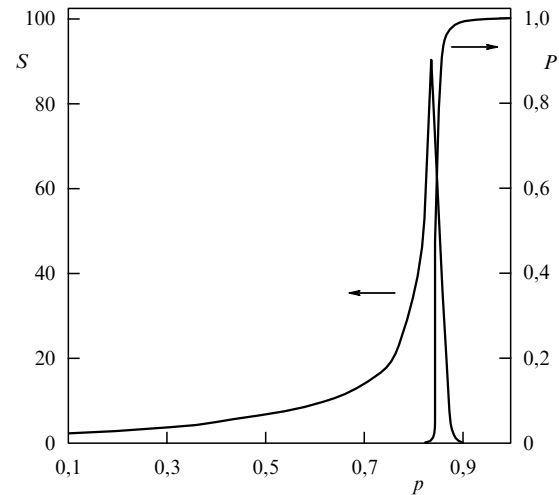


Рис. 13. Зависимости среднего размера конечных кластеров S и вероятности перколяции P от вероятности заселенности узла p в задаче о перколяции по узлам на треугольной решетке для частиц с "жестким кором".

имеющей то же значение порога перколяции $p_c = 0,85$, что и в нашей задаче. Здесь p — вероятность, что данный узел занят, а p_c — значение вероятности, соответствующей порогу перколяции. Учитывая скейлинговый характер поведения $S(p)$ в окрестности p_c [72] и близость значений порогов перколяции в обеих задачах, можно ожидать, что статистика конечных кластеров в них также будет приблизительно одинаковой. На рисунке 13 приведены зависимости среднего размера конечных кластеров S и вероятности перколяции P от вероятности заселенности узла p .

На участке $0,1 < p < 0,82$ кривая $S(p)$ может быть с хорошей точностью аппроксимирована зависимостью

$$S(p) \approx 0,9(0,95 - p)^{-2}. \quad (10)$$

Считая в нашей задаче распределение избытка кислорода по позициям в цепочках случайным, получаем, что вероятность заполнения этих позиций $p = \delta$. Подставляя теперь зависимость (10) в уравнение (9) получим зависимость $T^*(\delta)$ для $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$, показанную на рис. 14 сплошной линией. Отметим также, что полученная зависимость $T^*(\delta)$ очень слабо зависит не только от T_0 , что отмечалось выше, но и от конкретного вида $S(p)$. На рисунке приведены данные работы [73], в которой температура открытия псевдощели определялась по отклонению температурной зависимости сопротивления $R(T)$ от линейного поведения. Учитывая всю условность такого определения, согласие следует считать хорошим. Интересно также отметить, что минимальное значение концентрации, при котором еще наблюдалась псевдощель в данном эксперименте, $\delta = 6,3$ соответствует $S = 2$, т.е. минимально возможному сверхпроводящему кластеру.

Такая флуктуационная сверхпроводимость, возникающая в микроскопических областях в недодопированных и оптимально допированных образцах, является основной причиной и других аномалий: "веерообразного" уширения резистивного перехода [74, 75] и скачка теплоемкости [76] в магнитном поле, аномального

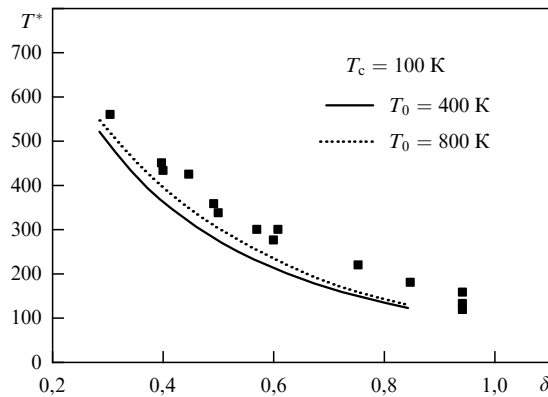


Рис. 14. Рассчитанная зависимость температуры открытия псевдощели T^* от кислородного содержания δ для $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$. Черные квадраты — данные работы [73], где T^* определялась по отклонению температурной зависимости сопротивления от линейной.

эффекта Нернста [77], диамагнитной активности выше T_c [78], появления псевдощели после облучения оптимально допированных образцов [79] и т.д.

8. Несоразмерная модуляция зарядов и спинов в $\text{La}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_4$

8.1. Состояние вопроса и постановка задачи

За последние годы большое число работ, посвященных исследованию дырочно-допированных купратных ВТСП, в той или иной форме использовали для анализа результатов концепцию "страйпов" [80–91], предполагающую существование несоразмерной модуляции спиновой АФМ структуры в виде антифазных доменов антиферромагнитно упорядоченных спинов, разделенных узкими протяженными полосками допированных дырок.

В экспериментах по магнитному рассеянию нейтронов такая модуляция, которая характеризуется волновым вектором $\mathbf{Q}$, должна наблюдаться в виде двух несоразмерных пиков, смещенных относительно АФМ волнового вектора $\mathbf{Q}_{\text{AFM}}(1/2, 1/2, 0)$ на величину $\varepsilon = 1/T$ в направлении вектора модуляции. Здесь T — период магнитной структуры в единицах постоянной решетки. Соответственно, для зарядовой модуляции период должен быть равен $T/2$, а связанная с этим несоразмерная модуляция зарядовой плотности — 2ε .

Результаты нейтронографических исследований магнитной текстуры $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ и $\text{La}_{1.6-x}\text{Nd}_{0.4}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ [92–97] можно суммировать в виде фазовой диаграммы (рис. 15а). Как видно из рис. 15а, несоразмерные пики упругого рассеяния, связанные со статической модуляцией (на рисунке заштрихованы), наблюдаются при концентрации $\text{Sr } x \leq 0,06$. В интервале $0,07 < x < 0,15$ наблюдаются несоразмерные пики в неупругом нейтронном рассеянии, свидетельствующие о наличии динамической модуляции спиновой текстуры. При $x < 0,07$ существуют "диагональные" страйпы с единственным вектором модуляции, направленным вдоль орторомбической оси b , в то время как при $x > 0,055$ модуляция имеет место в двух направлениях, параллельных тетрагональным осям ("параллельные" страйпы). В промежуточной области $0,055 < x < 0,07$ наблюдаются оба типа

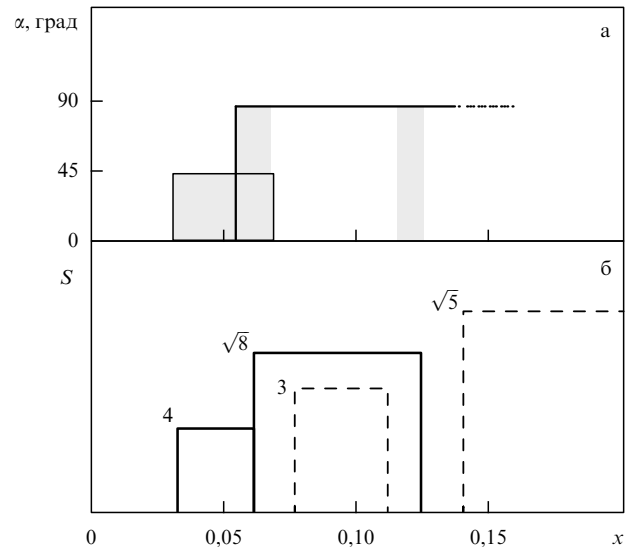


Рис. 15. (а) Экспериментальная магнитная фазовая диаграмма $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ [92–97]. Угол $\alpha = 45^\circ$ соответствует области концентраций, где наблюдаются диагональные страйпы, $\alpha = 90^\circ$ — области вертикальных страйпов. Заштрихованы области, соответствующие интервалам наблюдения стационарных страйпов. (б) Штриховые линии ограничивают области перколяции по $-U$ -центрам с $l = 3a$ и $l = a\sqrt{5}$ (динамические страйпы); жирные линии ограничивают области существования микродоменов $\sqrt{8} \times \sqrt{8}$ ($1/16 < x < 1/8$) и 4×4 ($1/32 < x < 1/16$). Числа при вершинах прямоугольников — значения l_{com} для данной области перколяции.

модуляции. Чтобы иметь возможность сравнивать спиновые структуры, возникающие в случаях как "диагональных", так и "параллельных" страйпов, и те и другие рассматривают в тетрагональных координатах. При этом параметр несоразмерности спиновой модуляции $\delta = \varepsilon$ для параллельных и $\delta = \varepsilon/\sqrt{2}$ для диагональных страйпов. В этом случае для $0,03 < x < 0,12$ экспериментально наблюдается удивительно простая связь между параметром несоразмерности и концентрацией: $\delta \approx x$.

Теоретически возникновение страйповой структуры, обусловленное конкуренцией между электронным фазовым расслоением и дальнедействующим кулоновским отталкиванием, было исследовано в работах [80–87]. Альтернативный механизм образования диэлектрической "страйповой" фазы в слабо допированном ВТСП вследствие нестинга поверхности Ферми был предложен в [88–91]. Обе теории, однако, испытывают определенные трудности при описании всей совокупности экспериментов. Главные из них:

- 1) переход от диагональных к параллельным страйпам (в LSCO) при $x \approx 0,06$;
- 2) соотношение $\delta \approx x$ для $0,04 < x < 0,12$ и $\delta = \text{const}$ при $x \geq 0,12$;
- 3) возникновение статических корреляций в LSCO в узкой области концентраций при $x \approx 0,12$ (так называемый пиннинг страйпов);
- 4) одномерный характер диагональных страйпов и двумерный — параллельных страйпов.

В попытке преодолеть трудности, возникающие при анализе результатов нейтронных экспериментов, Гудинг и др. [98, 99] предложили физическую модель спиновой стекла, в основе которой лежит предположение о хаотическом распределении локализованных допированных

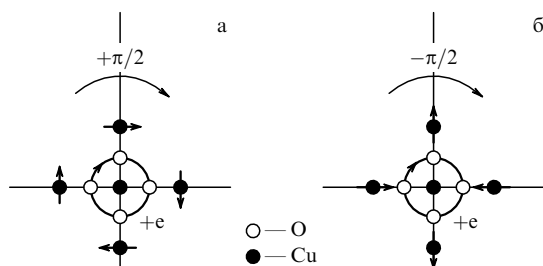


Рис. 16. Вращение направлений проекций спинов на CuO_2 -плоскость в окрестности скирмиона для топологических зарядов $Q = 1$ (а) и $Q = -1$ (б).

дырок. Согласно [99], в фазе спинового стекла допированные дырки локализованы в CuO_2 -плоскости. Такая, локализованная в некоторой области, дырка создает вокруг себя дальнедействующее поле спиновых искажений. Возникающие искажения АФМ фона можно описать как рождение топологического возбуждения — скирмиона [100, 101] с топологическим зарядом $Q = \pm 1$, отвечающего вращению ("твистированию") АФМ параметра порядка (рис. 16) в окрестности локализованной дырки.

Таким образом, допирование разрушает дальний АФМ порядок и приводит к образованию разориентированных, антиферромагнитно упорядоченных микродоменов, границы между которыми (доменные стенки) задаются локализованными допированными дырками, а направления АФМ упорядочения в соседних микродоменах повернуты друг относительно друга на некоторый угол (так называемое "спиновое твистирование"). Эта модель позволила дать объяснение различным особенностям спиновой текстуры $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$, наблюдаемым в фазе спинового стекла [102].

Далее мы собираемся дать альтернативное объяснение наблюдаемой спиновой и зарядовой модуляции, используя некоторые положения модели [98, 99] в сочетании с развитыми нами представлениями о механизме формирования $-U$ -центров, упорядочении допантов и перколяции. С этой целью мы сначала попытаемся угадать вид спиновой текстуры (отличный от классической "страйповой" картины) для некоторых строго упорядоченных распределений допированных дырок с $x = x_{\text{com}}$, приводящий к экспериментально наблюдаемой картине спиновой модуляции. Мы можем это делать, так как нет оснований ожидать, что при упорядоченном распределении страйповая модель неверна. И более того, из эксперимента [97] следует, что в интервале $0,07 < x < 0,12$ (область параллельных страйпов) корреляционная длина возрастает с 25 Å при $x \approx 0,07$ до 200 Å при $x \approx 0,12$. Естественно связать увеличение размеров корреляционной области с упорядочением отдельных АФМ доменов и предположить, что последнее связано, в свою очередь, с упорядочением допированных дырок и, соответственно, ионов допанта.

Далее мы рассмотрим, как угаданная нами текстура трансформируется при $x < x_{\text{com}}$ и отходе от строго упорядоченного распределения дырок. Затем мы покажем, что в некотором диапазоне концентраций $x_p < x < x_{\text{com}}$ сохраняются основные (экспериментально определяемые) соотношения, существующие в идеальной решетке дырок для $x = x_{\text{com}}$.

8.2. Параллельные страйпы

Рассмотрим случай полного упорядочения для $x_{\text{com}} = 1/8$. Мы будем предполагать, что каждая дырка циркулирует по кислородному квадрату, окружающему ион меди, и что вследствие взаимодействия дырочного тока и спинов четырех ближайших ионов меди последние поляризуются, а возникающие искажения АФМ фона можно описать как рождение скирмиона [100] с топологическим зарядом ± 1 (см. рис. 16).

На рисунке 17а показано возможное упорядочение проекций спинов Cu на CuO_2 -плоскость для полностью упорядоченного расположения локализованных дырок при $x = x_{\text{com}} = 1/8$, когда они образуют квадратную решетку $\sqrt{8} \times \sqrt{8}$. При этом CuO_2 -плоскость разбивается на отдельные четырехугольные антиферромагнитно упорядоченные микродомены, углы которых определяются локализованными допированными дырками. Проекция на CuO_2 -плоскость направлений спинов на ионах Cu, находящихся в узлах решетки, показаны стрелками. Возникающее в этом случае согласованное упорядочение характеризуется АФМ упорядочением самих микродоменов, а также упорядоченным чередованием скирмионов с зарядами $Q = \pm 1$. Такое упорядочение, как видно из рис. 16а, приводит к имитации магнитной страйповой текстуры. Период магнитной модуляции в данном случае равен суммарному размеру двух антифазных доменов в направлении вектора модуляции:

$$T = 2\sqrt{2}l_{\text{com}} = 8, \quad \delta = \frac{1}{8} = x \quad (11)$$

в соответствии с экспериментом. Такая картина согласуется с результатами работы [103], где методом вращения мюонного спина (μSR -релаксации) в $\text{La}_{1,88}\text{Sr}_{0,12}\text{CuO}_4$ обнаружено существование антиферромагнитно упорядоченных микродоменов размером 15–30 Å, в которых направления намагниченности скоррелированы на масштабах до 600 Å. Отметим, что, как видно из рис. 17а, зарядовых страйпов, в том виде, как это предсказывается теорией, в данном случае нет. Однако следует заметить, что в рассмотренном нами случае мы получили соразмерную модуляцию, которая не даст сателлитных пиков на дифрактограммах. Сателлитные рефлексы могут возникать лишь в случае несоразмерной модуляции. Кроме того, в эксперименте [92] наблюдается и зарядовая модуляция в виде несоразмерного

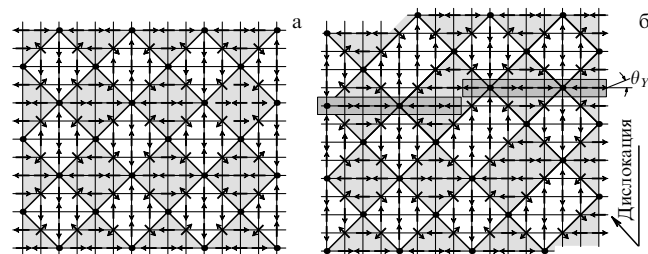


Рис. 17. (а) Проекция направлений спинов для $x = 1/8$ при упорядочении допированных дырок в решетку $\sqrt{8} \times \sqrt{8}$. Микродомены, формирующие горизонтальные страйпы, заштрихованы. (б) То же, что и на рис. (а), но для $x < 1/8$. Плоскость разбивается на домены, разделенные диагональными дислокациями. Возникающее на каждой дислокации смещение страйпов на одну ячейку приводит к эффективному "наклону" страйпов на угол θ_y .

расщепления решеточных пиков $(2 \pm 2\epsilon, 0, 0)$ и $(0, 2 \pm 2\epsilon, 0)$.

Чтобы понять, почему это происходит, перейдем от полностью упорядоченной решетки допированных дырок при $x = 1/8$ к их распределению при $x < 1/8$. Сначала рассмотрим экспериментальные данные, полученные в области существования статических параллельных страйпов при $x \approx 0,12$ [97, 104]. Это даст нам возможность провести детальное сравнение результатов эксперимента с нашей моделью.

В работе [104] на образце $\text{La}_{1,88}\text{Sr}_{0,12}\text{CuO}_4$ наблюдалась модуляция спиновой текстуры с параметром несоответствия $\delta = 0,118$. Это соответствует среднему периоду текстуры $T \approx 8,5$ (в единицах a), т.е. чередованию двух периодов $T_1 = 8$ и $T_2 = 9$. На рисунке 176 показана предлагаемая нами картина упорядоченного распределения допированных дырок (а следовательно, и проекций допантов) для средней концентрации $x = 0,118$, полученная "разрезанием" полностью упорядоченного распределения для $x = 0,125$ вдоль диагонали и смещением одной части относительно другой на вектор $\mathbf{q} = (1, 1)$. Такой сдвиг сохраняет когерентность упорядочения в доменах по обе стороны дислокации (с небольшим фазовым сдвигом) и увеличивает на единицу расстояние между соседними параллельными страйпами. Фактически мы вводим диагональную дислокацию шириной в одну ячейку. Такая структура (рис. 176) даст на дифрактограммах характерные рефлексы, отвечающие несоответствующей модуляции как спина (с параметром несоответствия δ), так и заряда (с параметром несоответствия 2δ). Из условия сохранения средней концентрации следует

$$T_d x_l = (T_d + 1) x_m. \quad (12)$$

Здесь T_d — средний период дислокаций в единицах a , x_l — локальная концентрация дырок внутри домена. Для соблюдения средней концентрации $x_m = 0,118$ и при локальной концентрации внутри домена $x_l = 0,125$ вводимые диагональные дислокации должны иметь средний период $T_d = T_1 + T_2 = 17$. Такие квазипериодические дислокации, приводящие к несоответствующей модуляции как кристаллической структуры, так и спиновой текстуры, обеспечивают возможность наблюдения несоответствующих рефлексов в дифракционных экспериментах.

Особенность возникающей картины упорядочения в том, что, как видно из рис. 176, параллельные страйпы смещаются на одну постоянную решетки, т.е. они как бы наклонены под углом $\theta_Y = 1/17 \approx 3,3^\circ$ к тетрагональным осям. Именно такие "наклонные" параллельные страйпы с углом наклона 3° наблюдались в работе [104].

В работе [97] исследована зависимость угла θ_Y от типа кристаллической структуры в соединении $\text{La}_{1,875}\text{Ba}_{0,125-y}\text{Sr}_y\text{CuO}_4$. Было показано, что частичная замена Ba на Sr приводит при $y = 0,06$ к переходу из LTT (low-temperature tetragonal) [105] в LTLO (low-temperature less-orthorhombic) фазу. При этом угол наклона страйпов плавно изменяется от $\theta_Y \approx 0$ при $y = 0,05$ (в LTT-фазе) до $\theta_Y \approx 2^\circ$ при $y = 0,09$ (в LTLO-фазе), причем $\delta \approx 0,120 \pm 0,01$ во всем интервале изменения содержания Sr.

Из условия $\delta \approx 0,120$ при всех y сразу следует, что средний период $T \approx 8,33$, период $T_d \approx 3T = 25$. При этом из соотношения (12) вытекает, что при средней концентрации допанта $x_m = 0,125$ локальная концентрация до-

панта внутри доменов $x_l = 0,130$. Это легко понять, если предположить, что малая часть ионов Sr ($6 - 10\%$) занимает такие позиции в соответствующих слоях (La/Ba-O), что их проекции на CuO_2 -плоскости приходятся на середины квадратов. То есть допированные дырки начинают заполнять решетку с $l_{\text{com}} = 2$. Иначе говоря, полностью упорядоченное состояние (когда при $x = 1/8$ допанты заполняют все позиции в решетке $\sqrt{8} \times \sqrt{8}$) в случае $\text{La}_{1,875}\text{Ba}_{0,125-y}\text{Sr}_y\text{CuO}_4$ в исследуемом диапазоне y не реализуется. Это с очевидностью следует из сравнения фазовых диаграмм $T_c(x)$ $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ и $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ (рис. 86, в). Глубокий провал в $T_c(x)$ при $x = 1/8$ в $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ в сравнении с небольшим "кинком" в $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ свидетельствует, что в первом случае имеет место гораздо более полное упорядочение допантов в решетку $\sqrt{8} \times \sqrt{8}$, чем во втором.

Если существует выделенное направление для дислокаций (одна из орторомбических осей), то для $\delta \approx 0,120$ угол наклона страйпов $\theta_Y = 1/25 \approx 2^\circ$, что соответствует максимальному значению θ_Y , наблюдаемому в [97] для $y = 0,085$ на границе LTLO- и LTO-фаз. С другой стороны в LTT-фазе оба направления эквивалентны, поэтому равно возможны дислокации в обоих направлениях, "наклоняющих" страйпы в противоположные стороны. В результате средний угол наклона $\theta_Y \approx 0$ в промежуточном случае $0,05 < y < 0,09$. Угол θ_Y будет определяться преобладанием дислокаций одного направления, а значит, θ_Y будет возрастать при увеличении x от 0,05 до 0,09.

Обсудим теперь температурную зависимость магнитного упорядочения и ее связь с зарядовым упорядочением. Известно [106], что возникновение дальнего магнитного порядка (магнитной страйповой структуры) наблюдается при температурах T_M ниже, чем температура зарядового упорядочения T_{ch} , которая, в свою очередь, совпадает с температурой перехода $\text{LTO} \rightarrow \text{LTT}(\text{LTLO})$ или ниже нее.

Как было показано в [107–109], структурные переходы LTT–LTO–HTT являются переходами типа порядок–беспорядок, при которых локальные "тильты" (углы наклона) кислородных октаэдров в микродоменах размером $\sim 10 \text{ \AA}$ не изменяются при этих переходах и отвечают LTT-фазе (поворот вокруг оси $\langle 110 \rangle$). При переходах локальные LTT-тильты лишь разупорядочиваются друг относительно друга. Поскольку спины связаны с решеткой посредством спин-орбитального взаимодействия и через зависимость сверхобменного взаимодействия от октаэдрического тилта [110, 111], то структурный беспорядок в LTO-фазе будет разрушать не только зарядовый, но и магнитный порядок. И наоборот, восстановление этого порядка с понижением температуры и переходе в LTT- или LTLO-фазу последовательно будет приводить к формированию сначала дальнего зарядового порядка (зарядовых страйпов), а затем и магнитного порядка (магнитных страйпов) [106].

Рассмотрим теперь случай произвольных x для $1/16 < x < 1/8$. Картина распределения в этом случае может быть получена из полностью упорядоченного распределения для $x = 1/8$ последовательным удалением некоторого числа узлов. Текстура, имитирующая параллельные страйпы, может возникать, если существует перколяционный кластер, связывающий микродомены $\sqrt{8} \times \sqrt{8}$ в единый антиферромагнитно упорядоченный кластер.

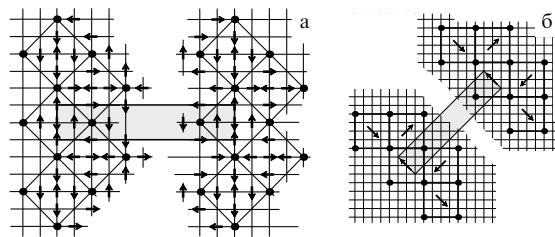


Рис. 18. Фрагменты магнитной страйповой текстуры. Период такой текстуры, определяемый как минимальное расстояние между серединами однофазных магнитных страйпов включает два заполненных узла в полосе шириной $l_{\text{com}}/\sqrt{2}$ (заштрихована). (а) Параллельные страйпы; стрелками показаны направления проекций спинов в каждом узле. (б) Диагональные страйпы; стрелками показаны направления АФМ упорядочения в микродомене.

Пусть в решетке существуют такие скоррелированные остаточные фрагменты параллельной страйповой текстуры, генетически связанные с микродоменами $\sqrt{8} \times \sqrt{8}$ (рис. 18а). На нейтронограмме при этом будут наблюдаться характерные рефлексы, определяемые средним периодом остаточной текстуры. В свою очередь, средний период этой текстуры T , определяемый как расстояние между серединами однофазных магнитных страйпов, включает два заполненных узла, как и в случае полного упорядочения. То есть в прямоугольнике площадью $2T$ (на рисунке заштрихован) должно находиться 2 узла. Откуда следует

$$2Tx = 2, \quad \delta = \frac{1}{T} = x. \quad (13)$$

Для выполнения этого соотношения достаточным условием является наличие перколяции по узлам в домене с $l_{\text{com}} = \sqrt{8}$, т.е. для $0,0875 < x < 0,125$. Но и при меньших x возможно существование достаточно больших скоррелированных кластеров из микродоменов $\sqrt{8} \times \sqrt{8}$. Исключение составляет интервал вблизи $x = 1/16$, где трудно ожидать существования скоррелированных на достаточном расстоянии микродоменов.

8.3. Диагональные страйпы

На рисунке 19 показано упорядоченное распределение проекций спинов Cu для $x = 1/16$, т.е. когда допированные заряды упорядочиваются в решетку 4×4 . Как и в случае упорядочения $\sqrt{8} \times \sqrt{8}$, плоскость разбивается на антиферромагнитно упорядоченные микродомены, вершины которых задаются локализованными допированными дырками. В результате формируется система взаимно-перпендикулярных диагональных антифазных доменов с периодом в направлении диагоналей $T = 8\sqrt{2}$. Следовательно, $\varepsilon = 1/8\sqrt{2}$, а $\delta = 1/16$ в соответствии с экспериментом.

С уменьшением x в интервале $1/32 < x < 1/16$ будут существовать скоррелированные остаточные фрагменты диагональной страйповой текстуры (рис. 17б), включающие микродомены 4×4 . Для больших доменов, из-за малого радиуса скирмионов $\lambda \approx a/2$, расположенных по их границе, упорядочивающего влияния скирмионов недостаточно для определения направления упорядочения в пространстве между страйпами. Если в случае параллельных страйпов направление спинового упорядочения в пространстве между страйпами могло с равной вероятностью быть как вертикальным, так и горизон-

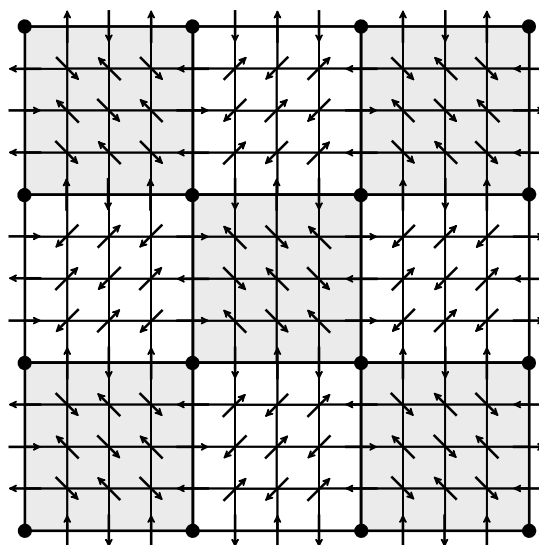


Рис. 19. Проекция спинов Cu при упорядочении допированных дырок в решетку 4×4 .

тальным, то в случае диагональной текстуры в орторомбическом кристалле существует выделенное направление вдоль оси легкого намагничивания **a**. Поэтому в таких фрагментах "выживает" только одно направление упорядочения — вдоль **a**, а вектор модуляции будет направлен вдоль другой орторомбической оси — **b**.

Повторяя те же рассуждения, что и для параллельных страйпов при $1/16 < x < 1/8$, получим, что между центрами однофазных микродоменов в направлении вектора модуляции (вдоль оси **b**) (точнее, в прямоугольнике площадью $2\sqrt{2}T$) имеются два заполненных узла. То есть $x = 1/\sqrt{2}T = \varepsilon/\sqrt{2} = \delta$, в соответствии с экспериментом.

Таким образом, соотношение $\delta = x$ является, некоторым образом, случайным и связано оно с тем, что в случае параллельных страйпов занятые узлы находятся на линиях, отстоящих друг от друга на $2a$, а в случае диагональных страйпов — на диагоналях, находящихся друг от друга на расстоянии $2\sqrt{2}$. Поэтому это соотношение выполняется лишь на интервале $1/32 < x < 1/8$, что согласуется с экспериментом.

8.4. Динамические страйпы

Последний вопрос, который мы обсудим в этом разделе, касается статических и динамических страйпов. На рисунке 15а приведена экспериментальная магнитная фазовая диаграмма $\text{La}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_4$ ($M = \text{Ba}, \text{Sr}$). На рисунке 15б показаны области концентраций, где возможно существование антиферромагнитно скоррелированных кластеров из микродоменов $\sqrt{8} \times \sqrt{8}$ для $1/16 < x < 1/8$ и 4×4 для $1/32 < x < 1/16$. Штриховыми линиями обозначены области существования перколяционных кластеров с $L = 3$ и $L = \sqrt{5}$. Такие цепочки допированных дырок в CuO_2 -плоскости могут граничить с кластером из АФМ микродоменов. Согласно вышеизложенному, в областях, отвечающих существованию перколяционных кластеров с $L = 3$ и $L = \sqrt{5}$, на парах соседних ионов Cu формируются $-U$ -центры, играющие роль парных акцепторов. В этих областях возникает проводимость вдоль соответствующих цепочек $-U$ -центров. Возникновение проводимости приводит к нарушению

статических спиновых корреляций за счет движения зарядов, разрушающих магнитный порядок вдоль своей траектории. В этом случае спиновые корреляции можно наблюдать лишь в неупругом нейтронном рассеянии как динамические несоразмерные магнитные флуктуации. Замечательно (рис. 156), что помимо области $x < 0,07$ существует узкий интервал концентраций $0,11 < x < 0,125$, где отсутствует перколяция по $-U$ -центрам, и именно здесь снова наблюдаются статические несоразмерные корреляции.

9. Заключение

В настоящем обзоре показано, что многие экспериментально наблюдаемые свойства ВТСП имеют естественное объяснение в рамках предложенной модели, в которой переход от диэлектрического к металлическому состоянию при допировании проходит через определенный диапазон концентраций, где становятся возможными переходы электронных пар с ионов кислорода на два соседних катиона Cu, в то время как одноэлектронные переходы еще запрещены. Именно этот диапазон концентраций соответствует области высокотемпературной сверхпроводимости, когда межэлектронное притяжение обусловлено рассеянием электронных пар на $-U$ -центрах. Допируемые заряды являются локализованными, и их роль сводится лишь к формированию $-U$ -центров. Переходы электронных пар из кислородной зоны на $-U$ -центры приводят к генерации дополнительных носителей, локализованных в окрестности $-U$ -центров. Проводимость в системе возникает в результате перколяции по $-U$ -центрам, точнее, по орбитальным синглетным дырочным парам, чему способствует упорядочение ионов допанта. Двухчастичная гибридизация парного уровня и состояний кислородной зоны приводит к возникновению у системы качественно новых свойств (невыврожденному распределению дырочных носителей, преобладающему вкладу электрон-электронного рассеяния в процессы энергетической релаксации), которые определяют необычное поведение ВТСП в нормальном состоянии. Показано, что упорядочение ионов допанта в определенные решетки приводит также к формированию несоразмерной спиновой текстуры, имитирующей страйповую модуляцию, с параметром несоразмерности $\delta = x$.

Исходя из предложенной модели дано детальное объяснение сверхпроводящей и магнитной фазовых диаграмм $\text{La}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_4$ и показано, что особенности фазовых диаграмм всего лишь отражают геометрические соотношения, существующие в квадратной решетке, и конкуренцию между различными типами упорядочения допанта. Хорошее совпадение рассчитанных фазовых диаграмм с экспериментальными может служить важным аргументом в пользу предлагаемой модели ВТСП.

Авторы благодарят за поддержку этой работы Минпромнауки РФ (Федеральная программа "Теоретические и экспериментальные исследования механизмов ВТСП").

Список литературы

1. Bednorz J G, Müller K A Z. *Phys. B* **64** 189 (1986)
2. Ginzburg V L, Maksimov E G *Physica C* **235–240** 193 (1994)
3. Мицен К В, Иваненко О М *ЖЭТФ* **118** 666 (2000)
4. Anderson P W *Phys. Rev. Lett.* **34** 953 (1975)
5. Tranquada J M et al. *Phys. Rev. B* **54** 7489 (1996)
6. Мазин И И и др. *Письма в ЖЭТФ* **46** 120 (1987)
7. Mattheiss L F *Phys. Rev. Lett.* **58** 1028 (1987)
8. Zaanen J, Sawatzky G A, Allen J W *Phys. Rev. Lett.* **55** 418 (1985)
9. Mazumbar S *Solid State Commun.* **69** 527 (1989)
10. Heitler W, London F Z. *Phys.* **44** 455 (1927)
11. Harshman D R, Mills A P (Jr.) *Phys. Rev. B* **45** 10684 (1992)
12. Polinger V, Haskel D, Stern E A. *cond-mat/9811425*
13. Hammel P C et al. *Phys. Rev. B* **57** R712 (1998)
14. Wang Z et al. *Phys. Rev. B* **65** 064509 (2002)
15. Hirsch J E *Physica C* **243** 319 (1995)
16. Šimánek E *Solid State Commun.* **32** 731 (1979)
17. Ting C S, Talwar D N, Ngai K L *Phys. Rev. Lett.* **45** 1213 (1980)
18. Schüttler H-B, Jarrell M, Scalapino D J *Phys. Rev. Lett.* **58** 1147 (1987)
19. Yu J et al. *Phys. Lett. A* **122** 203 (1987)
20. Волков Б А, Тугушев В В *Письма в ЖЭТФ* **46** 193 (1987); **49** 337 (1989)
21. Элиашберг Г М *Письма в ЖЭТФ* **46** (Приложение) 94 (1987)
22. Кулик И О *ФНТ* **13** 879 (1987)
23. Арсеев П И *ЖЭТФ* **101** 1246 (1992)
24. Ranninger J, Robin J M *Physica C* **253** 279 (1995)
25. Nakamae S et al. *Phys. Rev. B* **68** 100502(R) (2003)
26. Radaelli P G et al. *Phys. Rev. B* **49** 4163 (1994)
27. Yoshimura K et al. *J. Phys. Soc. Jpn.* **62** 1114 (1993)
28. Paulus E F et al. *Solid State Commun.* **73** 791 (1990)
29. Shannon R D *Acta Cryst. A* **32** 751 (1976)
30. Khomskii D I, Kugel K I *Europhys. Lett.* **55** 208 (2001)
31. Ziman J M *Models of Disorder. The Theoretical Physics of Homogeneously Disordered Systems* (Cambridge: Cambridge Univ. Press, 1979) [Перевод на русск. яз.: Займан Дж М *Модели беспорядка: Теоретическая физика однородно неупорядоченных систем* (М.: Мир, 1982)]
32. Хачатурян А Г *Теория фазовых превращений и структура твердых растворов* (М.: Наука, 1974)
33. Нараев Э Л *УФН* **165** 529 (1995)
34. Hor P H, Kim Y H *J. Phys.: Condens. Matter* **14** 10377 (2002); *cond-mat/0112250*
35. Koyama Y et al. *Phys. Rev. B* **51** 9045 (1995)
36. Venturini F et al. *Phys. Rev. B* **66** 060502(R) (2002)
37. Moodenbaugh A R et al. *Phys. Rev. B* **38** 4596 (1988)
38. Kumagai K et al. *J. Supercond.* **7** 63 (1994)
39. Plackowski T, Matusiak M *Phys. Rev. B* **60** 14872 (1999)
40. Takagi H, Uchida S, Tokura Y *Phys. Rev. Lett.* **62** 1197 (1989)
41. Ando Y et al. *Phys. Rev. B* **56** R8530 (1997)
42. Phillips J C, Rabe K M *Phys. Rev. B* **44** 2863 (1991)
43. Phillips J C *Phys. Rev. B* **47** 2944 (1993)
44. Axe J D et al. *Phys. Rev. Lett.* **62** 2751 (1989)
45. Zhou F et al., *cond-mat/0212282*
46. Abe Y et al. *Phys. Rev. B* **59** 14753 (1999)
47. Koster G F, Slater J C *Phys. Rev.* **95** 1167 (1954)
48. Markiewicz R S J. *Phys. Chem. Solids* **58** 1179 (1997)
49. Ronning F et al. *Science* **282** 2067 (1998)
50. Ino A et al. *Phys. Rev. B* **65** 094504 (2002)
51. Ong N P et al. *Physica C* **185–189** 34 (1991)
52. Kapitulnik A *Physica C* **153–155** 520 (1988)
53. Ансельм А И *Введение в теорию полупроводников* (М.: Физматлит, 1962)
54. Levin G A, Quader K F *Physica C* **258** 261 (1996)
55. Hammel P C et al. *Phys. Rev. Lett.* **63** 1992 (1989)
56. Imai T et al. *Physica C* **162–164** 169 (1989)
57. Rice J P et al. *Phys. Rev. B* **46** 11050 (1992)
58. Stephen M J, Bardeen J *Phys. Rev. Lett.* **14** 112 (1965)
59. MacDonald A H *Phys. Rev. Lett.* **44** 489 (1980)
60. Garland J C, Bowers R *Phys. Rev. Lett.* **21** 1007 (1968)
61. Gurvitch M et al. *Phys. Rev. Lett.* **41** 1616 (1978)
62. Tanner D B et al. *J. Supercond.* **8** 563 (1995)
63. Schlesinger Z et al. *Phys. Rev. B* **41** 11237 (1990)
64. Alloul H, Ohno T, Mendels P *Phys. Rev. Lett.* **63** 1700 (1989)
65. Yasuoka H, Imai T, Shimizu T, in *Strong Correlation and Superconductivity: Proc. of the IBM Japan Intern. Symp., Mt. Fuji, Japan, 21–25 May 1989* (Springer Ser. in Solid-State Sciences, Vol. 89, Eds

- H Fukuyama, S Maekawa, A P Malozemoff) (Berlin: Springer-Verlag, 1989) p. 254
66. Loram J W et al. *Physica C* **282–287** 1405 (1997)
 67. Wuyts B, Moshchalkov V V, Bruynseraede Y *Phys. Rev. B* **53** 9418 (1996)
 68. Harris J M et al. *Phys. Rev. B* **54** R15665 (1996)
 69. Ziff R M *Phys. Rev. Lett.* **69** 2670 (1992)
 70. Beyers R et al. *Nature* **340** 619 (1989)
 71. Hu C-K, Mak K-S *Phys. Rev. B* **39** 2948 (1989)
 72. Шкловский Б И, Эфрос А Л *Электронные свойства легированных полупроводников* (М.: Наука, 1979)
 73. Wuyts B, Moshchalkov V V, Bruynseraede Y *Phys. Rev. B* **53** 9418 (1996)
 74. Oh B et al. *Phys. Rev. B* **37** 7861 (1988)
 75. Suzuki M, Hikita M *Phys. Rev. B* **44** 249 (1991)
 76. Salamon M B et al. *Phys. Rev. B* **38** 885 (1988)
 77. Xu Z A et al. *Nature* **406** 486 (2000)
 78. Iguchi I, Yamaguchi T, Sugimoto A *Nature* **412** 420 (2001)
 79. Vobornik J et al. *Phys. Rev. B* **61** 11248 (2000)
 80. Zaanen J, Gunnarsson O *Phys. Rev. B* **40** 7391 (1989)
 81. Poilblanc D, Rice T M *Phys. Rev. B* **39** 9749 (1989)
 82. Kivelson S A, Emery V J, Lin H Q *Phys. Rev. B* **42** 6523 (1990)
 83. Schulz H J *Phys. Rev. Lett.* **64** 1445 (1990)
 84. Inui M, Littlewood P B *Phys. Rev. B* **44** 4415 (1991)
 85. An G, van Leeuwen J M J *Phys. Rev. B* **44** 9410 (1991)
 86. Emery V J, Kivelson S A *Physica C* **209** 597 (1993)
 87. Castellani C, Di Castro C, Grilli M *Phys. Rev. Lett.* **75** 4650 (1995)
 88. Si Q et al. *Phys. Rev. B* **47** 9055 (1993)
 89. Tanamoto T, Kohno H, Fukuyama H *J. Phys. Soc. Jpn.* **63** 2739 (1994)
 90. Markiewicz R S *Phys. Rev. B* **56** 9091 (1997)
 91. Belyavsky V I, Kopaev Yu V *Phys. Lett. A* **287** 152 (2001)
 92. Tranquada J M et al. *Phys. Rev. B* **54** 7489 (1996)
 93. Yamada K et al. *Phys. Rev. B* **57** 6165 (1998)
 94. Yamada K et al. *Physica C* **282–287** 85 (1997)
 95. Matsuda M et al. *Phys. Rev. B* **65** 134515 (2002)
 96. Fujita M et al. *Phys. Rev. B* **65** 64505 (2002)
 97. Fujita M et al. *Phys. Rev. B* **66** 184503 (2002)
 98. Gooding R J, Salem N M, Mailhot A *Phys. Rev. B* **49** 6067 (1994)
 99. Gooding R J et al. *Phys. Rev. B* **55** 6360 (1997)
 100. Белавин А А, Поляков А М *Письма в ЖЭТФ* **22** 503 (1975)
 101. Gooding R J *Phys. Rev. Lett.* **66** 2266 (1991)
 102. Keimer B et al. *Phys. Rev. B* **46** 14034 (1992)
 103. Savici A T et al. *Phys. Rev. B* **66** 14524 (2002)
 104. Kimura H et al. *Phys. Rev. B* **61** 14366 (2000)
 105. Koyama Y et al. *Phys. Rev. B* **51** 9045 (1995)
 106. Fujita M et al. *Phys. Rev. Lett.* **88** 167008 (2002)
 107. Billinge S J L, Kwei G H, Takagi H *Phys. Rev. Lett.* **72** 2282 (1994)
 108. Haskel D et al. *Phys. Rev. Lett.* **76** 439 (1996)
 109. Haskel D et al. *Phys. Rev. B* **61** 7055 (2000)
 110. Bonesteel N E, Rice T M, Zhang F C *Phys. Rev. Lett.* **68** 2684 (1992)
 111. Thio T et al. *Phys. Rev. B* **38** 905 (1988)

Phase diagram of $\text{La}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_4$ as a clue to HTSC

K.V. Mitsen, O.M. Ivanenko

*P.N. Lebedev Physics Institute, Russian Academy of Sciences
119991 Moscow, Leninskii prosp. 53, Russian Federation
Tel. (7-095) 132-63 02
Fax (7-095) 938-22 51
E-mail: mitsen@sci.lebedev.ru*

Results of HTSC studies are analyzed using the authors' model which assumes the interaction of electrons with two-site negative U centers (due to charged dopant localization near impurity ions) to be responsible for many anomalous properties — and indeed the very superconductivity — of HTSCs. It is shown that the basic properties of HTSCs and the details of superconducting and magnetic phase diagrams of $\text{La}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_4$ ($M = \text{Ba}, \text{Sr}$) can be explained within this model.

PACS numbers: **74.20. – z**, **74.62.Dh**, **74.72. – h**

Bibliography — 111 references

Received 18 December 2002, revised 9 January 2004