

КОНФЕРЕНЦИИ И СИМПОЗИУМЫ

Научная сессия Отделения физических наук Российской академии наук "Комнатная сверхпроводимость"

(4 октября 2007 г.)

PACS numbers: 01.10.Fv, 74.20. – z, 74.72. – h

DOI: 10.3367/UFNr.0178.200802e.0175

4 октября 2007 г. в конференц-зале Физического института им. П.Н. Лебедева РАН состоялась Научная сессия Отделения физических наук Российской академии наук "Комнатная сверхпроводимость". На сессии были заслушаны доклады:

1. **Максимов Е.Г.** (Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, Москва). *Комнатная сверхпроводимость — миф или реальность?*

2. **Божович И. (Božović I.)** (Brookhaven National Laboratory, США). *Эксперименты с атомарно гладкими тонкими пленками сверхпроводящих купратов: сильное электрон-фононное взаимодействие и другие сюрпризы.*

3. **Антипов Е.В., Абакумов А.М.** (Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва). *Структурный дизайн сверхпроводников на основе сложных оксидов меди.*

4. **Копаев Ю.В., Белявский В.И., Капаев В.В.** (Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, Москва). *С купратным багажом к комнатнотемпературной сверхпроводимости.*

Краткое содержание докладов публикуется ниже.

PACS numbers: 74.20. – z, 74.72. – h
DOI: 10.3367/UFNr.0178.200802f.0175

Комнатная сверхпроводимость — миф или реальность?

Е.Г. Максимов

Можно считать, что проблема высокотемпературной сверхпроводимости (ВТСП) появилась со времени опубликования пионерских работ В.Л. Гинзбурга [1] и В. Литтла [2] о возможности существования нефоновых механизмов сверхпроводимости за счет взаимодействия электронов с электронными же возбуждениями (экситонами). Энергия этих возбуждений гораздо больше энергии фононов, и соответственно возможно существование гораздо более высоких значений критической температуры сверхпроводящего перехода. Эти работы, несомненно, вызвали интерес у исследователей занимавшихся физикой сверхпроводимости, но нельзя

сказать, что они привели к серьезному буму в исследовании проблемы ВТСП. Более того, предложения Гинзбурга и Литтла вызвали у ряда известных ученых не только скептическое отношение, но и привели к публикациям, принадлежащим некоторым из них (см., например, работу [3]), в которых утверждалось, что в принципе невозможно достижение высоких значений T_c при любых механизмах сверхпроводимости. Это утверждение, в свою очередь, вытекало из неравенства для статической диэлектрической проницаемости $\epsilon(\mathbf{q}, 0) > 0$, которое в работе [3] рассматривалось как критерий устойчивости системы. Уже давно Киржницем [4] строго доказано, что условие $\epsilon(\mathbf{q}, 0) > 0$ не является критерием устойчивости системы относительно возникновения в ней волн зарядовой плотности. Соответствующим условием является неравенство $1/\epsilon(\mathbf{q}, 0) < 1$, из которого следует, что в устойчивой системе возможны значения $\epsilon(\mathbf{q}, 0) > 1$ или $\epsilon(\mathbf{q}, 0) < 0$. Тем не менее недавно была опубликована работа [5], в которой еще раз повторены ошибочные аргументы о возможной природе высокотемпературной сверхпроводимости, связанные с неравенством $\epsilon(\mathbf{q}, 0) > 0$. В докладе, представленном на сессии, этот вопрос обсуждался подробно, но здесь мы на нем останавливаться не будем, поскольку совсем недавно в *УФН* была опубликована наша соответствующая работа [6].

Вообще говоря, возникновение проблемы высокотемпературной сверхпроводимости можно было бы датировать даже не 1964-м годом, а 1946-м. В этом году была опубликована работа Р. Огга из Стэнфордского университета [7], в которой утверждалось, что ее автор наблюдал явление сверхпроводимости при температуре $T_c \approx -90^\circ\text{C}$. Трудно удержаться и не воспроизвести здесь заглавие этой работы: "Бозе-эйнштейновская конденсация захваченных электронных пар. Фазовое расслоение и сверхпроводимость в металл-аммиачных растворах". Если заменить последние слова в этом заглавии, например, выражениями "в сверхпроводящих купратах" или "в высокотемпературных сверхпроводниках", то оно ничем не выделялось бы из множества публикаций последних лет по проблеме ВТСП. Согласно существующей среди физического сообщества легенде, работы Огга не только не получили какой-либо поддержки со стороны

большинства коллег, но вызвали, скорее, полное неприятие. Степень этого неприятия была такова, что согласно той же легенде Огг покончил с собой. Как это более или менее понятно сейчас, Огг, по-видимому, наблюдал переход металл-аммиачного раствора при затвердевании не в сверхпроводящее состояние, а в металлическое с падением электросопротивления на несколько порядков. Важнее другое: в 1946 г., задолго до появления работы Бардина – Купера – Шриффера [8] и работ группы Шафрота [9] об образовании реальных электронных пар и их последующей бозе-конденсации, Огг предложил вполне правдоподобное объяснение возможности существования сверхпроводимости в металлических системах.

Реальный бум в проблеме высокотемпературной сверхпроводимости начался с публикации Беднорца и Мюллера [10] о наблюдении сверхпроводимости в соединениях $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ при температуре $T_c \approx 30$ К. Подробное обсуждение последствий этого бума для исследования проблемы ВТСП не входит в задачи данного сообщения. Оно содержится, например, в обзоре автора [11]. Здесь мы остановимся лишь на некоторых выводах, которые важны для обсуждения проблемы комнатной сверхпроводимости. Во-первых, это касается природы сверхпроводящего состояния в купратах. Как хорошо известно, в большинстве металлов переход в сверхпроводящее состояние хорошо объясняется в рамках модели Бардина – Купера – Шриффера (БКШ) [8]. Это означает, что электроны вблизи поверхности Ферми благодаря притяжению между ними связываются в куперовские пары, которые образуют нечто похожее на бозевскую конденсацию. После открытия сверхпроводящих купратов с температурой перехода, достигающей значения $T_c \approx 160$ К, был предложен ряд сценариев, в которых сверхпроводящее состояние возникает не вследствие образования куперовских пар, а за счет других механизмов различного типа. Мы здесь не будем их обсуждать, хотя бы по той причине, что сейчас уже стало совершенно ясно, что в основе сверхпроводимости в купратах находится то же самое явление возникновения куперовских пар. Наиболее наглядно это было продемонстрировано в опытах по фотоэмиссии с угловым разрешением [12]. В экспериментах [12] было доказано, что электронные возбуждения в сверхпроводящем состоянии этих систем представляют собой так называемые боголюбовские квазичастицы, т.е. когерентную смесь электронов и дырок, что собственно и следует из модели БКШ. Конечно, сверхпроводимость в ВТСП-купратах не описывается простой моделью БКШ, в которой имеются хорошо определенные электронные квазичастичные возбуждения, слабо взаимодействующие между собой. В сверхпроводящих купратах существует система сильно взаимодействующих электронов, у которых имеется затухание. Волновая функция электронных пар анизотропна, в отличие от волновой функции простой модели БКШ, в которой существует изотропное s -спаривание. Все эти различия должны приниматься во внимание при расчете или даже при оценках величины T_c , но они не принципиальны для целей нашего доклада.

Единственный вопрос, который крайне актуален и для проблемы сверхпроводимости в купратах, и при обсуждении возможности достижения комнатной сверхпроводимости, — это природа взаимодействия, приводящего к спариванию электронов в куперовские пары. Грубо говоря, существуют лишь две возможности. Во-

первых, это взаимодействия, хорошо известные с давних пор, а именно, электрон-фононное и электрон-экситонное. Другая возможность — это магнитные взаимодействия между электронами. Подобного рода взаимодействия приводят, например, к различным магнитоупорядоченным состояниям. Критические температуры магнитных переходов могут быть весьма высокими, во многих случаях они заведомо превышают как температуру сверхпроводящего перехода T_c в купратах, так и комнатную температуру. При обсуждении возможностей достижения высоких T_c для сверхпроводящего перехода за счет магнитных взаимодействий необходимо помнить о следующем. Критическая температура магнитного перехода T_M непосредственно зависит от константы межэлектронного обменного взаимодействия J как

$$T_M \approx J. \quad (1)$$

Однако температура сверхпроводящего перехода зависит не от J непосредственно, а от безразмерной константы $g = N(0)J$, где $N(0)$ — плотность состояний электронов на поверхности Ферми. Соответствующая зависимость имеет вид

$$T_c = \varepsilon_F \exp \left(- \frac{1}{N(0)J} \right), \quad (2)$$

здесь ε_F — энергия Ферми.

В модели Хаббарда, часто используемой для описания систем с сильными обменно-корреляционными эффектами, обменная константа может быть представлена в виде

$$J = t \frac{t}{U}, \quad (3)$$

где t — интеграл перекрытия, U — кулоновское отталкивание на одном узле. По оценкам, проведенным для соединения La_2CuO_4 , которое является диэлектриком и антиферромагнетиком в недопированном состоянии, обменная константа в нем составляет величину $J \approx 0,1$ эВ ≈ 1000 К. Неудивительно, что при этом температура антиферромагнитного перехода в нем относительно высока: $T_M \approx 230$ К. Безразмерная константа связи g может быть записана в этой модели как

$$g = N(0) t \frac{t}{U} \approx \frac{t}{ZU}, \quad (4)$$

где Z — число ближайших соседей. В этом случае g имеет величину порядка 0,1 и при любой разумной величине предэкспоненты в формуле (2) ($\varepsilon_F \sim t$) результирующее значение T_c будет существенно ниже 100 К и тем более комнатных температур. Поэтому далее мы ограничимся обсуждением возможностей получения комнатной сверхпроводимости в рамках стандартного электрон-фононного взаимодействия (ЭФВ) и модели БКШ. Как написал когда-то К.А. Кикоин:

*Покуда есть на свете
Хотя б один фонон,
Пока к единой сети
Компьютер подключен,*

*Покуда сердце бьется,
Пока горит душа —
Россия обойдется
Моделью БКШ!*

Максимальное на сегодня значение T_c , существующее в системе с точно установленным электрон-фононным

механизмом сверхпроводимости, наблюдается в соединении MgB_2 и составляет ≈ 40 К. Спрашивается, можно ли увеличить это значение T_c , оставаясь целиком в рамках электрон-фононного механизма? Современная теория твердого тела в состоянии дать ответ на этот вопрос, используя строгий количественный анализ эффектов электрон-фононного взаимодействия в металлах. Для этой цели может быть применен метод функционала электронной плотности, позволяющий вычислить электронные и фононные спектры металла и матричные элементы электрон-фононного взаимодействия. Детали соответствующих расчетов описаны, например, в наших обзорах, опубликованных в УФН [13, 14].

Критическая температура сверхпроводящего перехода в системах с электрон-фононным взаимодействием может быть записана в виде

$$T_c = \frac{\omega_{\text{ln}}}{1,4} \exp \left(\frac{1 + \lambda}{\lambda - \mu^*} \right). \quad (5)$$

Здесь μ^* — кулоновский псевдопотенциал, описывающий вклад в сверхпроводимость кулоновского взаимодействия. В большинстве стандартных металлов этот вклад весьма мал, $\mu^* \approx 0,1$, и при рассмотрении вопроса высокотемпературной сверхпроводимости, обусловленной ЭФВ, им можно пренебречь. Константа электрон-фононной связи λ и предэкспонента ω_{ln} выражаются с помощью функции Элиашберга $\alpha^2(\omega) F(\omega)$:

$$\lambda = 2 \int_0^\infty \frac{\alpha^2(\omega) F(\omega)}{\omega} d\omega, \quad (6)$$

и

$$\omega_{\text{ln}} = \frac{2}{\lambda} \int_0^\infty \alpha^2(\omega) F(\omega) \ln(\omega) d\omega. \quad (7)$$

В свою очередь функция Элиашберга может быть представлена в виде

$$\alpha^2(\omega) F(\omega) = \frac{1}{N(0)} \sum_{k,q,i} \frac{|g_{k,k+q}^{\lambda,i}|^2}{\omega_{q\lambda} M_i} \delta(\varepsilon_k - \varepsilon_F) \times \\ \times \delta(\varepsilon_{k+q} - \varepsilon_F) \delta(\omega - \omega_{q\lambda}), \quad (8)$$

где $g_{k,k+q}^{\lambda,i}$ — матричный элемент ЭФВ, λ — индекс фононной моды, i — номер атома в элементарной ячейке. Все величины, входящие в выражение для $\alpha^2(\omega) F(\omega)$ вычисляются в методе функционала плотности и, следовательно, T_c может быть легко рассчитана фактически без использования каких-либо подгоночных параметров.

В качестве одного из примеров соответствующего анализа я хочу указать на нашу работу с Д. Саврасовым [15] по расчету свойств металлического водорода при высоких давлениях. На рисунке 1 показаны результаты расчета фононных частот в гранецентрированной кубической (ГЦК) структуре для давлений $p \approx 20$ Мбар. Видно, что энергия поперечной акустической моды существенно меньше, чем продольной. В этом смысле поперечная мода является весьма "мягкой". Важность существования мягких мод для получения высоких значений T_c многократно обсуждалась в работах по физике сверхпроводимости. Это обстоятельство можно

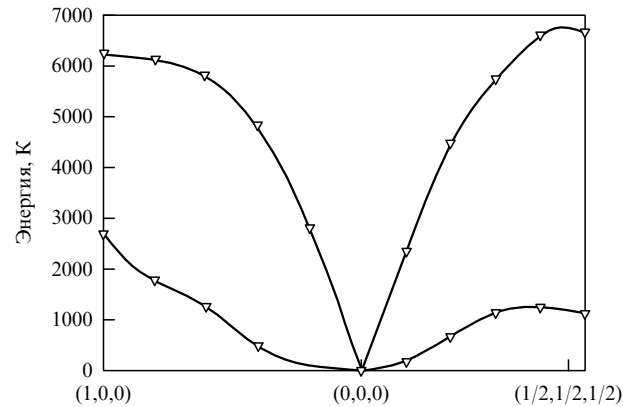


Рис. 1. Расчетные фононные частоты металлического водорода в ГЦК-структуре для $r_s = 1$.

понять и из рис. 2, на котором изображена спектральная плотность электрон-фононного взаимодействия (функция Элиашберга). Из рисунка видно, что интенсивность функции Элиашберга при энергиях, отвечающих поперечной моде (1000–2000 К), существенно больше, чем в области энергий продольной моды (6000 К). Ранее вывод о важности "мягких" мод для высоких значений T_c делался на основе формулы для константы электрон-фононной связи λ , записанной в виде

$$\lambda = \frac{N(0) \langle I^2 \rangle}{M \langle \omega^2 \rangle}. \quad (9)$$

Отсюда следует, что λ возрастает с уменьшением $\langle \omega^2 \rangle$, т.е. в случае мягких фононных мод. Следует учесть, что поперечная мода является "мягкой" лишь в условном смысле, поскольку она мала по сравнению с продольной модой, но ее абсолютные значения (~ 1000 – 2000 К) вовсе не малы по сравнению с комнатными температурами. Наши расчеты для металлического водорода с непосредственным использованием формул (5)–(7) дают значение $\lambda = 6,1$ и соответственно $T_c = 600$ К, что значительно превышает любые комнатные температуры [15]. Конечно, сверхпроводимость металлического водо-

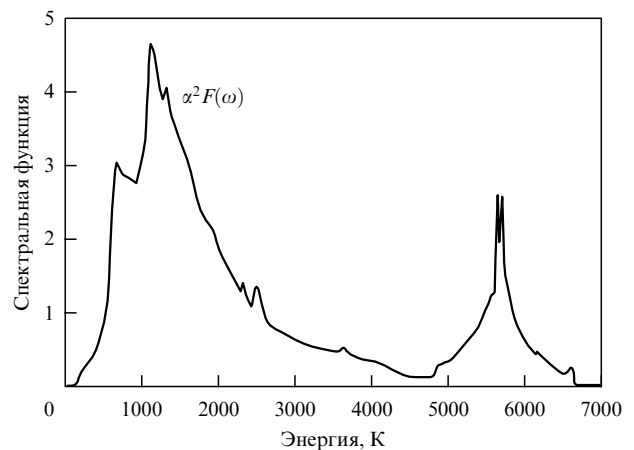


Рис. 2. Вычисленная спектральная плотность электрон-фононного взаимодействия для металлического водорода в ГЦК-структуре при $r_s = 1$.

рода при таких давлениях не только нельзя использовать на практике, но невозможно даже получить давление в 20 Мбар в лабораторных условиях.

Недавно был проведен подробный анализ [16] возможностей электрон-фононного взаимодействия для значительного повышения T_c в таких системах, как MgB_2 и алмаз, допированный бором. Результаты анализа для MgB_2 показали, что электроны в этом соединении сильно взаимодействуют лишь с двумя фононными модами (изгибные моды с $\omega_a \approx 20\text{--}25$ мэВ) из 9 мод, существующих в этом соединении. Более того, это взаимодействие ограничено малыми значениями волновых векторов $\mathbf{q}$ (12 % от всей зоны Бриллюэна). Тем не менее для MgB_2 $T_c = 40$ К! Спрашивается, каких значений могла бы достичь T_c , если бы взаимодействие электронов со всеми модами было сильным? В этом случае константа ЭФВ могла бы иметь значение $\lambda = 22,5$. В пределе больших значений λ величину T_c можно записать в виде

$$T_c = 0,18 \sqrt{\lambda \langle \omega^2 \rangle} = 0,18 \int_0^\infty \omega \alpha^2(\omega) F(\omega) d\omega. \quad (10)$$

Как показано в работе [16], при $\lambda = 22,5$ температура T_c достигла бы значений порядка 300–430 К! Выражение для величины $\lambda \langle \omega^2 \rangle$ можно переписать в виде

$$\lambda \langle \omega^2 \rangle = \sum_i \frac{N_i(0) \langle I_i^2 \rangle}{M_i}, \quad (11)$$

где $\langle I_i^2 \rangle$ — матричный элемент ЭФВ на поверхности Ферми:

$$\langle I_i^2 \rangle = \sum_{n,k} \left| \left\langle nk \left| \frac{\partial V_{ic}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i)}{\partial \mathbf{R}_i} \right| nk \right\rangle \right|^2 \delta(\varepsilon_k - \varepsilon_F). \quad (12)$$

Здесь $V_{ic}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i)$ — самосогласованный ионный потенциал. В этой же работе [16] было показано, что ситуации со сверхпроводимостью в MgB_2 и в алмазе, допированном бором, имеют много общего. В обеих системах существуют сильные ковалентные связи, которые приводят к большим значениям $\langle I_i^2 \rangle$; кроме того, малые значения ионных масс в этих системах также способствуют увеличению константы связи λ . Имеется и существенное различие, обусловленное тем, что электронная система в MgB_2 является двумерной, а в алмазе, допированном бором, — трехмерной. Это приводит к малости электронной плотности состояний в допированном алмазе.

К сожалению, каких-либо конкретных рецептов о том, что же надо сделать с соединением MgB_2 , для того чтобы достичь в нем указанных выше рекордно высоких значений T_c , в работе [16] не дается. Отмечается лишь важность дальнейших поисков соединений с квазидвумерной электронной системой и сильными ковалентными связями. Авторы работ [17, 18] использовали несколько иной подход к исследованию проблемы высокотемпературной сверхпроводимости в системах с ЭФВ. С этой целью они переписали величину $N(0) \langle I_i^2 \rangle$ не только для энергий на поверхности Ферми, но и для любых энергий, используя параметр Хопфилда η :

$$\eta_i(E) = \sum_{n,k} \left| \left\langle nk \left| \frac{\partial V_{ic}}{\partial \mathbf{R}_i} \right| nk \right\rangle \right|^2 \delta(E - \varepsilon_k + \varepsilon_F). \quad (13)$$

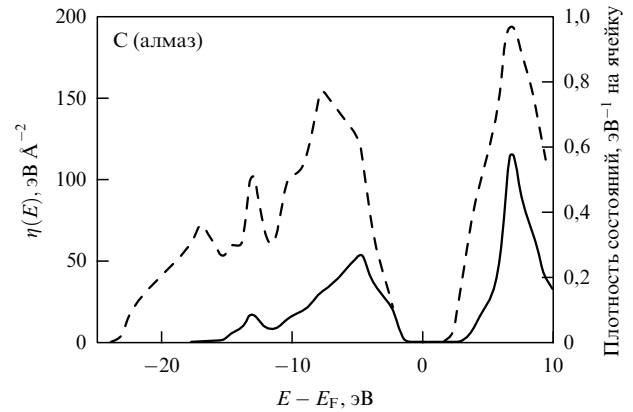


Рис. 3. Плотность электронных состояний (штриховая кривая) и параметр Хопфилда (сплошная кривая) для алмаза. (Из работы [18].)

С помощью метода функционала плотности авторы работ [17, 18] рассчитали $N(0) \langle I_i^2 \rangle$ для ряда систем, включая алюминий. Результаты подробных расчетов для алмаза и MgB_2 показаны на рис. 3 и 4, взятых из работы [18]. Из рисунка 3 видно, что в допированном алмазе функция $\eta(E)$ может достигать весьма высоких значений, если поместить химический потенциал системы на 6 эВ ниже существующего в чистом алмазе или же на 6 эВ выше. Достижимые при этом значения T_c могут быть довольно высокими. Так, в случае дырочного допирования $T_c^{\text{max}} \approx 290$ К, а в случае электронного $T_c^{\text{max}} \approx 420$ К. К сожалению, опять остается неясным, можно ли получить алмаз с таким высоким уровнем допирования. Ситуация в MgB_2 , как видно из рис. 4, гораздо менее оптимистична с точки зрения возможности получения высоких T_c . Что касается Al, то для него величина $N(0) \langle I_i^2 \rangle$ очень слабо зависит от энергии и является существенно меньшей по абсолютной величине, чем в системах с ковалентными связями.

К сожалению, сейчас нельзя однозначно ответить на вопрос, поставленный в заглавии нашего доклада. Пожалуй, можно все-таки утверждать с большой долей вероятности, что это не миф. Скорее, это мечта. Именно под названием "Высокотемпературная сверхпроводимость — мечта или реальность?" в 1976 г. была опубликована заметка В.Л. Гинзбурга в УФН [19]. Прошло не

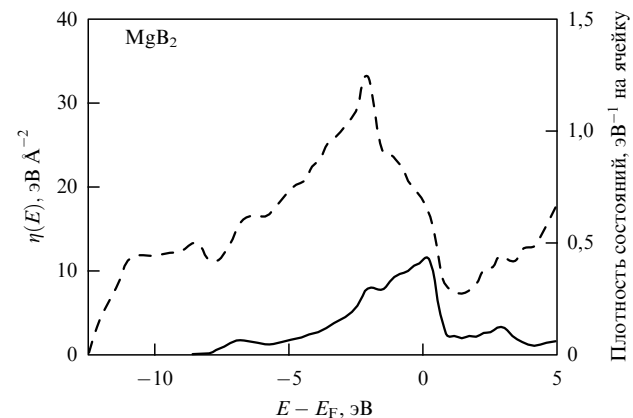


Рис. 4. Плотность электронных состояний (штриховая кривая) и параметр Хопфилда (сплошная кривая) для MgB_2 . (Из работы [18].)

более 10 лет, и мечта в отношении высокотемпературных сверхпроводников осуществилась. Будем надеяться на аналогичный результат и в отношении комнатной сверхпроводимости.

Автор признателен В.Л. Гинзбургу за постоянную поддержку в изучении проблемы высокотемпературной и комнатной сверхпроводимости. Автор выражает благодарность Государственной программе поддержки научных школ, научным программам РАН, а также РФФИ (проект № 08-02-00757).

Список литературы

1. Ginzburg V L *Phys. Lett.* **13** 101 (1964)
2. Little W A *Phys. Rev.* **134** A1416 (1964)
3. Cohen M L, Anderson P W, in *Superconductivity in d- and f- Band Metals* (AIP Conf. Proc., Vol. 4, Ed. D H Douglass) (New York: AIP, 1972) p. 17
4. Кирзниц Д А *УФН* **119** 357 (1976) [Kirzhnits D A *Sov. Phys. Usp.* **19** 530 (1976)]
5. Anderson P W *Science* **316** 1705 (2007)
6. Максимов Е Г, Долгов О В *УФН* **177** 983 (2007) [Maksimov E G, Dolgov O V *Phys. Usp.* **50** 933 (2007)]
7. Ogg R A (Jr.) *Phys. Rev.* **69** 243 (1946)
8. Bardeen J, Cooper L N, Schrieffer J R *Phys. Rev.* **108** 1175 (1957)
9. Schafroth M R *Phys. Rev.* **96** 1149, 1442 (1954); **100** 463 (1955)
10. Bednorz J G, Müller K A Z. *Phys. B* **64** 189 (1986)
11. Максимов Е Г *УФН* **170** 1033 (2000) [Maksimov E G *Phys. Usp.* **43** 965 (2000)]
12. Matsui H et al. *Phys. Rev. Lett.* **90** 217002 (2003)
13. Саврасов С Ю, Максимов Е Г *УФН* **165** 773 (1995) [Savrasov S Yu, Maksimov E G *Phys. Usp.* **38** 737 (1995)]
14. Максимов Е Г, Саврасов Д Ю, Саврасов С Ю *УФН* **167** 353 (1997) [Maksimov E G, Savrasov D Yu, Savrasov S Yu *Phys. Usp.* **40** 337 (1995)]
15. Maksimov E G, Savrasov D Yu *Solid State Commun.* **119** 569 (2001)
16. Pickett W E J. *Supercond. Nov. Magn.* **19** 291 (2006)
17. Cohen M L J. *Supercond. Nov. Magn.* **19** 283 (2006)
18. Moussa J E, Cohen M L *Phys. Rev. B* **74** 094520 (2006); cond-mat/0607832
19. Гинзбург В Л *УФН* **118** 315 (1976) [Ginzburg V L *Sov. Phys. Usp.* **19** 174 (1976)]

PACS numbers: **74.45.+c**, **74.78.-w**, **81.15.-z**
DOI:10.3367/UFNr.0178.200802f.0179

Эксперименты с атомарно гладкими тонкими пленками сверхпроводящих купратов: сильное электрон-фононное взаимодействие и другие сюрпризы

И. Божович

В этом докладе представлен краткий обзор только наших работ, включая некоторые самые последние эксперименты по молекулярно-пучковой эпитаксии (Molecular Beam Epitaxy — МВЕ) тонких пленок высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП). Мы разработали способ создания ВТСП-гетероструктур с атомарно гладкими поверхностями и границами раздела. Это сделало возможным проведение серии новых или усовершенствованных экспериментов, позволивших нам обратиться к целому ряду ключевых вопросов, относящихся к физике ВТСП, таких как вопросы о ее связи с антиферромагнитными и псевдощелевыми состояниями, появляющимися за счет эффекта близости. Получено твердое экспериментальное подтверждение того факта, что в ВТСП-купра-

тах взаимодействие электронов с определенными колебаниями решетки является очень сильным. Кроме того, мы наблюдали сверхпроводимость на границе раздела двойных слоев, состоящих из двух несверхпроводящих купратов; сверхтекучая жидкость ограничена пределами слоя толщиной в 1–2 единичных ячейки, примыкающих к границе раздела. В долгосрочной перспективе это открытие может оживить исследование ВТСП в новых сверхрешетках типа металл–изолятор (MIMIM...), в которых мобильные электроны в металлических слоях спариваются за счет взаимодействия, которое усиливается диэлектрическими слоями или обуславливается ими, как это предполагал В.Л. Гинзбург сорок лет назад [1, 2].

1. Система оксидной молекулярно-пучковой эпитаксии в Брукхейвенской национальной лаборатории (США)

Эксперименты, которые мы собираемся описать в данном докладе, основаны на хорошо развитой технике "цифрового" синтеза, с помощью которого атомные слои сложных оксидов напыляются поочередно, что открывает возможность для "атомно-слоевой инженерии" образца в зависимости от потребностей конкретного эксперимента [3]. Материальным обеспечением для этого является оксидная МВЕ-система "следующего поколения" (рис. 1), изобретенная и сконструированная нами [4]. Эта система снабжена несколькими устройствами высочайшего уровня для анализа поверхностей, позволяющими беспрецедентным образом контролировать процесс роста пленки *in situ* на основе мониторинга поверхности пленки на атомарном уровне в режиме реального времени [4, 5]. Здесь мы кратко опишем этот прибор, ныне находящийся в Брукхейвенской национальной лаборатории (BNL).

В основной камере роста (рис. 1а) имеются 16 катушек ("лапок"), каждая из которых содержит источник атомов металла, пневматический линейно перемещающийся затвор, стробоскопическую лампу, а также турбо-молекулярный насос. Благодаря этому оснащению можно перезаряжать, обслуживать, дегазировать или заменять каждый источник, не нарушая вакуум в основной камере, даже во время выращивания пленки. С другой стороны, имеется также возможность отключать все источники, проветривать основную камеру, производить необходимое обслуживание, создавать в камере вакуум и позднее в тот же день выращивать пленки. Благодаря такому высокому уровню модульности, полезное время работы системы (скажем, доля времени, в течение которого возможно выращивание пленок) приближается к 100 %, несмотря на значительную сложность системы. Такие преимущества, достаточно уникальные на сегодня для МВЕ-систем исследовательского класса, и явились загадкой "секрета" успеха нашей группы.

Для большинства элементов мы используем нагреваемые током источники термоэффузии (называемые также ячейками Кнудсена, или для краткости К-ячейками) с высоким уровнем стабилизации ($\Delta T = 0,1 - 1^\circ \text{C}$). В зависимости от выбранного элемента мы используем К-ячейки различных типов: низкотемпературные (для Са, Sr или Ва), стандартные (для Bi, Mn, Au), высокотемпературные (для La, Ti) или ячейки с двойными нитями (для Си). Последние позволяют поддерживать верхний край тигля более горячим, чем дно, предотвращая тем самым накопление материала источника (и

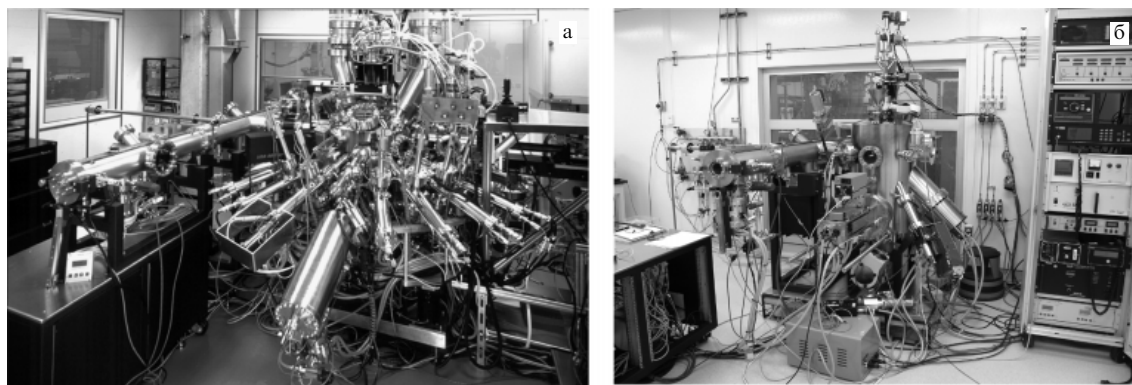


Рис. 1. (а) Камера роста МВЕ-системы в BNL, оснащенная 16 источниками атомов металла, источником чистого озона (дающим высокую степень окисления в глубоком вакууме), сканирующим монитором на кварцевом кристалле для регистрации темпов напыления, 16-канальной системой спектроскопии атомного поглощения, сканирующей RHEED-системой и системой измерения времени пролета рассеянных ионов и спектроскопии отдачи. (б) Камера обработки, позволяющая выполнять важнейшие литографические операции (напыление металлов и диэлектрических слоев, ионное фрезерование и сжигание остатков) без нарушения вакуума. Камера расположена в чистой зоне, что позволяет очищать подложки в окружении класса чистоты 100 и загружать их в систему очищенными от пыли для последующего напыления и обработки тонких пленок.

соответственно уменьшение потока испаряемых атомов) вблизи вершины тигля. Для элементов, точка плавления которых слишком высока для нагреваемых током эффузионных ячеек, имеются специальные электронно-пучковые источники с питаемым стержнем, физические размеры которых соответствуют размерам К-ячеек, поэтому эти источники и К-ячейки являются взаимозаменяемыми. В целом, при таком разнообразии типов источников мы в состоянии охватить большинство элементов из периодической таблицы.

Камера роста снабжена также манипулятором образцами (6 степеней свободы), на котором смонтирован держатель образцов, несущий четыре нагревателя в виде кварцевых ламп, совместимых со сверхвысоким вакуумом, каждая из которых питается и управляется независимо. Манипулятор образцами также поддерживает систему из четырех сопел с водяным охлаждением для подачи озона или другого активного газа.

Сканирующий кварцево-кристаллический монитор (Quartz Crystal Monitor, QCM) скорости напыления смонтирован на отдельно установленном манипуляторе с компьютерным управлением, обеспечивающем перемещение в направлениях x , y и z . Скорость напыления для каждого источника может быть точно определена на всей поверхности подложки.

Установка МВЕ включает в себя также сделанную по заказу 16-канальную систему спектроскопии атомного поглощения (AAS). Каждый канал AAS содержит лампу с полым катодом, связанную с элементом источника, механический прерыватель, оптический волновод для направления света в катушку источника и из него, монохроматический фильтр, фотоумножитель, запирающий усилитель, аналого-цифровой (AD) преобразователь и поддерживающие электронные приборы. Система AAS позволяет точно следить за атомными потоками в режиме реального времени (т.е. в ходе напыления пленки). Эта возможность крайне важна для обеспечения правильного подсчета атомов, поскольку из-за воздействия озона скорости испарения некоторых материалов источника в процессе роста существенно изменяются. Это в особенности относится к таким химически активным металлам, как Ca, Sr или Ba,

которые легко окисляются в озоновой атмосфере, что приводит к замедлению темпов испарения. По этой причине мы используем AAS для наблюдения за атомными потоками в режиме реального времени и передаем эту информацию на компьютер, который управляет ростом пленки. Поправки вносятся немедленно посредством регулирования времени работы затвора, в то время как температура источника поддерживается постоянной с высокой точностью. Такой способ обеспечивает значительно большую точность, чем традиционный способ регулирования атомных потоков за счет изменения температуры источника, поскольку тепловой отклик происходит намного медленнее (и осциллирует). Шестнадцать независимых каналов AAS (по одному на каждый источник) могут работать одновременно, поскольку фильтрация по длине волны обеспечивает отсутствие наложений между различными каналами.

Система дифракции отраженных электронов высоких энергий (Reflection High Energy Electron Diffraction, RHEED) обеспечивает поступление информации о кристаллической структуре поверхности в режиме реального времени. Типичная дифрактограмма показана на рис. 2а.

В камеру роста также включена установка по измерению времени пролета рассеянных ионов и спектроскопии отдачи (Time-of-Flight Ion Scattering and Recoil Spectroscopy, TOF-ISARS), дающая в ходе роста пленки качественную информацию о химическом составе поверхностных слоев в режиме реального времени [5]. Принцип ее действия следующий. Источник ионов (например K^+) дает монохроматический ($E = 10$ кэВ) пучок, который делается прерывистым с помощью электростатического управления. Каждый раз, когда пучок попадает в коллиматор, его пересекает сгусток ионов, и этот момент четко фиксируется на многоканальном детекторе. Налетающие ионы ударяются о поверхность пленки и рассеиваются; можно измерить их энергию и импульс. Это так называемая спектроскопия ионного рассеяния (ISS), которая аналогична более знакомой спектроскопии резерфордского обратного рассеяния (RBS), за исключением того, что в данном случае ударяющиеся о поверхность ионы имеют низкую энергию и соударение

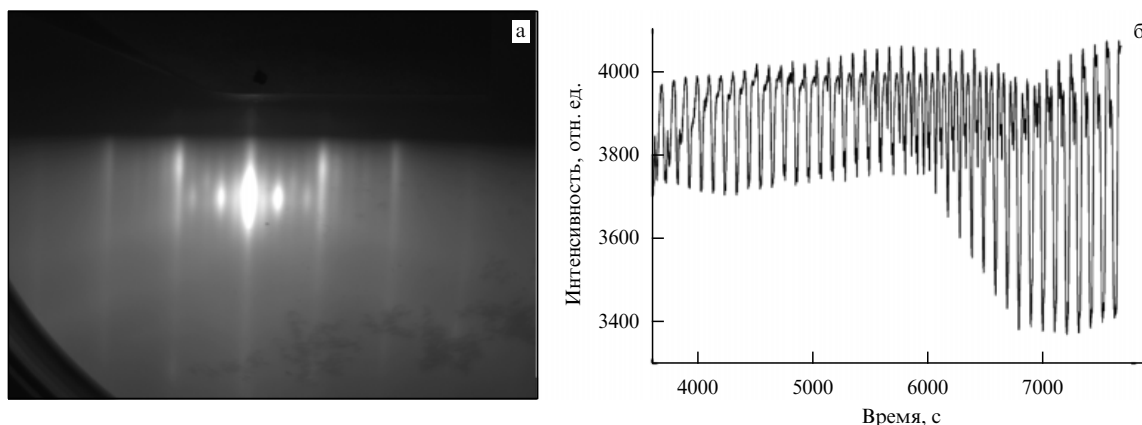


Рис. 2. (а) RHEED-изображение для тонкой пленки из $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$, рассматриваемой с кристаллографического направления (100). Очень яркое пятно вблизи центра обусловлено зеркальным отражением. (б) RHEED-колебания в ходе роста этой пленки. Интенсивность отражающей способности измеряется в отражательном пятне в зависимости от времени. Колебания происходят вследствие периодического огрубления и выглаживания поверхности. Максимальное значение отражательной способности примерно постоянно, что свидетельствует о том, что атомарная гладкость поверхности поддерживается в процессе увеличения толщины пленки. Биения происходят вследствие незначительной ошибки при измерении абсолютной скорости роста — время открытия затвора не было в достаточной степени отрегулировано для того, чтобы одновременно напылялся ровно один атомный монослой.

происходит почти по касательной. Это обеспечивает огромную поверхностную чувствительность — мы зондируем только один или два атомных монослоя. Некоторые ионы и нейтральные атомы вылетают с поверхности, собираются и подвергаются масс-спектрометрии. Это называется прямой спектроскопией ионов отдачи (Direct Recoil Spectroscopy, DRS), которая дает информацию о химическом составе поверхности. Прибор TOF-ISARS, встроенный в нашу MBE-систему, имеет четыре детектора, расположенных под различными углами, а также масс-спектрометрический анализатор ионов отдачи (MSRI). Этот анализатор снабжен встроенным автоматическим устройством для компенсации множественного рассеяния, так что он позволяет "фокусировать во времени" ионы с одинаковой массой независимо от их энергии и таким образом достигать высочайшего массового разрешения — достаточного для того, чтобы разрешить все естественно возникающие изотопы (рис. 3).

Важной составной частью MBE-системы в BNL является камера обработки, показанная на рис. 16. Она

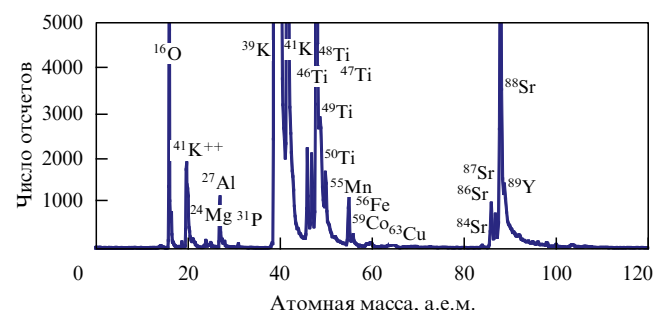


Рис. 3. Вид массового спектра ионов на поверхности подложки из SrTiO_3 , полученного с использованием MSRI-анализатора системы TOF-ISARS. Разрешение по массе достаточно высоко для четкого отождествления естественно возникающих изотопов. Подложка была загрязнена вследствие контакта с горячим держателем из нержавеющей стали в другой камере; видны все загрязняющие ионы. TOF-ISARS дает ценную информацию о химическом составе поверхности пленки *in situ* в ходе роста пленки.

содержит несколько приборов для литографических операций: 1) электронно-пучковый испаритель с пятью гнездами, используемый для напыления металлов (как правило, Au, Ag или Nb) и диэлектрических слоев (Al_2O_3 , SiO_2 , MgO); 2) кислородный плазменный источник для полного сжигания фотоустойчивых остатков и очистки поверхности *in situ* и 3) источник ионных пучков диаметром два дюйма, позволяющий производить литографические элементы посредством ионного фрезерования. Охлаждаемый жидким азотом манипулятор образцами, имеющий шесть степеней свободы, обеспечивает сложные вращения. Параллельный пучок ионов большого диаметра позволяет получать глубокие борозды и другие вертикальные литографические элементы, а также довольно мелкие (расположенные под малыми углами) гребни. Камера обработки располагается в чистой зоне; это позволяет очищать подложки в окружении класса чистоты 100 перед загрузкой их в систему для последующего напыления и обработки. Обе камеры связаны переходной зоной длиной 20 футов, в которой поддерживается сверхвысокий вакуум на уровне 10^{-11} торр.

2. Атомарно гладкие ВТСП-пленки, выращенные с помощью молекулярно-пучковой эпитаксии

Используя достижения в разработке приборов и метода, мы сумели развить технологию производства атомарно гладких пленок купратных сверхпроводников и других сложных оксидов [5–8]. Ключевыми показателями являются незатухающие RHEED-колебания, наблюдаемые во время роста пленки, эффектные картины интерференции с конечной толщиной, наблюдаемые при рентгеновском рассеянии, и плоские, лишенные дефектов поверхности, непосредственно наблюдаемые в картинах сканирующей электронной микроскопии и атомно-силовой микроскопии (AFM).

На рисунке 2а показана RHEED-картина, наблюдаемая во время роста плоской пленки $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$ (LSCO). Отметим, что на этой картине доминируют очень сильные и резкие пятна, обусловленные зеркальным отражением; это указывает на то, что поверхность является очень гладкой. Если измерить отражательную

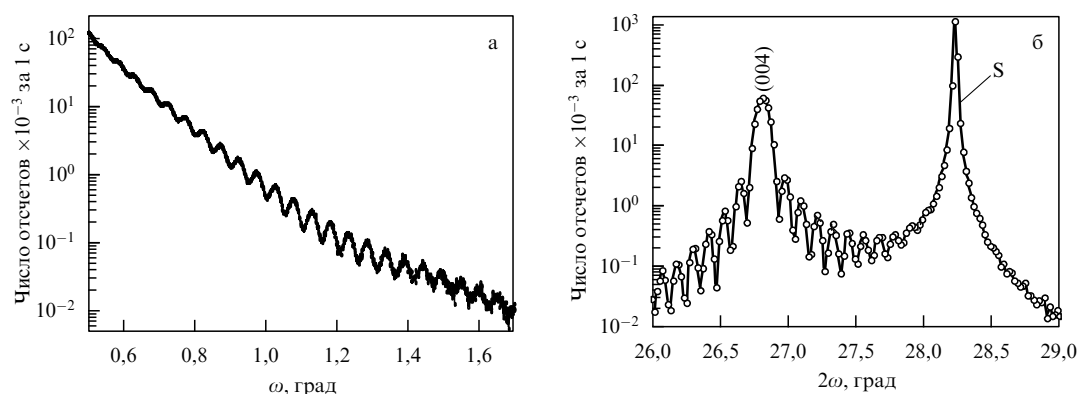


Рис. 4. (а) Осцилляции отражающей способности при малом угле падения рентгеновского излучения для пленки $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$ толщиной 78 нм, выращенной поверх подложки из LaSrAlO_4 [6]. Эти колебания аналогичны колебаниям, наблюдаемым при интерференции Фабри–Перо между двумя световыми лучами, отраженными от двух зеркал, которые параллельны друг другу и идеальны на масштабе длины световой волны. (Здесь $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$.) (б) Дифракция рентгеновского излучения ($\theta-2\theta$ -сканирование) вблизи (004)-отражения от пленки $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$. Колебания конечной толщины видны как боковые зоны по отношению к сильному брэгговскому отражению от пленки и подложки. Различие в углах между двумя последовательными боковыми зонами определяется полной толщиной пленки, а положение брэгговских пиков — постоянной решетки.

способность такого пятна как функцию времени, то мы заметим регулярные колебания типа колебаний, показанных на рис. 2б. Эти колебания обусловлены тем, что поверхность периодически становится то более шероховатой, то более гладкой. Поверхность исходной подложки является атомарно плоской. Когда начинается атомарное напыление первого слоя, поверхность становится все более шероховатой по мере того, как возрастает число напыляемых островков. Однако когда покрыта уже половина поверхности, отражательная способность снова начинает возрастать, по мере того как напыляемые островки увеличиваются в размерах и сливаются, до тех пор пока слой не заполнится — в этот момент отражательная способность достигает второго максимума. Если рост пленки идеален, то после каждого такого цикла поверхность снова должна становиться атомарно гладкой, а максимум отражательной способности не должен убывать с течением времени. И наоборот, убывание отражательной способности и уменьшение интенсивности колебаний являются признаками прогрессирующего увеличения шероховатости поверхности пленки в процессе роста. Для случая, представленного на рис. 2б, это очевидным образом не так; действительно, во многих случаях мы наблюдали возрастание максимальной RHEED-интенсивности вместе с толщиной пленки. Иногда можно различить биения, т.е. наличие второго, значительно большего периода RHEED-колебаний (рис. 2б); это указывает на небольшую ошибку в абсолютной калибровке скорости напыления, которую можно вычислить из такого графика и затем скорректировать.

На рисунке 4а показана отражательная способность для рентгеновского излучения, измеренная при его падении под очень малыми углами (почти по касательной) для очень плоской LSCO-пленки, выращенной с помощью МВЕ. Видны выраженные колебания интенсивности как функции угла падения. Эта картина аналогична кольцам Фабри–Перо, которые возникают при интерференции световых лучей, отраженных от двух зеркал. Колебания Фабри–Перо четко наблюдаются, только если зеркала параллельны и являются идеальными на масштабе используемой световой длины волны. Здесь

длина волны рентгеновского излучения составляет $1,54 \text{ \AA}$. На рисунке 4б показана стандартная картина $\theta-2\theta$ -дифракции, полученная при большем угле падения для аналогичной пленки. Помимо очень сильного брэгговского отражения, которое обусловлено дифракцией на пленке и подложке, можно видеть четко выраженные боковые зоны, так называемые колебания конечной толщины. Разделение брэгговских пиков определяется постоянной решетки для пленки, тогда как различие в углах между двумя последовательными боковыми зонами определяется полной толщиной пленки. Это по существу то же явление, которое показано на рис. 4а; интерференция возникает между рентгеновскими лучами, отраженными от поверхности пленки и от границы пленка–подложка. Действительно, это указывает на то, что обе поверхности являются плоскими и параллельными друг другу на ангстремном масштабе.

На рисунке 5 показан антиферромагнитный образец LSCO-пленки, выращенной на подложке из LaSrAlO_4 с помощью МВЕ. Видно, что эта пленка является ато-

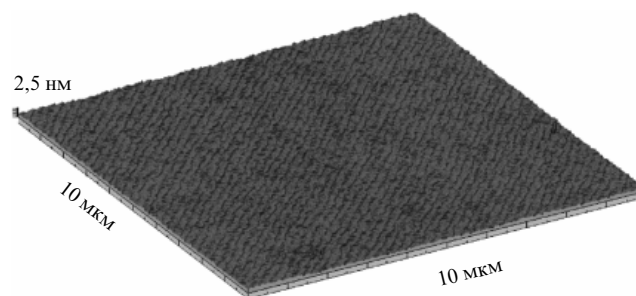


Рис. 5. Полученное с помощью атомной силовой микроскопии изображение пленки $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$ толщиной 78 нм, выращенной на подложке из LaSrAlO_4 [6]. Показаны террасы шириной около 300 нм с шагом в одну единичную ячейку, образованные вследствие того, что подложка несколько неровно ($0,1 \text{ \AA}$) обрезана. Средне-квадратичная шероховатость поверхности пленки менее $0,3 \text{ нм}$ (эта величина по существу определяется высотой одного атома и много меньше высоты одной единичной ячейки, $c_0 = 1,3 \text{ нм}$) на площади $2,500 \text{ мкм}^2$.

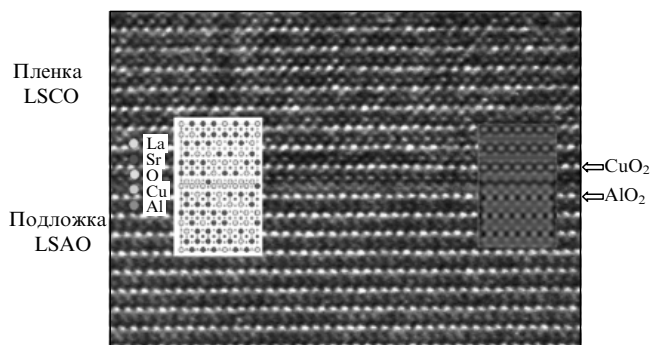


Рис. 6. Вид сечения, полученного с помощью просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (HRTEM) для пленки $\text{La}_{1,85}\text{Sr}_{0,15}\text{CuO}_4$, выращенной методом MBE на подложке из LaSrAlO_4 [9]. На микрофотографии показано формирование необычного "граничного соединения" — последовательности реконструированных атомных слоев, компенсирующих разрыв поляризации на границе раздела. Знание правильной последовательности атомных слоев и возможность ею управлять является секретом безупречной гетероэпитаксии.

марно плоской, за исключением некоторых ступенек высотой в одну ячейку. Наличие этих ступенек связано с подложкой; пленки, которые доступны на рынке, обычно отполированы не точно в желаемой кристаллографической плоскости, а с погрешностью $0,1-0,5^\circ$. В связи с этим на поверхности подложки возникают террасы шириной в несколько сотен ангстрем, как правило, разделенные ступеньками высотой в одну ячейку, что вызывает появление аналогичных ступенек и террас на поверхности растущей пленки. Тем не менее для пленки, показанной на рис. 5, среднеквадратичная шероховатость поверхности на площади в $2,500 \text{ мкм}^2$ не превосходит $2-3 \text{ Å}$. Эта высота по существу определяется размером одного атома, что определенно меньше высоты единичной ячейки, которая для LSCO равна $c_0 = 13 \text{ Å}$.

Один важный секрет идеальной гетероэпитаксии состоит в правильном чередовании атомных слоев на

границе раздела между подложкой и пленкой. Если и та, и другая являются сложными оксидами, то нередко можно наблюдать образование промежуточного слоя, состоящего из третьего соединения — иногда достаточно необычного, такого, который не может существовать в объеме. Поучительная иллюстрация приведена на рис. 6, где показано изображение атомной решетки на границе между подложкой из LaSrAlO_4 и пленкой $\text{La}_{1,85}\text{Sr}_{0,15}\text{CuO}_4$, полученное с помощью просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения [9].

В то время как в других лабораториях атомарно гладкие ВТСП-пленки получали лишь время от времени, наша группа смогла добиться этого в ежедневном режиме. В последний год или около того выход составлял, по существу, 100 % (за исключением иногда случающихся перекалибровок роста сразу после перезарядки источников). Высокий выход полезных образцов ускоряет исследование и способствует быстрому прогрессу. Таким образом оказалось возможным выполнить некоторые уникальные эксперименты, которые и описаны ниже.

3. ВТСП-состояние и антиферромагнитное состояние

Мы исследовали эффекты близости для ВТСП-состояния и антиферромагнитного (АФ) состояния и обнаружили, что они резко разделены, причем разделение имеет место на атомном масштабе [7]. Ключевое свидетельство этого представлено на рис. 7. Трехслойные контакты (рис. 7а) получены с помощью ВТСП-электродов из LSCO ($T_c \approx 45 \text{ К}$) и диэлектрического барьера, состоящего из ровно одного слоя La_2CuO_4 (LCO) толщиной в одну единичную ячейку. Как видно из рис. 7б, сверхток не наблюдался даже для самых больших (диаметром 80 мкм) контактов. Различие между тремя семействами кривых обусловлено тем, что контакты имеют различные сечения; для контактов с одним и тем же номинальным диаметром был превосходно выполнен скейлинг по площади, а их однородность была столь же замечательной [7]. Это хорошо иллюстрирует, как идеально устроены атомные слои: барьер толщиной в единичную ячейку (1UC) не имеет проколов в пределах макроскопи-

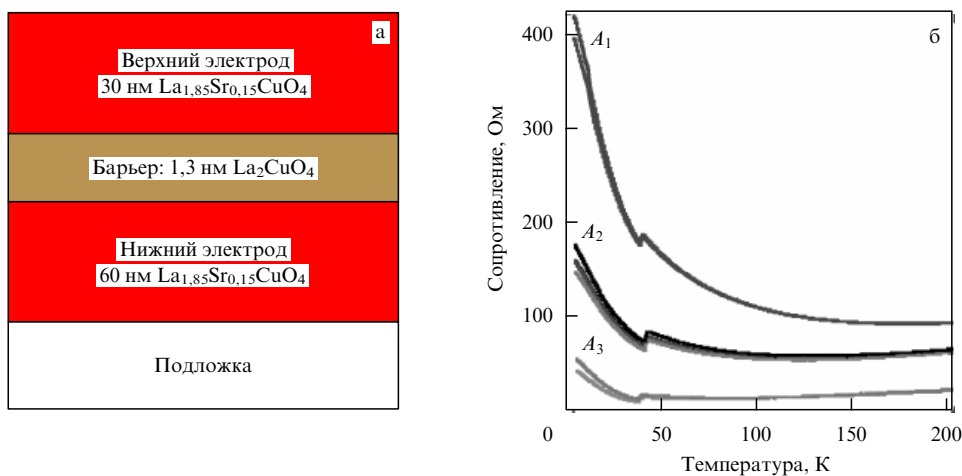


Рис. 7. (а) Схема трехслойного SIS-контакта с LCO-барьером толщиной в одну единичную ячейку (1UC). (б) Температурные зависимости сопротивления для трех наборов таких контактов с поперечными сечениями $A_1 = 1,8 \times 10^{-6} \text{ см}^2$, $A_2 = 3,1 \times 10^{-6} \text{ см}^2$ и $A_3 = 7,1 \times 10^{-6} \text{ см}^2$ соответственно [7]. Заметим, что при температуре ниже $\sim 40 \text{ К}$ LSCO-электроды и подводящие провода являются сверхпроводящими и падение напряжения происходит только через LCO-барьер. Отсутствие сверхтока и высокое сопротивление, наблюдаемое даже при самых низких измеряемых температурах ($4,2 \text{ К}$), указывают на отсутствие проколов и перемычек, а также на то, что высота LCO-барьера достаточно велика (около 1 эВ).

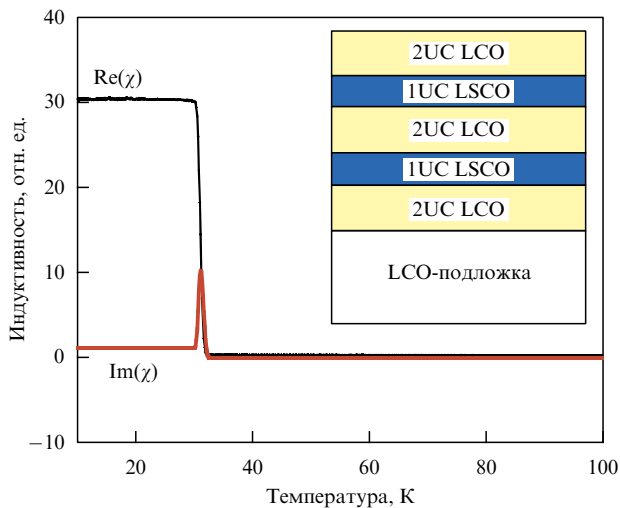


Рис. 8. Температурная зависимость восприимчивости (измеренной методом взаимной индукции) сверхрешеточной пленки, синтезированной путем чередования слоев диэлектрика La_2CuO_4 толщиной в две единичные ячейки со слоями $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$ толщиной в одну единичную ячейку. На вставке: схематическая структура сверхрешеточной пленки [7].

ческой площади. Заметим, что недавно в BNL мы вернулись к этим результатам и воспроизвели их более десяти раз без единого исключения.

С точки зрения фундаментальной физики ВТСП, значимость приведенных результатов состоит том, что они демонстрируют, что ВТСП-фаза и ее "родительская" диэлектрическая АФ-фаза не смешиваются, а наоборот, являются очень резко разделенными на длинах порядка 1 Å. Это соответствует высоте АФ-барьера около 1 эВ. Следовательно, обе фазы не являются вырожденными (или почти вырожденными) по энергии, в отличие от того, что постулировалось для некоторого класса теоретических моделей ВТСП.

Описанные выше экспериментальные результаты также показали, что нет утечки/накопления заряда между сверхпроводящим (LSCO) и диэлектрическим (LCO) слоями. Тот факт, что носители заряда остаются в допированных слоях, свидетельствует о том, что кулоновское взаимодействие должно быть слабо экранировано вдоль оси c . Тот же вывод следует и из "обратного" эксперимента, проиллюстрированного на рис. 8: сверхрешетка, содержащая ВТСП-слои толщиной в 1UC, разделенные более толстыми диэлектрическими LCO-слоями, имеет высокое значение T_c и резкий сверхпроводящий переход.

Независимую проверку этих утверждений можно получить на основе ряда изящных экспериментов по физике материалов, выполненных И. Фелнером и его группой [10] на соединениях La-Sr-Ru-Cu-O (Ru-1212, -1222 и -2212). Эти материалы необычны тем, что одновременно демонстрируют высокотемпературную сверхпроводимость, существующую в CuO_2 -слоях при T_c порядка 40–50 К, и антиферромагнетизм при $T_N = 125–180$ К, обусловленный магнитными моментами Ru. Фелнер с соавторами показали, что T_c и T_N можно настраивать независимо друг от друга с помощью избирательного по узлам химического допирования. Другими словами, на ВТСП-состояние не влияет присутствие или отсутствие

АФ-состояния, и наоборот, даже если слои, в которых эти состояния имеются, разделены всего лишь несколькими ангстремами. Очевидно, что такого не могло бы быть, если бы оба состояния были вырожденными и смешивались на значительных линейных масштабах; в таком случае можно было бы наблюдать только их однородную смесь. С учетом того экспериментального факта, что оба эти состояния, по-видимому, действительно разделяются по фазам на исключительно малом масштабе длины, не удивительно, что в некоторых образцах может возникать много малых или больших островков одной фазы в матрице другой фазы и что можно регистрировать признаки их одновременного присутствия. Однако это не следует смешивать с сосуществованием двух параметров порядка, т.е. существованием в одном месте и в один момент времени, как это утверждалось в некоторых статьях. Автору не очевидно, каким образом материал мог бы одновременно являться диэлектриком и сверхпроводником.

4. ВТСП-состояние и псевдощелевое состояние

Далее мы изучили эффекты близости между ВТСП-состоянием и так называемым псевдощелевым (ПЩ) состоянием, которое реализуется в недодопированных купратах. В этом случае, резко отличающемся от случая ВТСП–АФ, мы действительно наблюдали [11] так называемый гигантский эффект близости (Giant Proximity Effect, GPE). Когда недодопированный слой помещается между двумя оптимально допированными ВТСП-слоями, сверхток может течь даже через очень толстые "барьерные" слои.

На рисунке 9а приведена схема системы, состоящей из трех слоев, со сверхпроводящими (S) электродами из LSCO с $T_c \approx 45$ К. Барьер из нормального металла (N') был изготовлен из недодопированного $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ (LCO) с типичным значением $T_c \approx 25$ К и имел толщину $d = 200$ Å. Проводились измерения вольт-амперной характеристики (ВАХ) как функции температуры; было обнаружено, что при $T'_c < T < T_c$ объекты ведут себя как джозефсоновские SN'S-контакты. На рисунке 9б показано, какой отклик возникает в таком контакте при воздействии сверхвысокочастотного (СВЧ) излучения ($\nu = 20$ ГГц) при $T = 30$ К, т.е. выше T'_c -барьера. Видны четкие и резкие скачки тока (ступеньки Шапиро) при напряжениях, определяемых равенством $n\hbar\omega = (2e)V$, где $n = 1, 2, 3, \dots$. Очевидно, что это представляет собой одиночный джозефсоновский контакт, поскольку отсутствуют кратные скачки напряжения, характерные для внутренних контактов или последовательности случайных слабых связей.

Мы полагаем, что это — настоящий гигантский эффект близости. В работе [11] мы привели убедительные свидетельства в пользу того, что нам удалось исключить главное экспериментальное препятствие в этой области — микр замыкания, т.е. сверхпроводящие нити, связывающие электроды. Наши трехслойные ВТСП-контакты свободны от появления любых вторичных фаз и имеют атомарно гладкие границы раздела — среднеквадратичная величина шероховатости поверхности много меньше, чем толщина барьера. Далее, мы полагаем, что GPE не есть обычный S–N-эффект близости. В наших SN'S-контактах на основе ВТСП сверхток течет через барьер в 100 раз более широкий, чем сверхпроводящая длина когерентности, средняя длина про-

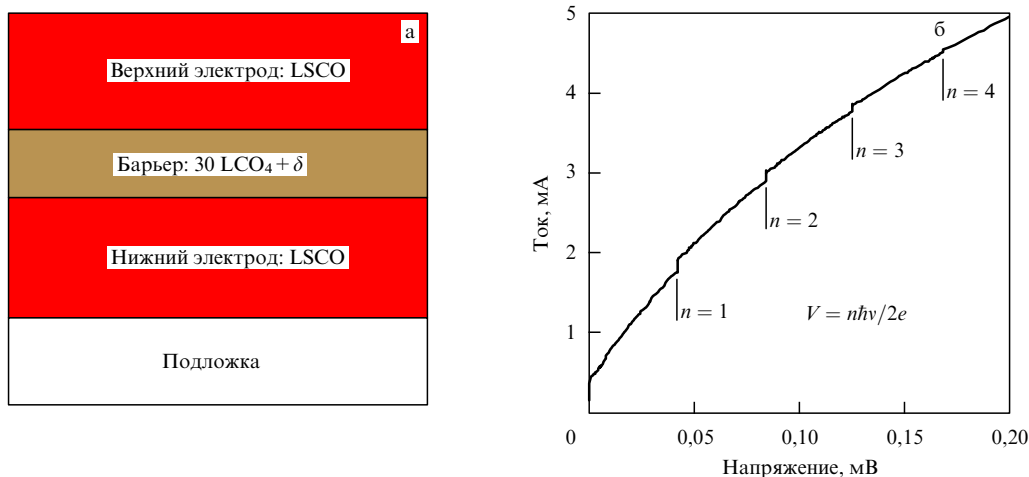


Рис. 9. (а) Схематическое изображение поперечного сечения трехслойных SNS-контактов с толщиной барьера $d = 200$ Å. (б) Ступеньки Шапиро, индуцированные в таком контакте при $T = 30$ К (т.е. заметно более высокой, чем T_c для N' -слоя) микроволновым излучением ($\nu = 20$ ГГц) [11]. Ступеньки возникают при напряжениях $V = nhv/2e$, где $n = 1, 2, 3, \dots$, как и ожидается для одного джозефсоновского контакта. Это означает наличие "гигантского эффекта близости" — масштаб длины на два порядка величины превосходит тот, который можно было бы ожидать согласно стандартной теории и тому факту, что длина когерентности в ВТСП-электродах и средняя длина свободного пробега в N' -слое исключительно малы.

бега носителей заряда и индуцированная длина когерентности в N , которую можно было бы вывести из обычной теории эффекта близости. Гигантский эффект близости может оказаться первым действительно нетрадиционным свойством сверхпроводящего состояния в купратах, и это накладывает новые экспериментальные ограничения на теорию ВТСП. Мы продолжаем исследование этого эффекта в BNL, используя теперь в качестве барьера недодопированный LSCO с различными уровнями Sr-допирования. К настоящему моменту результаты выглядят согласующимися с результатами, полученными нами ранее; можно надеяться, что вскоре мы будем в состоянии доложить о дальнейших достижениях.

5. Сверхпроводимость границы раздела

Сверхпроводимость, заключенная в пределах слоев с нанометровой толщиной, представляет собой давно поставленную, но очень труднодостижимую цель. В обычных металлах высокая плотность электронов ограничивает вынос и накопление носителей в областях, намного более узких, чем сверхпроводящая длина когерентности. Однако в медных оксидах плотность носителей мала, критическая температура высока и длина когерентности также очень мала, что дает уникальную возможность получить атомарно идеальные слои и границы раздела. Недавно мы добились успеха в получении практически идеальных гетероструктур, состоящих из металлического слоя ($M = \text{La}_{1.55}\text{Sr}_{0.45}\text{CuO}_4$) и диэлектрического слоя ($I = \text{La}_2\text{CuO}_4$), ни один из которых не является сверхпроводящим сам по себе, — тем не менее в двойном слое мы воспроизводимым образом наблюдаем $T_c = 30$ К. С помощью цифрового управления толщиной слоя, используемого в нашей МВЕ-установке для получения атомных слоев, мы выяснили, что в таких гетероструктурах ВТСП-фаза заключена в пределах 1–2 единичных ячеек от границы раздела. Подробный отчет о результатах, включая зависимость от толщины и чередования, характеристику поверхности, полученную с помощью RHEED и TOF-ISARS и т.п., скоро будет опубликован [12]. Один из полученных нами важных

результатов состоит в том, что, как представляется, границы раздела начинают "взаимодействовать" через большие расстояния, до 500 Å, — еще одно указание на то, что в купратах дальноедействующее кулоновское взаимодействие плохо экранировано вдоль оси c .

Мы предвидим, что открытие сверхпроводимости границы раздела повлечет за собой дальнейший прогресс в исследованиях по нескольким направлениям. Среди прочего, станут воспроизводимо-доступными устойчивые ультратонкие ВТСП-пленки, возможно, включая пленки, в которых сверхпроводимость заключена всего лишь в одной CuO_2 -плоскости. Это могло бы открыть возможность для чистых исследований топологических возбуждений, таких как флуктуации пар вихрь – антивихрь в двумерном ВТСП-газе. Это позволило бы производить применимые на практике трехтерминальные сверхпроводящие устройства. И последний, но не менее важный момент: это снимает по крайней мере один важный психологический барьер на пути реализации многослойного экситонного сверхпроводника Гинзбурга [1, 2]. Мы показали, что ВТСП можно поддерживать в пределах одного слоя толщиной в единичную ячейку и что на нее можно влиять через границу раздела с опорным слоем и усиливать ее. Будущее покажет, насколько далеко можно продвинуться в инженерии границы раздела, для того чтобы осуществлять взаимодействие между слоями и управлять ими.

6. Прямые экспериментальные свидетельства сильной электрон-фононной связи

С момента открытия ВТСП в 1986 г. неизменным предметом ожесточенных дискуссий стал вопрос о том, является ли взаимодействие зарядовых возбуждений с кристаллической решеткой в купратах слабым и в целом несущественным или же оно является сильным и принципиально важным для этого явления. Сторонники первого утверждают, что кислородные изотопы не оказывают существенного влияния на T_c при оптимальном допировании и потому не происходит изменения кинетической энергии ионов при конденсации, а также

что константа электрон-фоонного взаимодействия λ , оцениваемая из измерений переноса зарядов или определенная из вычислений *ab initio* зонной структуры, мала: $\lambda \approx 0,3$ в LSCO и $\lambda \approx 0,1$ в YBCO [13–19]. Противники же указывают на то, что большое (даже слишком большое) влияние изотопов кислорода видно при других уровнях допирования и для других физических наблюдаемых (глубина проникновения, сверхпроводящая щель, псевдощель, эффективная масса и т.д.) и большие фоонные аномалии наблюдались при рассеянии нейтронов и что посредством туннельной спектроскопии показано, что фоонные особенности связаны со сверхпроводящей щелью [20–31]. Другие аргументы, теоретические и экспериментальные, попадают по обе стороны разделительной линии.

Недавно было обнаружено, что интенсивные короткие световые импульсы вызывают "колоссальное" (превосходящее тепловое) расширение лантановых купратных пленок [32]. В этом эксперименте тонкая LCO-пленка подвергалась воздействию интенсивных фемтосекундных световых импульсов. За развитием кристаллографической структуры наблюдали в режиме реального времени с помощью импульсной электронной дифракции. Принцип эксперимента проиллюстрирован на рис. 10а. Ключевой результат показан на рис. 10б: постоянная решетка вдоль оси *c* скачкообразным образом увеличивается на 0,3 Å. Такое расширение решетки является колоссальным по сравнению с амплитудой ее тепловых колебаний — коэффициент теплового расширения LCO равен $8,5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, так что нормальным образом кристалл должен был бы расплавиться.

Из того факта, что фотодопирование индуцирует колоссальное расширение, следует наличие очень сильного взаимодействия между решеткой и переносящими заряд возбуждениями. Этот вывод не зависит от теоретической модели и, по существу, непосредственно следует из экспериментальных данных. Расширение

решетки не может быть обусловлено магнонами, плазмонами, экситонами и т.д. Конкретнее, расширение вдоль оси *c* может быть обусловлено только *продольными акустическими фононами вдоль оси c* (сЛАР). Сильное взаимодействие с сЛАР является необычным и типичным для структур сверхрешетки с заряженными слоями; тем не менее до сих пор его не замечали.

С другой стороны, из довольно общих и нечувствительных к деталям теоретических построений можно заключить [33], что взаимодействия с оптическими колебаниями вне плоскости также должны быть сильными. Вообще говоря, расширение решетки сопровождается уменьшением энергии связи кристалла. В купратах (и других связанных с ними оксидах) энергия связи имеет главным образом ионное происхождение и может быть оценена как

$$U = \frac{e^2}{2} \sum \frac{q_i q_j}{|r_i - r_j|} + \frac{1}{2} \sum A_{ij} \exp(-B_{ij}|r_i - r_j|).$$

Первый член представляет собой энергию Маделунга; r_i , r_j — координаты ионов, q_i , q_j — их заряды. Второй член — энергия отталкивания сердцевин, которая моделируется взятой по ближайшим соседям суммой членов отталкивания стандартного вида Борна–Майера. Суммы берутся по всем i, j при $r_i \neq r_j$. Этот простой подход хорошо описывает целый ряд свойств — энергию связи, щель переноса заряда, структуру кристалла, сжимаемость и даже критическое давление фазового перехода из орторомбической фазы в тетрагональную. Удобно зафиксировать параметры A_{ij} и B_{ij} так, чтобы минимум полной энергии соответствовал экспериментально определенной структуре. Взаимодействия Ван-Дер-Ваальса и ковалентность в плоскости Cu–O-связей включаются неявно и во всяком случае являются очень малыми (< 1 %) членами. Тогда можно учесть (малые) изменения величин q_i , вызванные химическим или фото-

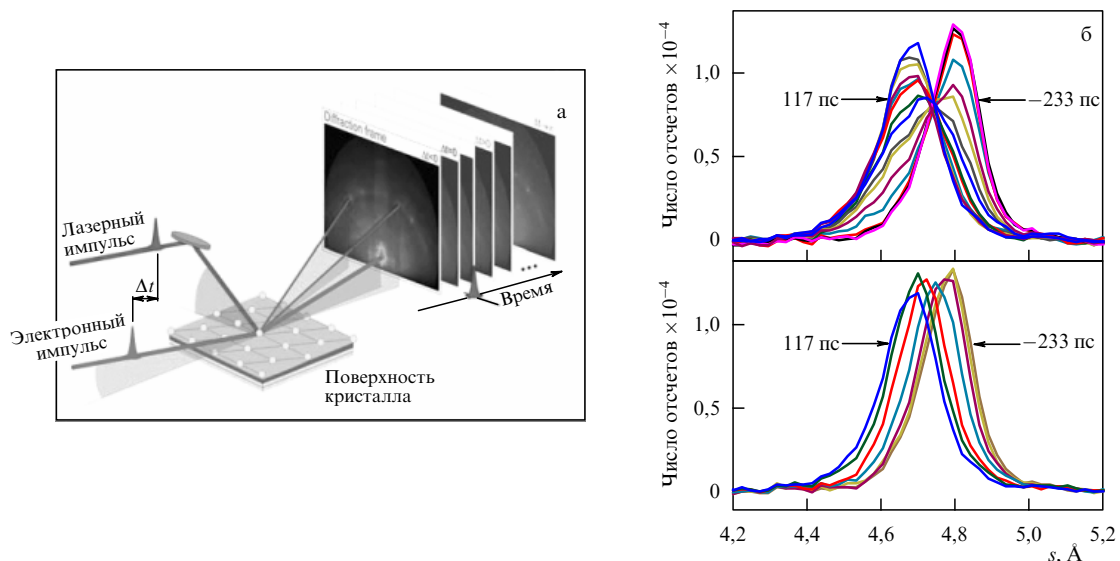


Рис. 10. (а) Схематическое изображение сверхбыстрого RHEED-эксперимента Гедика с соавторами [32]. Пленка $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$, выращенная с помощью МВЕ, подвергалась фотовозбуждению сильными короткими световыми импульсами; структура поверхности анализировалась с использованием пикосекундной электронной дифракции. Путем сканирования времени задержки получены RHEED-"фильмы", на которых видны разрешенные по времени изменения в структуре кристалла. (б) Основной результат: под воздействием фотооблучения пленка расширяется вдоль оси *c* на 0,3 Å (~ 2,5 %).

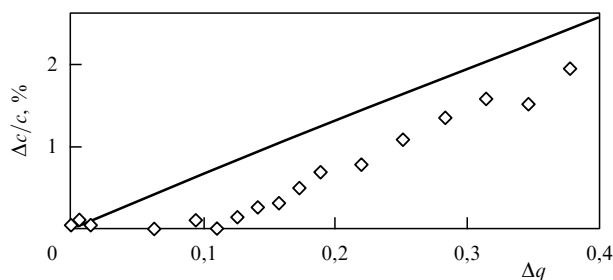


Рис. 11. Колоссальное фотоиндуцированное расширение вдоль кристаллографической оси c в пленке $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$, выращенной с помощью МВЕ: (◇) — эксперимент [32]; сплошная линия — вычисления [33].

допированием, и предсказать индуцируемые искажения решетки. Мы проверили, как эта модель работает в случае химического допирования, по поводу которого опубликованы исчерпывающие данные по дифракции нейтронов, дающие подробную информацию о зависимости всех атомных координат от уровня допирования. Мы обнаружили количественное согласие без всякой подгонки. В первом порядке смещения ионов имеют чисто электростатическую природу, т.е. являются просто следствием изменений зарядов ионов. Применяя тот же алгоритм к фотодопированию эпитаксиально ограниченных пленок, мы предсказываем расширение вдоль оси c , сравнимое с тем, которое наблюдали Гедик и др. (рис. 11). Более того, та же модель предсказывает значительные искажения внутри ячеек, т.е. смещения вдоль оси c ионов La и расположенных в вершинах ионов кислорода (O2). В терминах нормальных мод системы это означает сильное взаимодействие с двумя рамановскими активными модами симметрии A_{1g} — колебаниями La-гантели примерно на частоте 230 см^{-1} и O2-гантели на частоте 440 см^{-1} .

Приведенные выводы на первый взгляд могут показаться странными. В эксперименте Гедика с соавторами световой пучок накачки попадал на пленку в электриче-

ском поле, параллельном CuO_2 -плоскостям, тем не менее мы утверждаем, что это вызывает движение ионов в перпендикулярном (вне плоскости) направлении. На самом деле такое явление наблюдалось давно, но этого не замечали. На рисунке 12 воспроизведены данные рамановского рассеяния из работы [34]. Из рисунка 12а видно, что интенсивность колебательной моды расположенной в вершинах кислорода при частоте $\sim 500\text{ см}^{-1}$ существенно зависит от длины волны света лазера. На рисунке 12б показано более подробно, как эта интенсивность изменяется в зависимости от энергии фотонов; для сравнения приведена зависимость коэффициента поглощения в среде (для того же угла падения). Две спектральные кривые следуют одна за другой; это ясно свидетельствует о наличии резонансного рамановского рассеяния. Странным обстоятельством (которое мы даже сами упустили в нашей первоначальной статье) является то, что электрическое поле света располагается в плоскости, а движение ионов происходит вне плоскости. Признак появления c -осевых фононов (антирезонанс) был также обнаружен в отражательных спектрах в плоскости ab [35]. Если не говорить об экспериментальных артефактах, то единственное объяснение, по-моему, состоит в том, что две подсистемы — электроны и ионы — сильно взаимодействуют между собой. Если это действительно так, то при условии, что подвижные заряды перераспределяются в пределах CuO_2 -плоскости, ионы вне плоскости должны двигаться соответственно; и наоборот, если эти ионы колеблются вдоль оси c , то это может приводить к соответствующему перераспределению плотности заряда электронов в пределах CuO_2 -плоскости.

Коренная причина этой сильной связи состоит в кулоновском взаимодействии, которое действительно плохо экранировано в направлении оси c , — обстоятельство, о котором я всегда знал со времени записи первых поляризационных отражательных спектров монокристаллов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (YBCO) и $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ (BSCCO) еще в 1988–1989 гг. При поляризации в плоскости ab BSCCO выглядит как металл (хотя и плохой, передемпфированный), но при поляризации вдоль оси c он

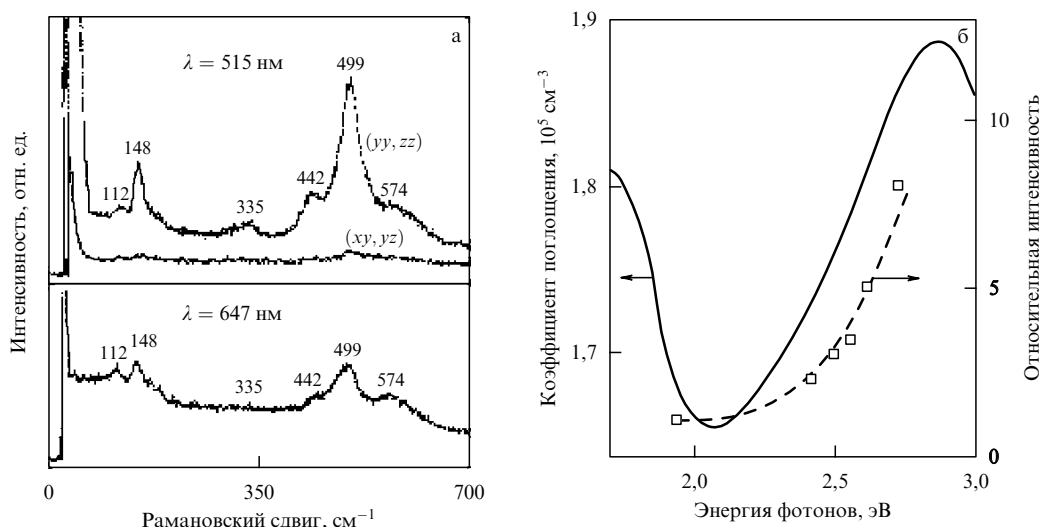


Рис. 12. (а) Спектры комбинационного рассеяния пленки $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ [33]. Отметим, что интенсивность сильной компоненты при частоте 499 см^{-1} , соответствующей частоте колебаний расположенного в вершинах кислорода вдоль оси c , сильно зависит от длины световой волны. (б) Сравнение интенсивности активной рамановской моды и коэффициента поглощения, измеренного в том же образце как функция энергии фотонов [34].

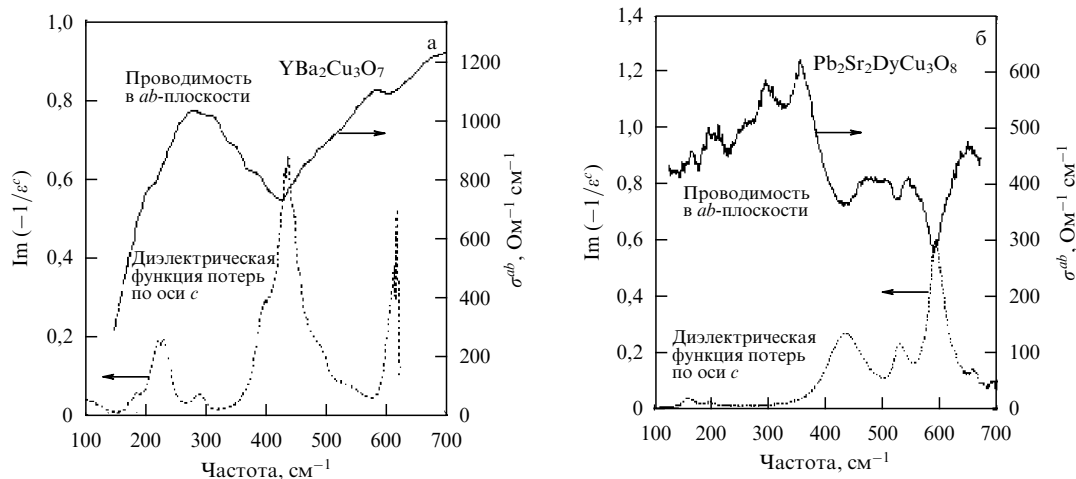


Рис. 13. (а) Оптическая проводимость в плоскости для $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ демонстрирует минимумы, точно соответствующие фоновым пикам в диэлектрической функции потерь вдоль оси c ; это может указывать на сильное взаимодействие фононов вне плоскости с электронами в CuO_2 -плоскости. (б) То же для $\text{Pb}_2\text{Sr}_2\text{DyCu}_3\text{O}_8$ [35].

выглядит как поваренная соль — нет друдевского пика, а есть только сильные дипольно-разрешенные фононы. Измерение (джозефсоновской) плазменной частоты вдоль оси c в BSCCO потребовало работы на протяжении почти десяти лет, поскольку эта частота находится в микроволновой области — более чем на порядок величины ниже частоты рассматриваемых здесь оптических фононов.

Основная проблема здесь состоит в том, что мы ожидаем тех же эффектов и в других структурно и химически подобных ионных оксидах. Действительно, некоторые из них, такие, например, как $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$ и $\text{Ca}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{RuO}_3$, имеют инфракрасные спектры и спектры комбинационного рассеяния (а также другие физические свойства) вполне сходные со спектрами, наблюдаемыми в купратах [36]. Однако ни один из этих оксидов не демонстрирует ВТСП — если они вообще являются сверхпроводящими. Тем самым ясно, что для ВТСП не достаточно, чтобы электроны сильно взаимодействовали с решеткой (включая и моды вне плоскости), — для купратов должно быть еще нечто весьма специфичное, чего мы здесь не замечаем. Многие исследователи в области ВТСП полагают, что эта уникальность заключается в сильных электронных корреляциях, спине $1/2$ и большом значении $J \sim 0,13$ эВ. Однако даже если это и так, то мне кажется опасным игнорировать тот факт, что лежащие в плоскости зарядовые возбуждения сильно взаимодействуют с колебаниями решетки вдоль оси c — эти возбуждения нельзя отделить друг от друга, поскольку они в конечном итоге ответственны и за нормальное проводящее состояние, и за ВТСП. В частности, для того чтобы понять фазовую диаграмму допирования, необходимо учитывать, что при переходе от недопированных купратов к оптимально допированным купратам энергия Маделунга может измениться более чем на 1 эВ на один атом [33]. Поэтому не удивительно, что мы наблюдаем, например, перенос спектрального веса в оптической проводимости при допировании из области высоких энергий (1–2 эВ) в друдевский пик при низких частотах [37], однако сложно понять, как такое можно описать, используя только низкоэнергетический эффективный гамильтониан.

7. "Отпечатки пальцев" поляронного металла

Если электрон-фононное взаимодействие в самом деле является очень сильным, то при низкой плотности носителей заряда это должно приводить к образованию малых поляронов и к некоторому скачкообразному переносу зарядов с температурной зависимостью полупроводникового типа. Теоретически менее ясно, чего следует ожидать в случае высокой плотности допирования. Почти столетия назад Т. Холстейн предположил, что при достаточно низкой температуре (когда величина $k_B T$ становится меньше, чем ширина поляронной зоны) должно возникнуть состояние "поляронного металла" с когерентным переносом зарядов [38, 39]. Мне не известно, наблюдалось ли когда-нибудь это достоверно в каком-либо материале — и даже имеет ли такая концепция шансы на существование теоретически. С другой стороны, если такое состояние существует, то я могу описать, каким оно должно представляться спектроскописту.

Используя простейшую возможную "игрушечную" модель (классическую и решаемую аналитически) не взаимодействующего (друдевского) газа поляронов, можно на самом деле предсказать некоторые необычные свойства оптических спектров [40]. Отражательная способность не должна демонстрировать резкой плазменной границы; при высоких частотах, намного превышающих частоту перехода Франка–Кондона ("раздевание"), электрон чувствует большое затравочное электрон-фононное взаимодействие и его движение становится передемпфированным (рис. 14а). Ожидается, что много интересного будет происходить при низкой температуре и низких частотах: в оптической проводимости следует ожидать появления выраженного минимума, чего-то вроде псевдощели (рис. 14б). Это связано с существованием второго коллективного возбуждения поляронного газа. При высокой частоте имеются плазменные колебания, по существу, затравочных электронов. Однако поскольку здесь имеется дополнительная внутренняя степень свободы, т.е. относительное движение электрона относительно своего фононного облака, существует частота, на которой электроны не осциллируют (так что нет и поглощения), хотя имеются резо-

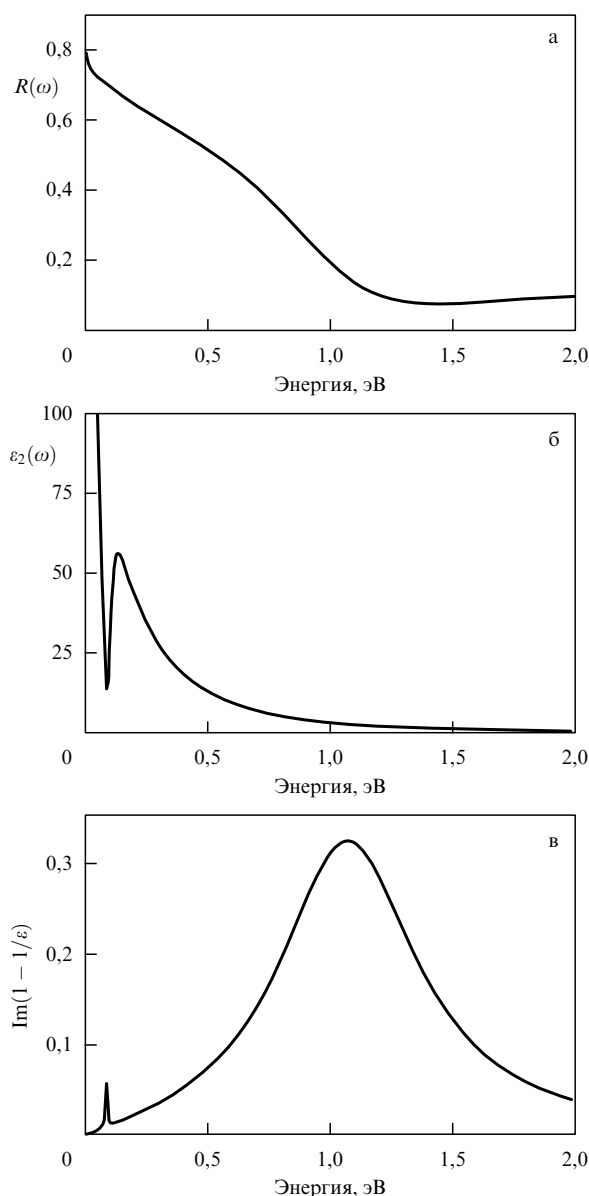


Рис. 14. (а) Отражательная способность друдевского газа из малых поляронов при высокой температуре. (б) При низкой температуре мнимая часть комплексной диэлектрической функции демонстрирует псевдошель; (в) диэлектрическая функция потерь демонстрирует два отделенных друг от друга коллективных возбуждения, при высокой энергии — это обычные плазмоны, а при низкой — продольные колебания фоновых "облаков" [40].

нансные продольные коллективные колебания фоновых "облаков". Это возбуждение не является плазмоном, поскольку оно зарядово нейтрально. Не является оно и звуковой волной, поскольку оно не акустическое — имеется конечная восстанавливающая сила. Это предсказание модельно независимо: такого следует ожидать просто из подсчета степеней свободы. Новое низкоэнергетическое коллективное возбуждение должно быть наблюдаемо при низкой температуре, например, при спектроскопии потерь электронов высокого разрешения (HREELS), как небольшой резкий пик в диэлектрической функции потерь (рис. 14в). Этот пик являлся бы очевидным "отпечатком пальцев" поляронного металла — если таковой существует.

8. Заключение

На основании результатов наших экспериментов с атомарно гладкими тонкими ВТСП-пленками и гетероструктурами (многослойными структурами, сверхрешетками) мы пришли к выводу о том, что ВТСП- и АФ-состояния фазово разделяются на ангстремном масштабе, тогда как ВТСП- и ПЩ-состояния смешиваются на масштабе длин, большем на несколько порядков. Это указывает на то, что ВТСП- и АФ-состояния разделены по энергии, тогда как ВТСП- и ПЩ-состояния должны быть почти вырожденными.

Далее, в таких гетероструктурах мы наблюдали сверхпроводимость границы раздела с высоким значением T_c . По-видимому, ВТСП с температурой T_c в объеме может поддерживаться в купратных слоях толщиной в одну единичную ячейку. Это открытие должно стимулировать исследования флуктуаций в двумерных сверхпроводниках, а также в области физики ВТСП-приборов. Оно также открывает область для изучения ВТСП, индуцированной или усиленной взаимодействиями и спариваниями через границу раздела, с тем чтобы подвергнуть реальной проверке пророчество В.Л. Гинзбурга, высказанное им уже несколько десятилетий назад.

И последнее, но при этом не менее важное замечание: пикосекундные дифракционные эксперименты показали наличие колоссального фотоиндуцированного расширения, что доказывает наличие сильной связи зарядовых возбуждений в плоскости с c -осевыми акустическими фононами. Наши модельные вычисления указывают на то, что вне плоскости оптические фононы также должны быть сильно связаны. Мы полагаем, что это должно составлять важный, в частности для понимания фазовой диаграммы допирования, аспект физики ВТСП.

Итак, мы показали, что инженерия атомных уровней позволяет получать уникальные образцы и делает возможными новые эксперименты, способные пролить свет на некоторые фундаментальные физические проблемы, такие как природа ВТСП.

Благодарности. Во время экспериментов в BNL с нами сотрудничали Г. Логвеннов, В. Гозар, А. Боллинджер и В. Бутко, а при проведении численного моделирования — З. Радович и Н. Божович; их вклады были крайне существенны для работы, обзор которой приведен здесь. Я также благодарен за полезные обсуждения и замечания В.Л. Гинзбургу, Н. Эшкрофту, Т.Х. Гебалле, М.Л. Коэну, Дж.К. Филиппсу, Дж.К. Дэвису, Ж. Заанену, А. Цвелику, П. Аллену и Р. Конику. Данное исследование было поддержано со стороны US DOE, грант № MA-509-MACA.

Список литературы

1. Ginzburg V L *Phys. Lett.* **13** 101 (1964)
2. Гинзбург В Л *ЖЭТФ* **47** 2318 (1964) [*Sov. Phys. JETP* **20** 1549 (1965)]
3. Bozovic I, Eckstein J N, Virshup G F *Physica C* **235–240** 178 (1994)
4. Bozovic I *IEEE Trans. Appl. Superconduct.* **11** 2686 (2001)
5. Gozar A, Logvenov G, Butko V Y, Bozovic I *Phys. Rev. B* **75** 201402(R) (2007)
6. Bozovic I et al. *Phys. Rev. Lett.* **89** 107001 (2002)
7. Bozovic I et al. *Nature* **422** 873 (2003)
8. Abbamonte P et al. *Science* **297** 581 (2002)
9. He J et al. *J. Appl. Phys.* **101** 073906 (2007)

10. Felner I, in *Superconducting and Related Oxides: Physics and Nanoengineering V* (Proc. SPIE, Vol. 4811, Eds I Bozovic, D Pavuna) (Bellingham, Wash.: SPIE, 2002) p. 39
11. Bozovic I et al. *Phys. Rev. Lett.* **93** 157002 (2004)
12. Gozar A, Logvenov G, Bollinger A, Bozovic I (to be published)
13. Капаев В В, Копаяев Ю В *Письма в ЖЭТФ* **68** 211 (1998) [Капаев В В, Копаяев Ю В *JETP Lett.* **68** 223 (1998)]
14. Белявский В И, Копаяев Ю В *Письма в ЖЭТФ* **73** 87 (2001) [Belyavsky V I, Kopaev Yu V *JETP Lett.* **73** 82 (2001)]
15. Belyavsky V I, Kopaev Yu V *J. Supercond. Nov. Magn.* **19** 251 (2006)
16. Leggett A J *Nature Phys.* **2** 134 (2006)
17. Zaanen J et al. *Nature Phys.* **2** 138 (2006)
18. Scalapino D J *J. Supercond. Nov. Magn.* **19** 195 (2006)
19. Anderson P W *Science* **316** 1705 (2007)
20. Ginzburg V L, Maksimov E G *Physica C* **235–240** 193 (1994)
21. Alexandrov A S, Mott N *Polarons and Bipolarons* (Singapore: World Scientific, 1995)
22. Zhao G-M et al. *Nature* **385** 236 (1997)
23. Müller K A J. *Supercond.* **12** 3 (1999)
24. Ginzburg V L *J. Supercond.* **13** 665 (2000)
25. Kulić M L *Phys. Rep.* **338** 1 (2000)
26. Abrikosov A A, in *Superconducting and Related Oxides: Physics and Nanoengineering V* (Proc. SPIE, Vol. 4811, Eds I Bozovic, D Pavuna) (Bellingham, Wash.: SPIE, 2002) p. 1
27. Пономарев Я Г, Максимов Е Г *Письма в ЖЭТФ* **76** 455 (2002) [Ponomarev Ya G, Maksimov E G *JETP Lett.* **76** 394 (2002)]
28. Maksimov E G, Dolgov O V, Kulić M L *Phys. Rev. B* **72** 212505 (2005)
29. Phillips J C *Phys. Rev. B* **71** 184505 (2005)
30. Lee J et al. *Nature* **442** 546 (2006)
31. Newns D M, Tsuei C C *Nature Phys.* **3** 184 (2007)
32. Gedik N et al. *Science* **316** 425 (2007)
33. Radovic Z, Bozovic N, Bozovic I (to be published)
34. Kirillov D, Bozovic I, Char K, Kapitulnik A J. *Appl. Phys.* **66** 977 (1989)
35. Reedyk M, Timusk T *Phys. Rev. Lett.* **69** 2705 (1992)
36. Bozovic I et al. *Phys. Rev. Lett.* **73** 1436 (1994)
37. Uchida S et al. *Phys. Rev. B* **43** 7942 (1991)
38. Holstein T *Ann. Phys. (New York)* **8** 325 (1959)
39. Holstein T *Ann. Phys. (New York)* **8** 343 (1959)
40. Bozovic I *Phys. Rev. B* **48** 876 (1993)

PACS numbers: **74.62.-c, 74.70.-b, 74.78.-w**

DOI: 10.3367/UFNr.0178.200802h.0190

Структурный дизайн сверхпроводников на основе сложных оксидов меди

Е.В. Антипов, А.М. Абакумов

1. Введение

Создание новых материалов с важными физическими свойствами является одной из актуальных задач современной науки. Сейчас разрабатываются разнообразные подходы, позволяющие избежать трудоемких переборов различных вариантов химических составов, условий синтеза и оптимизировать решение этой задачи. Одним из наиболее эффективных является метод структурного дизайна. В рамках этого метода анализируются закономерности "химический состав – структура – свойство" для данного класса материалов, возможные структурные типы для набора химических элементов, позволяющих сформировать нужную кристаллическую структуру, координационные окружения атомов в структуре, характер связи различных атомных группировок. В лаборатории неорганической кристаллохимии химического факультета Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова структурный дизайн применялся

для решения проблемы поиска новых высокотемпературных сверхпроводников на основе сложных оксидов меди. В данном докладе не рассматривается подробно кристаллохимия высокотемпературных сверхпроводников. Основной целью является описание кристаллохимических принципов конструирования новых сверхпроводников, которые позволили авторам получить новые представители этого уникального семейства материалов, а также прогнозировать пути оптимизации их свойств.

2. Особенности строения и стратегия поиска новых высокотемпературных сверхпроводников на основе сложных оксидов меди

Результаты исследований зависимости между составом, структурой и свойствами многочисленных медьсодержащих высокотемпературных сверхпроводящих (ВТСП) оксидов позволили сформулировать структурные и химические критерии, необходимые для возникновения этих свойств:

— слоистый характер структуры, в которой слои (CuO_2) (рис. 1) представляют собой бесконечную сетку соединенных вершинами медь-кислородных квадратов CuO_4 ;

— оптимальные значения межатомных расстояний $\text{Cu}-\text{O}$ в плоскости слоя в интервале 1,90–1,97 Å для осуществления перекрывания $3d_{x^2-y^2}$ -орбиталей меди и $2p_{x,y}$ -орбиталей кислорода с образованием делокализованных состояний в σ^* -зоне;

— оптимальная концентрация носителей заряда в слоях (CuO_2), соответствующая диапазонам формальной степени окисления меди от +2,05 до +2,25 для сверхпроводников дырочного типа и от +1,8 до +1,9 для сверхпроводников с электронным типом допирования.

Атомы меди могут быть также связаны с атомами кислорода, расположенными в соседних слоях. Однако эти связи должны быть существенно длиннее и превышать 2,2 Å. В структурах сверхпроводников для катионов меди реализуются неравноценные химические связи с атомами кислорода: сильные связи (планарные) в плоскости слоя (CuO_2) и значительно более слабые (аксиальные) в перпендикулярном к нему направлении. Структуры сверхпроводников на основе сложных оксидов меди являются слоистыми, в то время как каркасные структуры этих оксидов не обладают сверхпроводящими свойствами.

Наличие отрицательного заряда у слоя (CuO_2) обуславливает необходимость его расположения в структуре между положительно заряженными или нейтральными катионно-анионными слоями. Очевидно, что наиболее

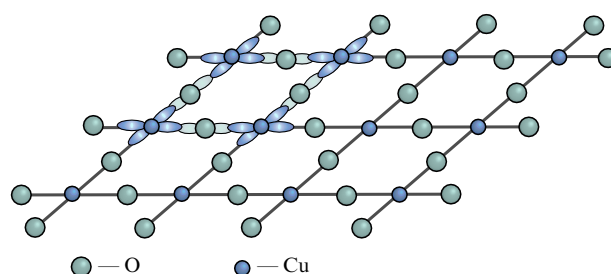


Рис. 1. Строение медькислородного слоя (CuO_2).

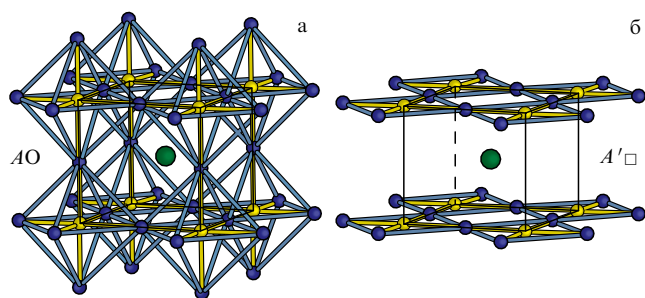


Рис. 2. Структуры перовскита ABO_3 (а) и $CaCuO_2$ (б), в которых слои (CuO_2) чередуются со слоями (AO) или $(A'\square)$.

подходящими для этого являются слои состава (AO) или $(A'\square)$ (где $\square$ — анионная вакансия). На рисунке 2 показан слой (CuO_2) , расположенный между этими слоями в двух простейших структурах: перовскита ABO_3 и $CaCuO_2$ (тетрагональная структура аниондефицитного перовскита). Этот слой по строению (расположению атомов и геометрическим характеристикам) оптимально соответствует структуре перовскита ABO_3 , в которой условно можно выделить слои двух типов: (AO) и (BO_2) , чередующиеся друг с другом вдоль оси 4-го порядка. Вследствие этого все сверхпроводящие сложные оксиды меди имеют структуры, производные от перовскита или содержащие перовскитоподобный фрагмент в качестве одного из структурных блоков.

Сложный оксид со структурой перовскита может быть синтезирован при выполнении критерия электронейтральности и соответствия катион-анионных расстояний критерию Гольдшмидта: $d_{A-O} \approx \sqrt{2}d_{B-O}$. При выборе в качестве B -катиона Cu^{2+} основной проблемой является соблюдение электронейтральности. Катионы меди в слоях (CuO_2) имеют формальную степень окисления близкую к +2, вследствие чего формальный заряд слоя должен быть близок к -2 и соответственно заряд слоя (AO) должен быть равен +2. Это затрудняет выбор катиона A -типа, так как металлы с формальным зарядом +4 имеют слишком малые радиусы, координационные числа и межатомные расстояния с кислородом. Эти противоречия можно преодолеть посредством синтеза соединений с аниондефицитными перовскитоподобными структурами ABO_{3-x} ($0 < x \leq 1$; например, $CaCuO_2$ или $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$) или соединений со структурами срастания. Последние составляют большинство известных сверхпроводящих сложных оксидов меди.

Несмотря на многообразие составов сверхпроводящих фаз со структурами срастания, они могут быть описаны общей формулой $B_m A_2 A'_{n-1} Cu_n O_{2n+2+x}$, представленной согласно последовательности слоев в виде

$$(AO)(BO_x)_m(AO)(CuO_2)[(A'\square)(CuO_2)]_{n-1} \times \\ \times (AO)(BO_x)_m(AO),$$

где $0 \leq x \leq 1$, $m = 0, 1, 2$ и $n = 1, 2, 3, \dots$, A, A' — катионы щелочноземельных или редкоземельных металлов, B — меньший по размеру катион, например Hg^{2+} , Tl^{3+} , Pb^{2+} и др. Эти слои формально объединяются в блоки типа перовскита, флюорита и хлористого натрия, так как расположение катионов и анионов в этих фрагментах соответствует их расположению в данных простейших неорганических структурах. В случае флюоритного блока (R_2O_2) вместо слоя $(A'\square)$ появляется последова-

тельность трех слоев $(R)O_2(R)$, где R — трех- и четырехвалентные редкоземельные элементы. Сверхпроводящие слои (CuO_2) расположены в перовскитных блоках, и их число на элементарную ячейку изменяется в пределах от 1 до n (обычно n не превышает 5–7). Если $n \geq 2$, то между этими слоями расположены бескислородные $(A'\square)$ -слои или флюоритный блок при $n = 2$. Остальные диэлектрические блоки обеспечивают стабильность структур, в частности компенсируют отрицательный заряд (CuO_2) -слоя. Эти фрагменты обладают формальным положительным зарядом, который можно варьировать с помощью гетеровалентного замещения катионов (анионов) или изменением количества кислорода, что позволяет достигать оптимальной для появления сверхпроводимости концентрации дырок в зоне проводимости. На рисунке 3 показана схема образования структуры срастания, в которой перовскитный блок чередуется с блоками структур $NaCl$ и флюорита.

Параметры кубических элементарных ячеек ряда оксидов со структурами типа $NaCl$ и CaF_2 находятся в интервале 5,2–5,7 Å. Расстояния катион–катион в этих структурах близки к соответствующим расстояниям в структурах типа перовскита, у которых параметр a обычно имеет значение 3,7–4,1 Å ($a_{NaCl} \approx a_{CaF_2} \approx \sqrt{2}a_{пер}$). Гранецентрированные элементарные ячейки типа $NaCl$ и флюорита могут быть преобразованы к тетрагональным объемноцентрированным ячейкам с параметрами a близкими к $a_{пер}$. Важно отметить, что мотив расположения катионов в ячейке перовскита и в трансформирован-

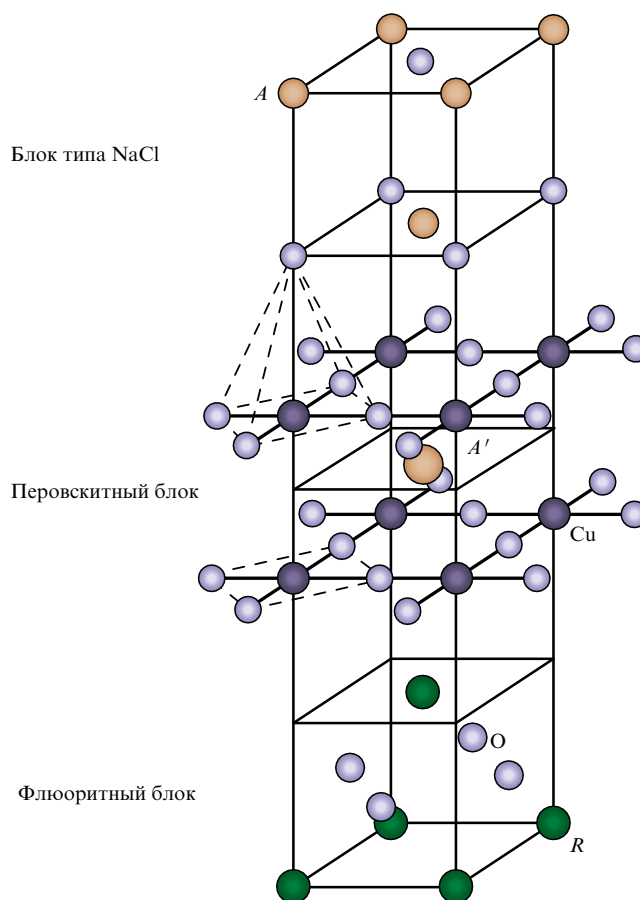


Рис. 3. Схема образования структуры срастания, состоящей из чередующихся блоков структур типа $NaCl$, перовскита и флюорита.

ных ячейках флюорита и NaCl один и тот же, однако координаты атомов кислорода различны.

Слоистый характер структур всех известных медных ВТСП полностью соответствует предложенной В.Л. Гинзбургом «квазидвумерной модели, в которой плоский проводник (в данном случае медькислородные слои (CuO_2)) соприкасается с диэлектриком (блоки типа флюорита, хлористого натрия или слои ($\text{AO}/(\text{A}'\square)$), скажем, с диэлектрической пленкой. Развитие этого варианта — чередование тонких проводящих слоев с диэлектрическими слоями по типу "сэндвича"» [1].

Структуры с подобными последовательностями слоев устойчивы только в том случае, когда межатомные расстояния в любом слое соразмерны аналогичным расстояниям в ниже- и вышележащих слоях в плоскости (ab). Нарушение соразмерности вызывает сильные искажения слоев (CuO_2), что приводит к ухудшению сверхпроводящих свойств вплоть до подавления сверхпроводимости. В структурах Bi-содержащих сверхпроводников $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4+\delta}$ величины планарных расстояний Cu–O находятся в интервале 1,9–1,95 Å, в этом случае значения межатомных расстояний Sr–O и Bi–O должны быть равными 2,7–2,75 Å, что является типичным значением для катиона стронция, но слишком большим для катиона висмута. Кооперативные смещения атомов в слоях ($\text{BiO}_{1+\delta/2}$) приводят в результате к образованию типичных расстояний и координационных чисел для этого катиона. Последовательность таких смещений атомов (несоразмерных модуляций) становится возможной вследствие внедрения дополнительного атома кислорода (δ) приблизительно в каждую пятую ячейку. В противном случае смещения атомов Bi и O приводили бы к расположению одноименных ионов в этом и соседнем слоях друг над другом. В результате кооперативных смещений и внедрения дополнительного атома кислорода достигается соразмерность чередующихся слоев в структурах Bi–ВТСП, но и одновременно возникают искажения слоев, включая слои (CuO_2). В сильно искаженной структуре $\text{Bi}_{2+x}\text{Sr}_{2-x}\text{CuO}_{6+\delta}$ T_c не превышает 20 К, несмотря на характерную для сверхпроводников этого типа концентрацию дырок в зоне проводимости. Температура сверхпроводящего перехода возрастает до 86 и 108 К для второго и третьего членов Bi-содержащего гомологического семейства, которые имеют значительно менее искаженные слои (CuO_2) в структуре. Однако возможности дальнейшего возрастания T_c для семейства сверхпроводников $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4+\delta}$ за счет увеличения числа слоев (CuO_2) в перовскитном блоке являются исчерпанными, вследствие того, что количество (δ) сверхстехиометрического кислорода, связанного сильными связями с катионами висмута, не может изменяться в широком интервале значений и имеет близкие значения для всех соединений семейства.

Варьирование катионного состава блоков и формальной степени окисления меди, сопровождающееся изменением межатомных расстояний Cu–O, позволяет изменять геометрические размеры блоков и при выборе соответствующего метода синтеза получать необходимое соединение. При прогнозировании новых структур сростания необходимо принимать во внимание кристаллохимические особенности катионов (ионный радиус, координационное число, характер химической связи с кислородом), химическую совместимость ионов (отсут-

ствие сильных окислителей и восстановителей одновременно) и электронейтральность элементарной ячейки в целом. Выбор методов синтеза должен быть продиктован химической спецификой исходных веществ и необходимыми степенями окисления индивидуальных катионов в конечной структуре.

Важным кристаллохимическим критерием существования сверхпроводимости с высокими значениями T_c является отсутствие сильных локальных искажений слоя (CuO_2), которые могут быть вызваны статистическим совместным расположением различных катионов (например двух- и трехвалентных) в одной кристаллографической позиции в соседних слоях. Различие в кристаллохимических свойствах этих катионов приводит к формированию у них различных координационных полиэдров с атомами кислорода, в том числе с атомами кислорода, связанными с атомами меди, вызывая тем самым локальные искажения слоя (CuO_2). В результате по мере возрастания этих искажений происходит уменьшение T_c вплоть до полного подавления сверхпроводимости.

На рисунке 4 приведена карта распределения электронной плотности атома кислорода, находящегося в аксиальной позиции по отношению к катиону меди из слоя (CuO_2) в структуре $\text{Nd}_{1.7}\text{Ba}_{1.3}\text{Cu}_3\text{O}_{7.15}$ [2]. Отчетливо видно ее смещение с оси 4-го порядка, вызванное совместным расположением катионов бария и неодима в одной кристаллографической позиции. В результате этого смещения у катионов Ba и Nd формируются характерные для них координационные окружения, сопровождающиеся возникновением различных аксиальных связей Cu–O и деформациями слоя (CuO_2).

Необходимо отметить, что традиционное определение структуры с использованием нейтронных или рентгеновских дифракционных данных не позволяет выявить подобные искажения, так как результатом уточнения атомных параметров является только увеличенные значения тепловых параметров атомов, имеющих в этом случае статистический характер смещений, а не динамическую природу. Для более адекватного описания расположения атомов необходимо использовать прецизионные данные, полученные на совершенных монокристаллах, что сопряжено с большими экспериментальными сложностями. Attfield et al. [3] предложили использовать параметр беспорядка σ^2 , характеризующий величину различия геометрических размеров катионов, статистически расположенных в одной позиции, для оценки линейного уменьшения T_c с увеличением этого параметра.

Данная причина, с нашей точки зрения, является также основным фактором, обуславливающим низкие значения T_c или отсутствие сверхпроводимости у всех структур сростания, содержащих флюоритные фрагменты, в которых наряду с трехвалентными редкоземельными катионами располагаются и четырехвалентные катионы (Ce или Th). Структуры сростания с флюоритным блоком можно формально описать как результат "замещения" слоя ($\text{A}'\square$), расположенного между двумя слоями (CuO_2) в структуре-прототипе, флюоритным блоком (R_2O_2). Подобное "замещение", показанное на рис. 5, происходит вследствие близости геометрических размеров флюоритного и перовскитного блоков в плоскости (ab) и сохранения зарядового баланса. В таблице 1 приведены максимальные значения

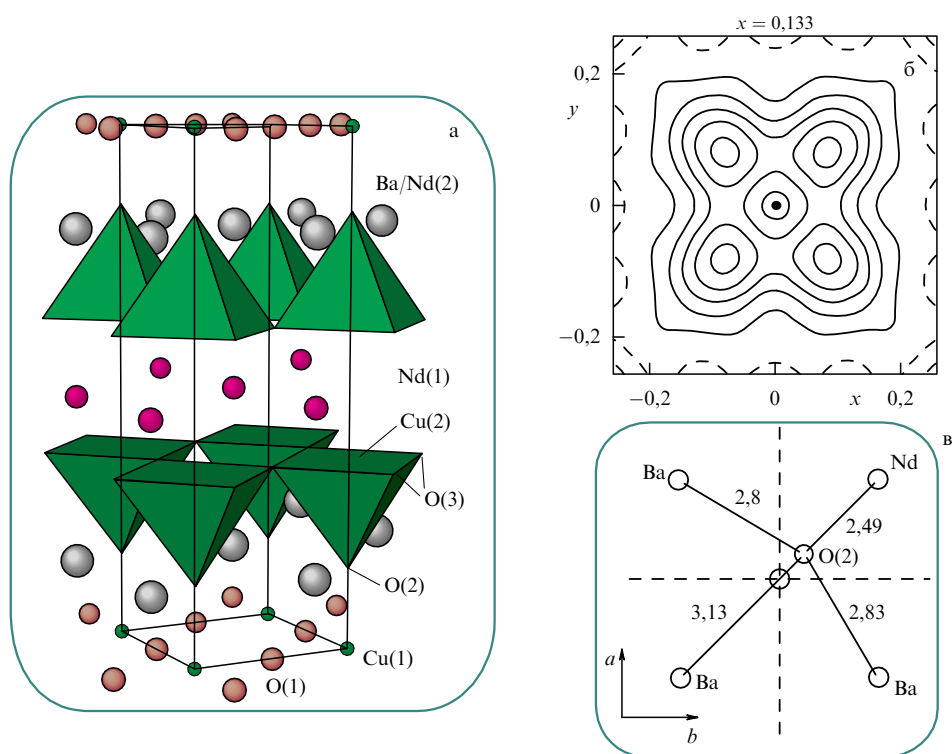


Рис. 4. Кристаллическая структура $\text{Nd}_{1.7}\text{Ba}_{1.3}\text{Cu}_3\text{O}_{7.15}$ (а), карта электронной плотности атома кислорода $\text{O}(2)$ (б) и межатомные расстояния $\text{Nd}-\text{O}(2)$ и $\text{Ba}-\text{O}(2)$ (в).

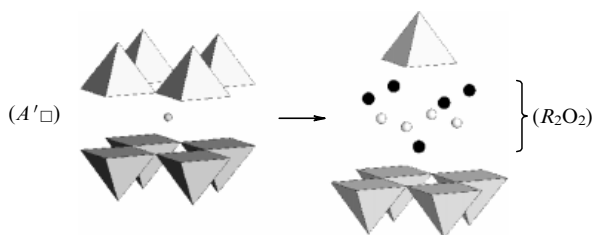


Рис. 5. Схема "замещения" слоя ($A'\square$) флюоритным блоком (R_2O_2) в структурах слоистых оксидов меди.

Таблица 1. T_c сложных оксидов меди с флюоритными блоками и структур-прототипов

"Флюоритная" фаза	T_c	Структура-прототип	T_c
$\text{La}_{0.9}\text{Sm}_{0.9}\text{Sr}_{0.2}\text{CuO}_{3.97}$	27 K [4]	$\text{La}_{1.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CaCu}_2\text{O}_6$	60 K [5]
$\text{Pb}_2\text{Sr}_2\text{Eu}_{1.33}\text{Ce}_{0.67}\text{Cu}_3\text{O}_{10}$	24 K [6]	$\text{Pb}_2\text{Sr}_2\text{Y}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Cu}_3\text{O}_8$	70 K [7]
$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Eu}_{1.7}\text{Ce}_{0.3}\text{Cu}_2\text{O}_{10+\delta}$	28 K [8]	$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$	86 K [9]
$\text{Eu}_2\text{Ba}_{1.33}\text{Ce}_{0.67}\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$	40 K [10]	$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$	93 K [11]

T_c для полученных различных сверхпроводников с флюоритными блоками и их структур-прототипов. Соединения с флюоритными блоками имеют существенно более низкие температуры перехода в сверхпроводящее состояние по сравнению с таковыми для структур-прототипов. Вероятной причиной этого является статистическое распределение различных катионов в слоях, близлежащих к слоям (CuO_2), вызывающее беспорядок в структуре и локальные искажения этих слоев.

3. Ртутьсодержащие сверхпроводящие сложные оксиды меди $\text{HgBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+2+\delta}$

В структурах большинства Cu -содержащих сверхпроводников имеется фрагмент, состоящий из трех чередующихся слоев: $(\text{CuO}_2)(\text{MO})(\text{AO})$ (см. рис. 3, блок типа NaCl). Структуры с подобными последовательностями устойчивы только в том случае, если межатомные расстояния в любом слое соразмерны аналогичным расстояниям в ниже- и вышележащих слоях, причем наиболее важным является согласование между слоями (CuO_2) и (MO) . С точки зрения геометрического критерия оптимальными катионами для расположения в позиции M являются Ba^{2+} , Sr^{2+} или La^{3+} . Использование подходящих по размеру катионов щелочных металлов в этой позиции не позволяет совместно с другими структурными фрагментами компенсировать избыточный отрицательный заряд слоя (CuO_2) в оксидных структурах. Для достижения высоких T_c у сложных оксидов меди необходимо, чтобы катионные позиции в близлежащих к (CuO_2) слоях были заняты катионами одного сорта. В противном случае различие в кристаллохимических свойствах катионов, располагающихся в одной позиции, вызывает локальные искажения в структуре, что обуславливает понижение T_c и в конечном итоге подавление сверхпроводимости [3].

В связи с тем, что кристаллохимические свойства катионов A -типа сильно влияют на строение слоя (CuO_2) и соответственно на сверхпроводящие свойства соединений, было сделано предположение, что оптимальным вариантом структуры могут обладать соединения, содержащие в этой позиции катионы двухвалентной ртути. Для них в оксидных фазах характерна гантелеобразная координация, которая, например,

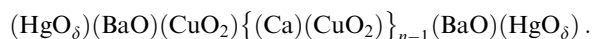
реализуется в структурах $M\text{HgO}_2$ ($M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$). Для образования подобной координации у катионов Hg^{2+} в структуре слоистого оксида необходимо присутствие атомов кислорода только в соседних слоях, в то время как их наличие в слое с катионами ртути является необязательным. Отсутствие стерических затруднений и слабая химическая связь с соседними катионами позволяют изменять в этом слое заселенность анионной позиции атомами кислорода и варьировать концентрацию дырок в зоне проводимости. Следует также отметить, что катионы Hg^{2+} обладают оптимальным формальным зарядом для достижения электронейтральности структуры. В этих структурах несоразмерность слоев (MO) и (HgO_δ) должна отсутствовать, так как связь $\text{Hg}-\text{O}$ в слое (HgO_δ), которая должна быть очень слабой, не может оказывать существенного влияния на соразмерность других структурных фрагментов и на сверхпроводящие свойства слоистых оксидов меди с данным структурным блоком.

Кристаллохимическое моделирование позволило предположить возможность синтеза нового семейства сверхпроводников: $\text{HgBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+2+\delta}$. В разделе 4 будут кратко обсуждены их кристаллические структуры и сверхпроводящие свойства. Более подробную информацию можно найти в обзоре [12].

4. Кристаллические структуры

$\text{HgBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+2+\delta}$

Структуры трех первых членов семейства показаны на рис. 6. Схематично структуры $\text{HgBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+2+\delta}$ могут быть представлены в виде последовательности слоев, чередующихся вдоль оси c элементарной ячейки:



Все соединения имеют тетрагональные примитивные ячейки с близкими параметрами a , в то время как параметр c возрастает при увеличении толщины перовскитного фрагмента в соответствии с формулой $c \approx 9,5 + 3,2 \times (n - 1)[\text{\AA}]$.

Структуры $\text{HgBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+2+\delta}$ очень близки к соответствующим структурам соединений гомологического семейства $\text{TiBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+2+\delta}$. Основное различие заключается в количестве атомов кислорода в слоях с атомами Hg или Ti . В структурах Ti -содержащих сверхпроводников степень заполнения кислородной позиции

(δ) весьма незначительно отличается от единицы, независимо от числа слоев (CuO_2) в структурах, так как эти атомы кислорода необходимы для создания характерной координации для ионов Ti^{3+} . Напротив, в структурах $\text{HgBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+2+\delta}$ содержание слабосвязанного сверхстехиометрического кислорода в слое с катионами Hg^{2+} может изменяться в очень широких пределах с помощью термообработок при различных температурах и различных парциальных давлениях кислорода. Сверхстехиометрический кислород сильно влияет на степень окисления меди в слоях (CuO_2) и температуру перехода в сверхпроводящее состояние. Для разных членов гомологического ряда $\text{HgBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+2+\delta}$ формальная степень окисления атомов меди может быть рассчитана по следующей формуле: $V_{\text{Cu}} = 2(n + \delta)/n$.

В структурах данного семейства блок со структурой типа NaCl имеет одинаковое строение во всех соединениях и состоит из трех чередующихся слоев: (BaO), (HgO_δ), (BaO). В целом, при возрастании n происходит увеличение δ , однако диапазоны δ для различных гомологов могут перекрываться. Например, для Hg -1201 значения δ , полученные из нейтронографических данных, составляют 0,06–0,23 [13, 14], а для Hg -1212 — 0,08–0,35 [15–17]. Катионы Hg^{2+} имеют характерное гантелеобразное окружение из ближайших атомов кислорода из слоев (BaO) с $\text{Hg}-\text{O} \approx 1,95 \text{ \AA}$. Сверхстехиометрические атомы кислорода из слоя (HgO_δ) находятся на значительном удалении от атомов ртути ($\text{Hg}-\text{O} \approx 2,7\text{--}2,76 \text{ \AA}$) и не участвуют в образовании сильной химической связи с этими катионами.

Координация атомов меди, расположенных в слоях (CuO_2), изменяется при возрастании толщины перовскитного фрагмента от октаэдрического в структуре $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ до тетрагонально-пирамидального в $\text{HgBa}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{6+\delta}$, а затем до квадратного и тетрагонально-пирамидального в $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$ и в структурах более высоких гомологов. Октаэдры и тетрагональные пирамиды сильно вытянуты вдоль оси c , вследствие ян-теллеровского искажения. В таблице 2 приведены расстояния $\text{Cu}-\text{O}$ и $\text{Ba}-\text{O}$ в структурах с $n = 1\text{--}3$.

Характерной особенностью строения Hg -содержащих сверхпроводников является очень длинное расстояние $\text{Cu}-\text{O}$ до аксиального атома кислорода в полиэдрах меди, изменяющееся в пределах 2,75–2,8 $\text{\AA}$ для разных членов серии, что приводит к очень слабому взаимодействию между этими атомами. Это расстояние значительно длиннее, чем соответствующие расстояния в структурах других медьсодержащих сверхпроводников. Например, в структуре $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ ($T_c = 92 \text{ K}$) расстояние $\text{Cu}-\text{O}$ составляет 2,32 $\text{\AA}$. Другой отличительной особенностью является отсутствие значительных смещений атомов в слоях, вызванных их несоразмерностью. Внедряющиеся атомы кислорода не вызывают появления сверхструктуры или ромбических искажений, так как располагаются в центре квадрата, образованного атомами ртути. Вследствие указанных особенностей слои (CuO_2) в структурах Hg -содержащих сверхпроводников имеют строение наиболее близкое к идеальному по сравнению со строением известных сверхпроводящих сложных оксидов меди. В структурах Hg -1212 и Hg -1223 слои (CuO_2) практически плоские, несмотря на асимметричную тетрагонально-пирамидальную координацию меди. Подобное идеальное строение, возможно, являет-

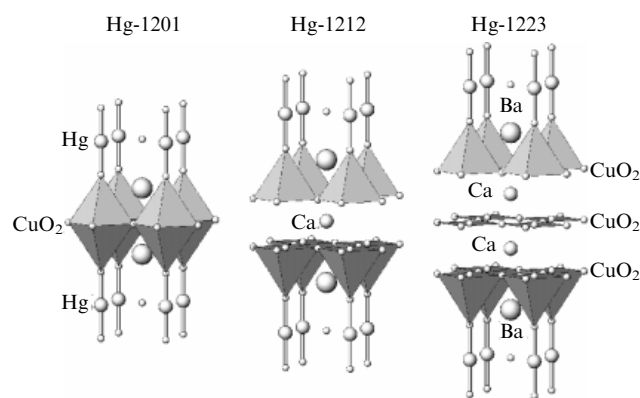


Рис. 6. Кристаллические структуры $\text{HgBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+2+\delta}$ с $n = 1, 2$ и 3.

Таблица 2. Некоторые межатомные расстояния [Å] в $\text{HgBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+2+\delta}$ ($n = 1 - 3$)

Соединение	δ	$\text{Cu}-\text{O}_{\text{план}}$	$\text{Cu}-\text{O}_{\text{акс}}$	$\text{Ba}-\text{O}_{\text{Hg}}$	$\text{Ba}-\text{O}_{\text{Cu}}$
Hg-1201	0,06	1,9432	2,803	2,866	2,726
	0,12	1,9426	2,787	2,841	2,733
	0,19	1,9398	2,771	2,834	2,734
	0,23	1,9365	2,750	2,787	2,751
Hg-1212	0,08	1,9320	2,824	2,848	2,733
	0,22	1,9290	2,799	2,807	2,758
	0,28	1,9272	2,798	2,773	2,773
	0,35	1,9263	2,787	2,749	2,778
Hg-1223*	0,41	1,9252	2,751	2,55, 2,94	2,92, 2,63

* Приведены данные для двух позиций атомов Ba.

ся основной структурной причиной существования сверхпроводимости в этих соединениях при температурах наиболее высоких среди температур всех известных на сегодня сверхпроводников.

В структурах $\text{HgBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+2+\delta}$ происходит закономерное уменьшение планарных расстояний $\text{Cu}-\text{O}$ при увеличении δ в структуре каждого члена семейства вследствие окисления атомов меди, а также при возрастании толщины перовскитного фрагмента. В последнем случае интересно проанализировать взаимосвязь между изменениями различных межатомных расстояний при переходе к структурам с большим числом слоев (CuO_2). Для достижения одинаковой степени окисления меди в этих структурах необходимо внедрение большего количества сверхстехиометрического кислорода в Hg-содержащий слой с возрастанием n . В результате возрастает доля атомов бария, смещающихся по направлению к дополнительному аниону, что находит отражение в уменьшении расстояний $\text{Ba}-\text{O}_{\text{Hg}}$ и увеличении расстояний $\text{Ba}-\text{O}_{\text{Cu}}$ между катионами Ba^{2+} и атомами кислорода из слоя (CuO_2) (рис. 7 и табл. 2). Таким образом взаимодействие между атомами Ba и этими атомами кислорода ослабевает, что компенсируется уменьшением планарного расстояния $\text{Cu}-\text{O}$. Поэтому последовательное увеличение толщины перовскитного фрагмента в структурах $\text{HgBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+2+\delta}$ за счет внедрения дополнительного блока CaCuO_2 вызывает сжатие

межатомных планарных расстояний в структурах более высоких гомологов и может быть представлено как анизотропное "химическое" сжатие. Планарное взаимодействие $\text{Cu}-\text{O}$ сильно влияет на значение критической температуры, как будет показано в разделе 5.

Последовательное увеличение толщины перовскитного фрагмента не приводит к существенным структурным изменениям в структурах высших гомологов. Исследование структур этих соединений существенно затрудняется вследствие наличия примесей и высоких концентраций дефектов упаковки. С возрастанием числа n увеличивается концентрация этих дефектов, в которых последовательности слоев соответствуют другим членам семейства [18].

5. Сверхпроводящие свойства

$\text{HgBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+2+\delta}$

Температуры перехода в сверхпроводящее состояние у фаз $\text{HgBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+2+\delta}$ сильно зависят от двух параметров: кислородного содержания (δ) и количества (n) слоев (CuO_2) в их структурах. Интересно отметить, что в обоих случаях эти зависимости имеют куполообразный вид [19–21].

На рисунке 8 показана зависимость T_c от n . Приведенные значения T_c отвечают максимальным значениям, найденным для каждого из сверхпроводников. Наблюдается последовательное возрастание температуры перехода от первого члена гомологического семейства (97 К) ко второму (127 К) и третьему (135 К), после которого происходит уменьшение температуры для четвертого (127 К), пятого (110 К) и шестого (107 К) членов этого семейства. Одной из возможных причин уменьшения T_c для высших гомологов может являться искажение внешних слоев (CuO_2) при возрастании n в их структурах из-за уменьшения расстояния $\text{Cu}-\text{O}_{\text{акс}}$. Усиление взаимодействия между этими атомами вызывает смещения атома меди из плоскости по направлению к аксиальному кислороду, что приводит к искажению валентных углов $\text{O}-\text{Cu}-\text{O}$ и нарушению планарности этих слоев (CuO_2).

Общим правилом для сверхпроводящих сложных оксидов меди является зависимость температуры перехода в сверхпроводящее состояние от концентрации дырок в зоне проводимости (или формальной степени окисления меди). Оптимальная степень окисления для сверхпроводников дырочного типа лежит в диапазоне значений $+2,10 - +2,20$, при которых соединения проявляют, как правило, максимальные значения T_c . За границей этого интервала T_c уменьшается. Таким образом, зависимость температуры перехода от формальной

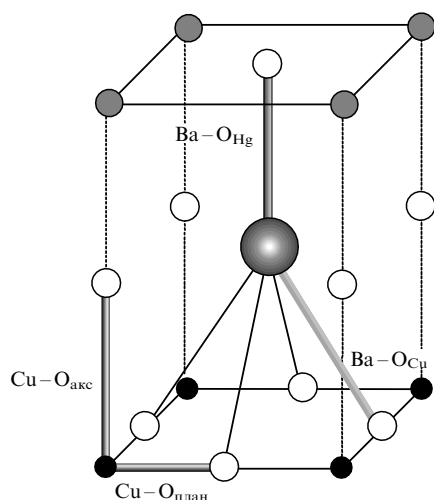


Рис. 7. Некоторые межатомные расстояния в структурах $\text{HgBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+2+\delta}$.

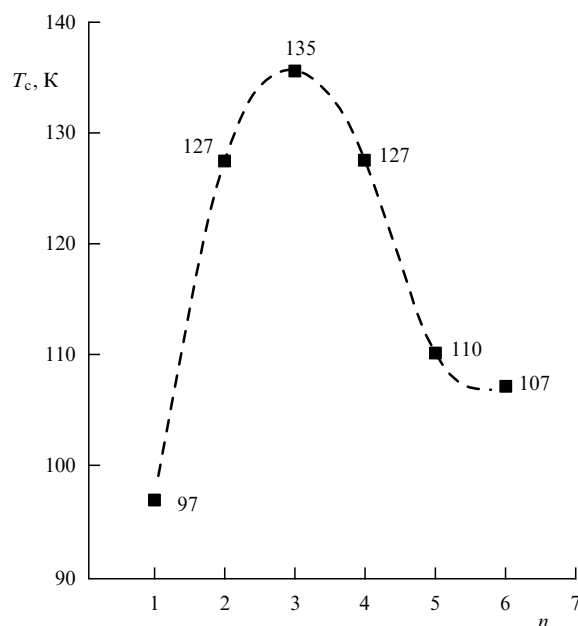


Рис. 8. Зависимость T_c от числа слоев (CuO_2) n для $\text{HgBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+2+\delta}$.

степени окисления меди должна иметь куполообразный характер. Подобное правило выполняется в том случае, если в структуре сверхпроводника имеется только один тип окисляемого элемента — атомы меди в слое (CuO_2) .

Если присутствуют несколько типов атомов меди или другой элемент, который может окисляться, подобная зависимость имеет гораздо более сложный характер, вследствие возможного перераспределения зарядов между различными структурными фрагментами. На значение T_c также сильно влияют структурные факторы, определяющие строение слоев (CuO_2) .

Как было показано выше, соединения $\text{HgBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+2+\delta}$ обладают оптимальными для появления сверхпроводимости структурами, так как в них отсутствуют искажения, обусловленные несоразмерностью межатомных расстояний и неоднородностью распределения катионов в близлежащих слоях. Более того, в структурах первых членов гомологического семейства ($\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ и $\text{HgBa}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{6+\delta}$) присутствует только один тип атомов меди. Вследствие этого зависимость T_c от формальной степени окисления меди, изменяемой посредством варьирования δ , для этих соединений должна иметь куполообразный характер, что подтверждается проведенными экспериментами. Сверхпроводимость в $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ может быть подавлена при сильном возрастании индекса δ . Синтез несверхпроводящего, переокисленного соединения Hg-1201 был проведен под высоким давлением. Для этого образца $V_{\text{Cu}} = +2,28$ соответствует установленному ранее для других сверхпроводящих оксидов меди диапазону значений V_{Cu} , за пределами которого сверхпроводимость подавляется [14].

Для членов гомологического семейства с $n \geq 2$ использование иодометрического титрования для определения V_{Cu} осложнялось присутствием примесных фаз. Расстояние $\text{Cu}-\text{O}$ в слое (CuO_2) определяется формальной степенью окисления меди, изменяемой посредством

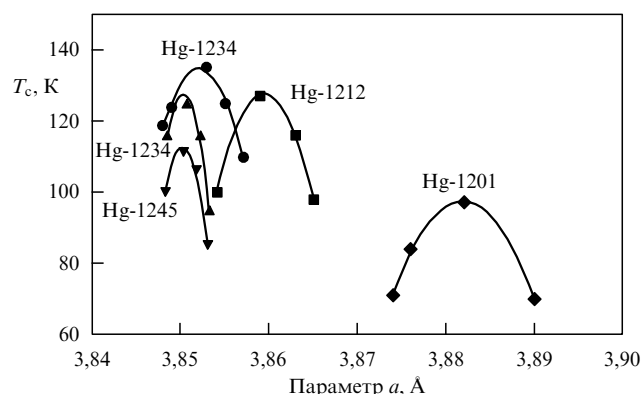


Рис. 9. Зависимость T_c от значения параметра a для соединений $\text{HgBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+2+\delta}$.

варьирования δ . Вследствие планарности этого слоя значение параметра a элементарной ячейки Hg-содержащих сверхпроводников приблизительно равно удвоенному расстоянию $\text{Cu}-\text{O}$. Поэтому изменение параметра a после различных термообработок позволяет судить о характере изменения δ . На рисунке 9 приведены зависимости $T_c(a)$ для пяти членов семейства, также имеющие куполообразный характер. Интересным фактом является последовательное увеличение максимальных значений T_c в ряду Hg-1201–Hg-1212–Hg-1223 при уменьшении параметра a и, следовательно, расстояний $\text{Cu}-\text{O}_{\text{план}}$ (см. табл. 2), причина которого была обсуждена в разделе 4. Таким образом, последовательное увеличение толщины перовскитного фрагмента в этом ряду соединений может быть формально рассмотрено как модифицирование структуры, вызывающее анизотропное сжатие планарных межатомных расстояний, что может являться причиной возрастания T_c .

Впервые существенное возрастание T_c в $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$ при сверхвысоких давлениях было установлено С.В. Чу с сотрудниками [22]. Температура перехода у этого соединения сильно увеличивается с возрастанием внешнего давления и достигает 164 К при давлении около 31 ГПа [23, 24]. Увеличение под воздействием давления температуры перехода для Cu-содержащих сверхпроводников, которые в нормальном состоянии демонстрируют дырочный тип проводимости, представляет собой хорошо известное явление. Однако особенность выполненных экспериментов на Hg-1223 и других соединениях семейства заключается в достижении рекордных значений T_c , существенно превышающих ранее достигнутые величины. Важным выводом из этих результатов является принципиальная возможность существования сверхпроводимости с $T_c = 150-160$ К при атмосферном давлении в структурах, в которых расстояния $\text{Cu}-\text{O}$ имеют значения, реализующиеся в структурах $\text{HgBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+2+\delta}$ под внешним давлением.

Нейтроннографическое определение структур этих сверхпроводников под давлением позволило выявить основные закономерности изменения межатомных расстояний [25–29]. Длина связи $\text{Hg}-\text{O}$ практически не изменяется при возрастании давления из-за сильноковалентного характера связи. Сжатие структур вдоль оси c обусловлено значительным уменьшением аксиального расстояния $\text{Cu}-\text{O}$. Изотропное внешнее давление вызы-

вает также уменьшение планарного расстояния Cu–O, но в меньшей степени.

Интересные предположения можно сделать о различном характере влияния на температуру сверхпроводящего перехода внешнего изотропного давления и анизотропного "химического" сжатия планарных расстояний Cu–O, обусловленного увеличением толщины перовскитного фрагмента в ряду Hg-1201–Hg-1212–Hg-1223. В этом ряду аксиальные расстояния CuO практически не изменяются (см. табл. 2), что позволяет предположить наличие наибольшего влияния величины планарного расстояния на значение T_c . Рассчитанное из структурных данных для этих соединений, имеющих максимальные величины T_c , значение $dT_c/d(\text{Cu–O}_{\text{план}})$ превышает $-1000 \text{ K } \text{\AA}^{-1}$ для данного ряда. Однако это значение существенно меньше в случае изотропного внешнего давления ($\sim -160 \text{ K } \text{\AA}^{-1}$).

6. Фторпроизводные сверхпроводящих ртутьсодержащих купратов

Важные выводы о механизме допирования и влиянии планарных и аксиальных расстояний Cu–O на величину T_c в ртутных купратах можно сделать, сравнивая характеристики (содержание анионов, формальная степень окисления меди, структурные параметры и температура перехода в сверхпроводящее состояние) образцов, в которых оптимальный уровень допирования достигается посредством внедрения дополнительного кислорода или фтора. Кислород и фтор являются кристаллохимически похожими элементами, обладают высокой электроотрицательностью, их анионы имеют близкие ионные радиусы ($r_{\text{F}^-} = 1,29 \text{ \AA}$, $r_{\text{O}^{2-}} = 1,35 \text{ \AA}$ (для координационного числа 2)), и для многих оксидных соединений существуют структурные аналоги среди фторидов и оксофторидов (CaO и NaF, LaOF и CaF₂, La₂CuO₄ и K₂CuF₄ и т.д.). Следовательно, при введении фтора в сложные слоистые оксиды меди возможно образование близких по строению оксофторидов. Формальные заряды анионов O^{2-} и F^- различаются, и согласно простой ионной модели образования дырок в проводящем слое (CuO₂) для достижения одинакового уровня допирования потребуется вдвое больше анионов фтора, чем кислорода.

Фторирование Hg-1201-фазы HgBa₂CuO_{4,01} с $T_c = 61 \text{ K}$ дифторидом ксенона XeF₂ приводит к возрастанию критической температуры перехода до максимального для этого соединения значения $T_c = 97 \text{ K}$ с последующим уменьшением T_c и в конечном итоге подавлением сверхпроводимости, вероятно, из-за слишком высокой степени окисления меди (переокисление) [30]. По данным нейтронной порошковой дифракции количество анионов в Hg-содержащем слое составило $n = 0,24(2)$ для оптимально допированного образца с $T_c = 97 \text{ K}$ и $n = 0,32(2)$ для переокисленного образца с $T_c = 80 \text{ K}$. Эти величины существенно больше, чем величины заселенностей, найденные для накислороженных образцов Hg-1201 с близкими значениями T_c ($n = 0,124(9)$ и $0,19(1)$ соответственно) [13]. Зависимости T_c от количества фтора или кислорода в Hg-содержащем слое имеют куполообразный вид, однако кривая для фторированных образцов сдвинута в сторону больших значений δ (рис. 10а). Можно сделать вывод, что фтор, подобно кислороду, окисляет катионы меди в слоях (CuO₂), но для достижения одинаковых значений T_c и

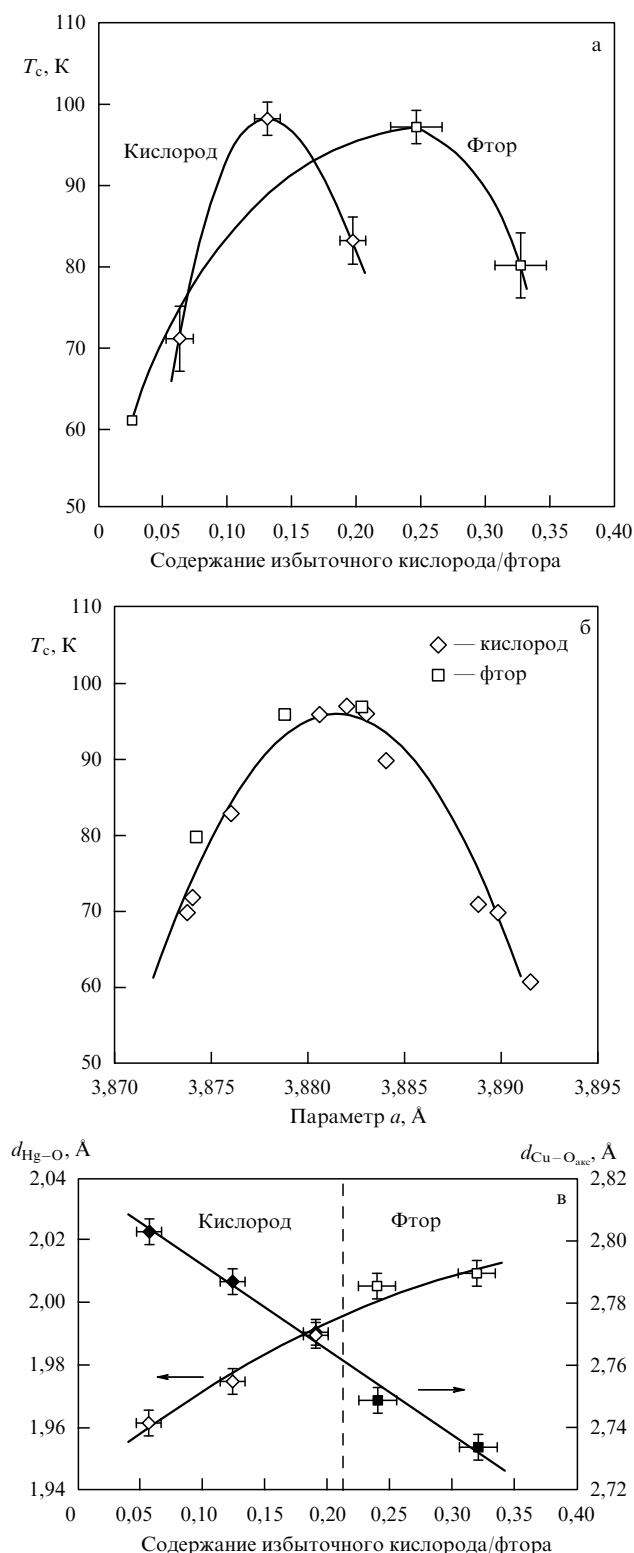


Рис. 10. (а) Зависимость T_c от содержания избыточного кислорода или фтора для Hg-1201 фазы; (б) зависимость T_c от параметра a элементарной ячейки для образцов Hg-1201 с различным содержанием кислорода и фтора; (в) зависимость межатомных расстояний Cu–O_{акс} и Hg–O от количества атомов кислорода или фтора в ртутном слое.

соответствующего уровня допирования требуется вдвое больше фтора, чем кислорода, что находится в соответствии с различием формальных зарядов O^{2-} и F^- . Этот факт подтверждает ионную модель допирования в ртут-

ных купратах — один атом кислорода создает вдвое больше дырок в зоне проводимости, чем один атом фтора.

Зависимость T_c от параметра a элементарной ячейки (или, что то же самое, от межатомного расстояния $\text{Cu}-\text{O}_{\text{план}}$ в плоскости слоя (CuO_2)) и для фторированных, и для наикислороженных образцов можно аппроксимировать единой параболической кривой с максимумом $T_c = 97 \text{ K}$ при $a = 3,882 \text{ \AA}$ (рис. 106). Таким образом, одинаковые значения температур перехода в сверхпроводящее состояние достигаются не только при одинаковом уровне допирования, но и при близких длинах планарных связей $\text{Cu}-\text{O}$, т.е. оба эти параметра определяют величину T_c в сложных купратах.

Расстояние $\text{Cu}-\text{O}_{\text{план}}$ при постоянной степени окисления меди практически не зависит от количества сверхстехиометрических анионов. Напротив, аксиальное расстояние $\text{Cu}-\text{O}_{\text{акс}}$ значительно изменяется при варьировании степени заселения анионной позиции в Hg-содержащем слое. На рисунке 10в показана практически линейная зависимость этого расстояния от величины δ (кислорода или фтора). Увеличение количества сверхстехиометрических анионов приводит к сжатию связи $\text{Cu}-\text{O}_{\text{акс}}$, длина которой существенно меньше для фторированных соединений по сравнению с таковой для кислородных соединений, показывающих близкие значения T_c .

Причиной уменьшения расстояния $\text{Cu}-\text{O}_{\text{акс}}$ служит растяжение гантелей $\text{Hg}-\text{O}$, вызванное увеличением координационного числа атомов ртути за счет дополнительных анионов в Hg-содержащем слое. Это приводит к сдвигу атома кислорода $\text{O}_{\text{акс}}$ от атома Hg к атому Cu, что сопровождается заметным сокращением расстояния $\text{Cu}-\text{O}_{\text{акс}}$, в то время как расстояние $\text{Cu}-\text{O}_{\text{план}}$ и T_c практически не изменяются. Такое изменение межатомных расстояний можно рассматривать как результат анизотропного сжатия октаэдров CuO_6 , эквивалентного воздействию внешнего давления величиной приблизительно 2 ГПа, приложенного вдоль оси c [29]. В соответствии с величиной $dT_c/dP \approx 2 \text{ K ГПа}^{-1}$ для оптимально допированной кислородом Hg-1201-фазы [31], для фторированного образца с $\delta_F \approx \sigma_{\text{опт}}$ можно было бы ожидать возрастания температуры сверхпроводящего перехода на $\approx 4 \text{ K}$. Отсутствие различия в T_c для образцов, оптимально допированных фтором и кислородом, свидетельствует о том, что сжатие связи $\text{Cu}-\text{O}_{\text{акс}}$ не оказывает существенного влияния на возрастание T_c в Hg-содержащих купратах при приложении внешнего давления и наиболее вероятной причиной этого явления служит сокращение расстояний $\text{Cu}-\text{O}_{\text{план}}$.

Этот вывод также подтверждается результатами исследований фторированных образцов $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$ (Hg-1223). Исходный Hg-1223 с $T_c = 100 \text{ K}$ показывает увеличение T_c как при фторировании, так и при окислении кислородом, однако для фторированного образца T_c на 4 K выше (138 K), чем для наикислороженного (134 K) [32, 33]. Интересно отметить, что на этом образце достигнуто рекордно высокое на сегодня значение $T_c = 166 \text{ K}$ при давлении 23 ГПа [34]. Максимальные значения T_c для первых трех членов гомологического ряда ртути-содержащих сложных купратов $\text{HgBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+2+\delta}$ и фторированных Hg-1201 и Hg-1223 линейно зависят от параметра a , причем $dT_c/da \approx -1350 \text{ K \AA}^{-1}$ (рис. 11) [33, 35]. Можно утверждать, что величина T_c для этих соединений

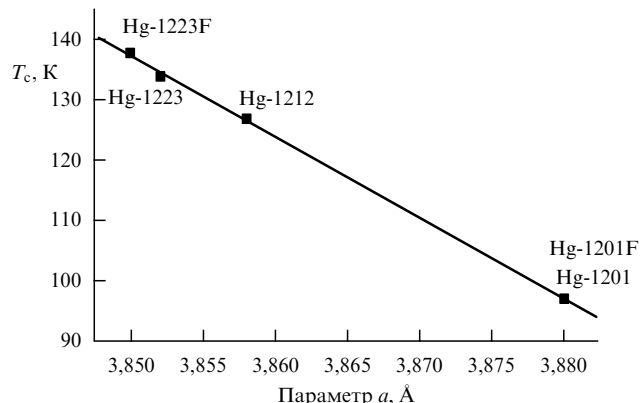


Рис. 11. Зависимость максимальных значений T_c от параметра a элементарной ячейки для наикислороженных и фторированных Hg-содержащих купратов.

зависит от степени сжатия плоскостей (CuO_2), вызванного модификацией химического состава. Сходное значение dT_c/da наблюдалось также при эпитаксиальном сжатии тонких монокристаллических пленок $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{CuO}_4$ [36]. Величина dT_c/da , наблюдаемая при фторировании Hg-1223, почти на порядок превосходит величину, достигаемую при приложении внешнего давления ($dT_c/dP \approx 1,7 \text{ K ГПа}^{-1} \equiv dT_c/da \approx -160 \text{ K \AA}^{-1}$). Причина такого различия может заключаться в структурном искажении слоев (CuO_2). В Hg-1201 эти слои плоские по симметрии, в Hg-1212 угол $\text{Cu}-\text{O}_{\text{план}}-\text{Cu}$ близок к 180° [17]. Для Hg-1223 фторирование существенно не изменяет угол $\text{Cu}-\text{O}_{\text{план}}-\text{Cu}$: $178,4^\circ$ для окисленного образца [28] и $177,3^\circ$ для фторированного [33]. Высокое внешнее давление приводит к "гофрированию" слоев (CuO_2). Например, в структуре Hg-1223 угол $\text{Cu}-\text{O}_{\text{план}}-\text{Cu}$ уменьшается до $175,0^\circ$ под давлением 2 ГПа, вызывающем увеличение T_c до 138 K. Отклонение этого валентного угла от 180° также является важным параметром, влияющим на T_c , и для купратов с $T_c > 100 \text{ K}$ оно не превышает 4° .

7. Фторпроизводные других семейств сверхпроводящих купратов

Особенностью строения Hg-содержащих купратов является наличие в Hg-содержащем слое анионной позиции, которая может быть частично заселена атомами кислорода или фтора, что приводит к различной концентрации дырок в зоне проводимости. Устойчивая гантелеобразная координация катионов Hg^{2+} обуславливает отсутствие стерических затруднений и слабое взаимодействие анионов в этом слое с катионами ртути. Благодаря образованию длинной и слабой связи $\text{Hg}-(\text{O}, \text{F})$ в плоскости слоя, внедрение анионов в этот слой не приводит к значительным структурным изменениям. Однако появление сверхстехиометрических анионов в структуре сложных купратов за счет реакции внедрения фтора или при обмене одного иона O^{2-} на два аниона F^- может приводить к структурным трансформациям, включающим в себя изменение координационных полиэдров, межатомных расстояний, пространственной симметрии, вплоть до полной перестройки кристаллической структуры. Таких трансформаций можно ожидать, если анионы фтора образуют прочные ковалентные или

Таблица 3. Сверхпроводящие сложные оксофториды меди

Оксофторид	T_c , К	Кислородный аналог	T_c , К
$YBa_2Cu_3O_{6.2}$	94	$YBa_2Cu_3O_{6.95}$	92
$Y_2Ba_4Cu_7O_{14}F_2$	62	$Y_2Ba_4Cu_7O_{14.92}$	80
$HgBa_2CuO_4F_{0.24}$	97	$HgBa_2CuO_{4.12}$	97
$HgBa_2CaCu_2O_6F_\delta$	128	$HgBa_2CaCu_2O_{6.22}$	127
$HgBa_2Ca_2Cu_3O_{8.5}F_\delta$	138	$HgBa_2Ca_2Cu_3O_{8+\delta}$	134
$Sr_2CuO_2F_{2+\delta}$	46	Sr_2CuO_3	—
$La_2CuO_4F_\delta$, $\delta \leq 0,18$	35–40	$La_2CuO_{4.032}$	38
$Nd_2CuO_{3.7}F_{0.3}$	27	$Nd_{2-x}Ce_xCuO_4$	24
$Sr_2CaCu_2O_{4.6}F_2$	99		
$Sr_2Ca_2Cu_3O_{6.2}F_{3.2}$	111		
$Sr_2Nd_{0.2}Ca_{0.8}Cu_2O_5F$	85		

ионные связи с соседними катионами. Фторирование сложных купратов может быть использовано как для получения новых соединений со структурой, необходимой для проявления сверхпроводящих свойств, так и для достижения требуемой концентрации носителей (электронов или дырок) в зоне проводимости. Характер изменения кристаллической структуры определяется особенностями строения исходного соединения и количеством избыточных анионов [37]:

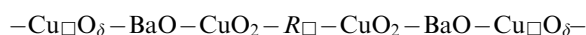
1) замещение атомов кислорода эквивалентным количеством атомов фтора вызывает лишь незначительные изменения метрики элементарной ячейки, связанные с небольшим различием ионных радиусов O^{2-} и F^- и с увеличением длин планарных связей $Cu-O$, вызванным уменьшающейся степенью окисления меди;

2) внедрение избыточных атомов фтора и дополнение координационного полиэдра катионов Cu^{2+} до октаэдра приводит к резкому увеличению длин аксиальных связей $Cu-O$, что сопровождается увеличением расстояний между слоями $(Cu(O, F)_2)$ и (AO) ;

3) заселение атомами фтора вакантных анионных позиций в структуре приводит к подавлению структурных искажений, вызванных упорядочением атомов кислорода и анионных вакансий;

4) размещение атомов фтора в межслоевых пустотах вызывает перестройку кристаллической структуры для уменьшения сил электростатического отталкивания между межслоевыми анионами и анионами в соседних слоях.

Перовскитоподобная аниондефицитная структура фаз $YBa_2Cu_3O_{6+\delta}$ ($R-123$) представляет собой идеализированную последовательность слоев



(где $\Box$ — анионные вакансии). Анионные позиции в слое $(Cu\Box O_\delta)$ (слой $Cu1$) могут быть полностью вакантными при $\delta = 0$, что отвечает структуре тетрагональной сильно восстановленной фазы $R-123$, не являющейся сверхпроводником ($V_{Cu} = +1,67$). Атомы $Cu1$ (рис. 12а) находятся в гангательной координации, характерной для катионов Cu^{1+} . При $\delta \approx 1$ атомы кислорода упорядоченно занимают половину вакантных позиций в слое $Cu1$, дополняя

координационное окружение до квадрата (рис. 12б). Цепи соединенных общими вершинами квадратов CuO_4 ориентированы вдоль оси b , что приводит к ромбическому искажению структуры. Соединения с $\delta \approx 1$ имеют близкую к оптимальной для этой структуры концентрацию дырок и показывают наивысшую для этого класса соединений температуру перехода в сверхпроводящее состояние $T_c = 93-94$ К.

В 1987 г. Кистенмахер на основании простых кристаллохимических рассуждений предсказал возможность существования сложного оксофторида $YBa_2Cu_3O_6F_2$, в котором анионные вакансии в слое $Cu1$ полностью заполнены атомами фтора. Степень окисления меди в этом соединении равна $V_{Cu} = +2,33$, и это значение соответствует формуле $YBa_2Cu_3O_7$ ($Y-123$, допированный кислородом). Оксофторид должен иметь тетрагональную симметрию благодаря замене медь-кислородных цепочек двумерными слоями (CuF_2) и мог бы проявлять сверхпроводящие свойства [38]. Внедрение атомов фтора в структуру восстановленного несверхпроводящего соединения $YBa_2Cu_3O_{6.11}$ происходит в вакантные анионные позиции слоя $Cu1$ и сопровождается образованием искаженных октаэдров CuO_2F_4 [39, 40]. Согласно предложенной структурной модели это сопровождается увеличением аксиального расстояния $Cu-O$ от 1,85 Å в $YBa_2Cu_3O_{6.11}$ до 2,3–2,5 Å во фторированном соединении с идеализированным составом $YBa_2Cu_3O_6F_2$ (рис. 12в). Фторирование восстановленного несверхпроводящего соединения $YBa_2Cu_3O_{6.11}$ привело к увеличению степени окисления меди до $V_{Cu} = +2,14$ и появлению при температуре 94 К сверхпроводимости с большим объемом сверхпроводящей фазы ($\approx 25\%$).

Одним из простейших оксофторидов меди с возможными сверхпроводящими свойствами могли бы быть гипотетические твердые растворы состава $(La, Sr)CuO_2F$ на основе структуры перовскита, в которой требуемая степень окисления меди достигалась бы за счет гетеровалентного замещения в A -подрешетке. Синтезировать такие перовскиты можно фторированием аниондефицитных перовскитов, таких как твердые растворы $(La_{1-x}Sr_x)_8Cu_8O_{20-\delta}$, имеющие каркасную структуру аниондефицитного перовскита, в которой отсутствуют плоскости (CuO_2) , а атомы меди расположены в квадратном, тетрагонально-пирамидальном и октаэдрическом

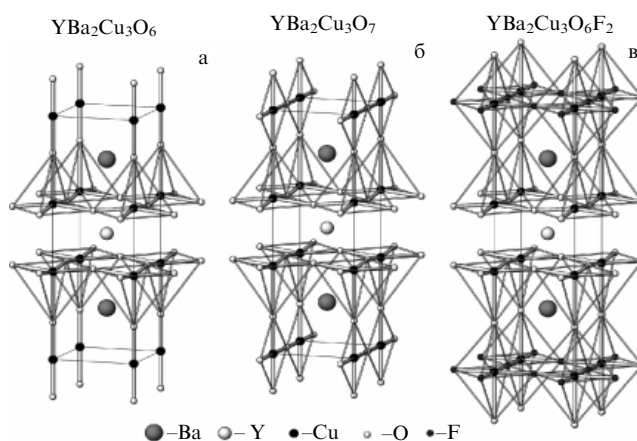


Рис. 12. Кристаллические структуры $YBa_2Cu_3O_6$ (а), $YBa_2Cu_3O_7$ (б) и $YBa_2Cu_3O_6F_2$ (в).

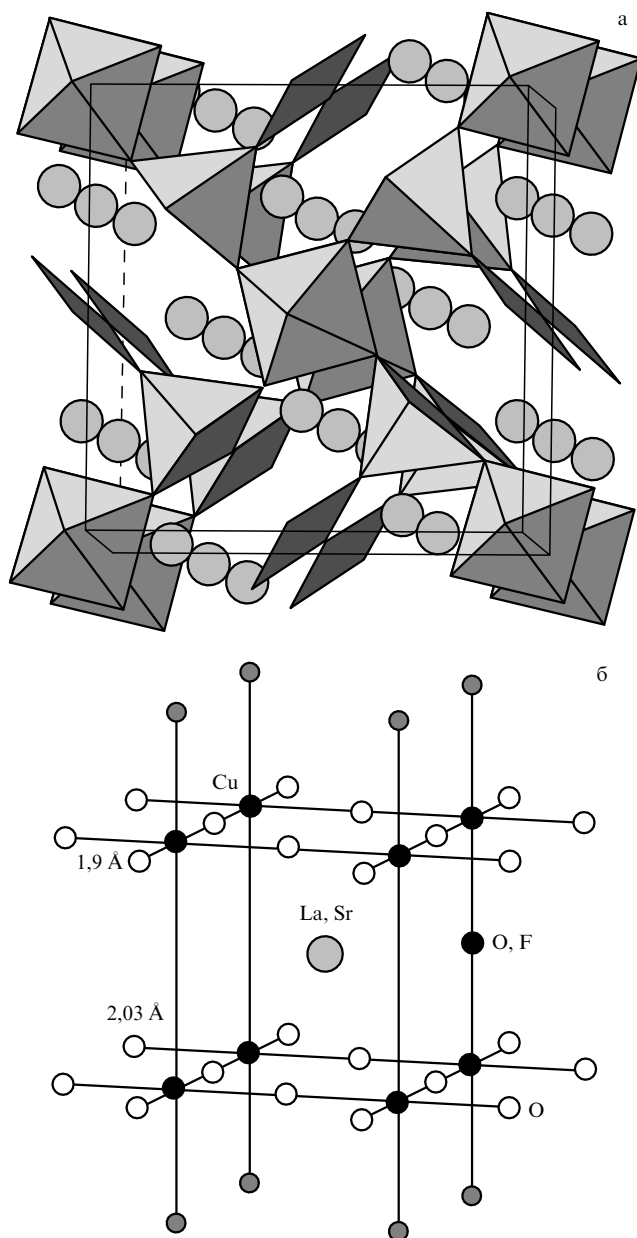


Рис. 13. Схема структурной трансформации $\text{La}_{0,813}\text{Sr}_{0,187}\text{Cu}(\text{O},\text{F})_{3-\delta}$ (а) в $\text{La}_{0,813}\text{Sr}_{0,187}\text{Cu}(\text{O},\text{F})_{3-\delta}$ (б) при фторировании.

окружении (рис. 13а). Для того чтобы получить сверхпроводящее соединение, фторирование должно изменить характер распределения атомов кислорода в исходной структуре таким образом, чтобы образовались плоскости (CuO_2) . При фторировании соединения $\text{La}_{0,813}\text{Sr}_{0,187}\text{Cu}(\text{O},\text{F})_{3-\delta}$ дифторидом ксенона образуется перовскитоподобная фаза $\text{La}_{0,813}\text{Sr}_{0,187}\text{Cu}(\text{O},\text{F})_{3-\delta}$ с параметрами тетрагонально искаженной элементарной ячейки $a \approx c \approx a_{\text{пер}}$, $c > a$ (рис. 13б) [41]. Анионные позиции в экваториальном окружении атомов меди полностью заняты, а вакансии сосредоточены в аксиальных позициях. Эффект Яна–Теллера, возникающий вследствие того, что часть атомов меди имеет октаэдрическую координацию, приводит к удлинению аксиальных расстояний (2,026 Å) по сравнению с планарными (1,896 Å) и тетрагональному искажению перовскитной ячейки с $c > a$. Оксофторид $\text{La}_{0,813}\text{Sr}_{0,187}\text{Cu}(\text{O},\text{F})_{3-\delta}$ не

является сверхпроводником, что может быть связано с переокислением, локальными искажениями слоев (CuO_2) и с возможностью частичного замещения кислорода фтором в слоях (CuO_2) , что преобразует их в слои $(\text{Cu}(\text{O},\text{F})_2)$. Мы полагаем, что использование других методов синтеза может привести к успешному синтезу сверхпроводящего оксофторида $\text{La}_{0,85}\text{Sr}_{0,15}\text{CuO}_2\text{F}$ с упорядоченным расположением кислорода и фтора в структуре с чередованием слоев (CuO_2) и $(\text{La}_{0,85}\text{Sr}_{0,15}\text{F})$. Подобное соединение могло бы стать примером простейшей структуры сверхпроводящих купратов.

Для купратов, содержащих в структуре блоки типа хлорида натрия, в значительной степени ионный характер связи $\text{A}-\text{O}$ приводит к тому, что связи в слоях $((\text{R},\text{A})\text{O})$ сопоставимы по прочности со связями между соседними слоями $((\text{R},\text{A})\text{O})$. В структуре Bi-содержащих слоистых купратов $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4+\delta}$ также присутствуют блоки (Bi_2O_2) со структурой хлорида натрия. В отличие от блоков $((\text{R},\text{A})_2\text{O}_2)$ с изотропными химическими связями, в блоке (Bi_2O_2) между слоями реализуется только слабое ван-дер-ваальсово взаимодействие, что связано с кристаллохимическими свойствами катиона Bi^{3+} . Связь $\text{Bi}-\text{F}$ носит в значительной степени ионный характер, что должно приводить к изменению структуры слоев (Bi_2O_2) с внедренными атомами фтора.

Фторирование Bi-2201 фазы $\text{Bi}_2\text{Sr}_{1,6}\text{La}_{0,4}\text{CuO}_{6,33}$ при помощи XeF_2 приводит к исчезновению несоизмерных модуляций (рис. 14а), что свидетельствует о том, что внедряющийся фтор изменяет структуру блоков (Bi_2O_2) [42]. Избыточные анионы располагаются в пустотах блока (Bi_2O_2) , тетраэдрически координированных атомами Bi, так что блок (Bi_2O_2) преобразуется в блок $(\text{Bi}_2\text{O}_{2-x}\text{F}_{2+x})$, в котором атомы Bi располагаются в одношапочной квадратной антипризме с четырьмя короткими связями $\text{Bi}-\text{F}$ и пятью длинными связями $\text{Bi}-\text{O}$ (рис. 14б–г). Блоки с аналогичным строением присутствуют в представителях гомологического ряда фаз Ауривиллиуса, например, в $\text{Bi}_2\text{NbO}_5\text{F}$ [43]. Если в структуре Bi-2201-фазы слои (BiO) являются практически плоскими и расстояние между слоем атомов Bi и слоем атомов O вдоль оси c в этом слое не превышает 0,24–0,26 Å, то в фазе Ауривиллиуса оно возрастает до 0,92–1,07 Å, приводя к "расщеплению" слоя (BiO) фактически на два слоя, один из которых состоит из атомов Bi, а другой — из атомов O. Увеличение координационного числа висмута во фторированной фазе приводит к удлинению расстояний $\text{Bi}-\text{O}$ и увеличению размеров всего блока в плоскости ab . Благодаря этому достигается соразмерность блоков $(\text{Bi}_2\text{O}_2\text{F}_2)$ и слоев (CuO_2) , что приводит к подавлению модуляций. Следует отметить, что структура фторированной Bi-2201-фазы представляет собой структуру-гибрид, в которой сочетаются Bi-содержащие блоки $(\text{Bi}_2\text{O}_{2-x}\text{F}_{2+x})$ (как в фазах Ауривиллиуса) и перовскитные блоки $\text{A}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+2}$ ($n = 1$), т.е. подобные фазы принадлежат новому семейству купратов $\text{Bi}_2\text{A}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n(\text{O},\text{F})_{2n+6}$, представители которого могут проявлять сверхпроводящие свойства.

8. Заключение

За более чем 20 лет интенсивных исследований сверхпроводящих сложных оксидов меди возможности создания новых классов сверхпроводящих купратов или дальнейшей оптимизации свойств известных соединений, по-видимому, практически исчерпаны. Однако

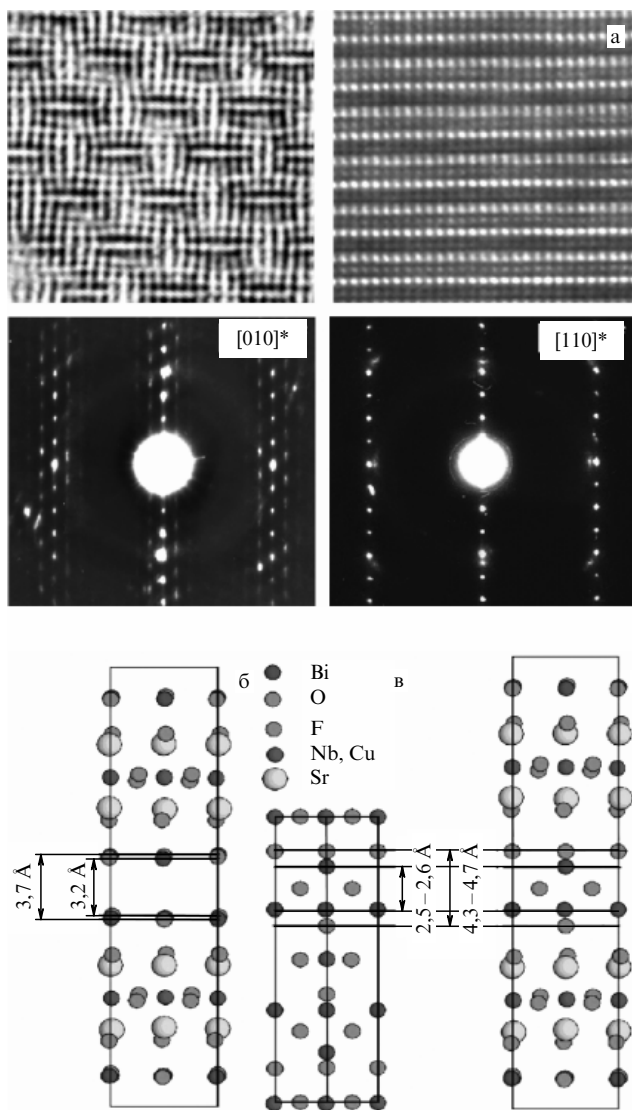


Рис. 14. (а) Изображения, полученные с помощью просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения и электронной дифракции исходной и фторированной Bi-2201-фаз, показывающие исчезновение несоразмерных модуляций при фторировании. Кристаллические структуры $\text{Bi}_2\text{Sr}_{1.6}\text{La}_{0.4}\text{CuO}_{6.33}$ (б), $\text{Bi}_2\text{NbO}_5\text{F}$ (в) и модель структуры фторированной тетрагональной Bi-2201-фазы (г).

было бы преждевременным утверждать, что среди сложных купратов невозможно существование соединений с более высокими T_c по сравнению с достигнутыми на сегодня. Возрастание T_c в Hg-содержащих купратах под внешним давлением и при фторировании позволяет сделать вывод о том, что химическое модифицирование структуры, вызывающее уменьшение планарного расстояния Cu–O_{план} без изменения степени "гофрирования" слоев (CuO_2) является перспективным путем увеличения T_c в сложных сверхпроводящих оксидах меди. Простое изовалентное замещение катионов, вызывающее изотропное сжатие структуры, вероятно, будет являться неэффективным. Например, частичное замещение Ва атомами Sr вызывает уменьшение T_c , так как оно сопровождается сильным уменьшением аксиальной связи Cu–O и "гофрированием" слоя (CuO_2). Более перспективным, на наш взгляд, является получение метастабильных слоистых структур с помощью нетра-

диционных методов химического синтеза, в частности синтеза послойным напылением эпитаксиальных пленок на подложках с подобранными значениями параметров кристаллической решетки, что может вызвать анизотропное сжатие структуры сверхпроводника в плоскости (ab), а также создания искусственных гетероструктур, в которых наблюдался бы аналогичный эффект.

Как было показано в настоящем докладе, модифицирование анионной подрешетки при замене кислорода атомами галогенов, в частности фтора, может приводить к модификации структуры сложных купратов с образованием новых соединений, которые могут являться потенциальными высокотемпературными сверхпроводниками. Действительно, как видно из табл. 3, во многих случаях сложные оксофториды меди показывают значения T_c не ниже, а часто и выше, чем их кислородные аналоги. Аналогичный пример можно найти и среди оксохлоридов. Соединение $(\text{Sr}, \text{Ca})_3\text{Cu}_2\text{O}_{4+\delta}\text{Cl}_{2-\gamma}$ демонстрирует $T_c = 80$ K [44], что существенно выше, чем критическая температура перехода его кислородного аналога $\text{La}_{1.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CaCu}_2\text{O}_{6+\delta}$ ($T_c = 60$ K). Следует отметить, что синтез таких соединений требует применения и развития трудоемких методов, позволяющих получать вещество в метастабильном состоянии.

Список литературы

1. Ginzburg V L *Phys. Lett.* **13** 101 (1964); Гинзбург В Л *ЖЭТФ* **47** 2318 (1964); *УФН* **174** 1240 (2004) [Ginzburg V L *Sov. Phys. JETP* **20** 1549 (1965); *Phys. Usp.* **47** 1155 (2004)]
2. Fomichev D V, D'yachenko O G, Mironov A V, Antipov E V *Physica C* **225** 25 (1994)
3. Attfield J P, Kharlanov A L, McAllister J A *Nature* **394** 157 (1998)
4. Копнин Е М и др. *Сверхпроводимость: физика, химия, техника* **5** 530 (1992)
5. Cava R J et al. *Nature* **345** 602 (1990)
6. Kharlanov A L et al. *Physica C* **169** 469 (1990)
7. Cava R J et al. *Nature* **336** 211 (1988)
8. Khasanova N R et al. *Physica C* **190** 522 (1992)
9. Maeda H et al. *Jpn. J. Appl. Phys.* **27** L209 (1988)
10. Sawa H et al. *J. Phys. Soc. Jpn.* **58** 2252 (1989)
11. Wu M K et al. *Phys. Rev. Lett.* **58** 908 (1987)
12. Antipov E V, Abakumov A M, Putilin S N *Supercond. Sci. Technol.* **15** R31 (2002)
13. Aksenov V L et al. *Phys. Rev. B* **55** 3966 (1997)
14. Loureiro S M et al. *Physica C* **243** 1 (1995)
15. Radaelli P G et al. *Physica C* **216** 29 (1993)
16. Loureiro S M et al. *Physica C* **217** 253 (1993)
17. Antipov E V et al. *Physica C* **218** 348 (1993)
18. Van Tendeloo G et al. *Physica C* **223** 219 (1994)
19. Fukuoaka A et al. *Phys. Rev. B* **55** 6612 (1997)
20. Zhang Q, Chen X *Physica C* **282–287** 905 (1997)
21. Scott B A et al. *Physica C* **230** 239 (1994)
22. Chu C W et al. *Nature* **365** 323 (1993)
23. Gao L et al. *Phys. Rev. B* **50** 4260 (1994)
24. Nuñez-Regueiro M et al. *Science* **262** 97 (1993)
25. Balagurov A M et al. *Phys. Rev. B* **59** 7209 (1999)
26. Hunter B A et al. *Physica C* **221** 1 (1994)
27. Aksenov V L et al. *High Pressure Res.* **14** 127 (1995)
28. Armstrong A R et al. *Phys. Rev. B* **52** 15551 (1995)
29. Aksenov V L et al. *Physica C* **275** 87 (1997)
30. Abakumov A M et al. *Phys. Rev. Lett.* **80** 385 (1998)
31. Cao Y et al. *Phys. Rev. B* **52** 6854 (1995)
32. Putilin S N et al. *Physica C* **338** 52 (2000)
33. Lokshin K A *Phys. Rev. B* **63** 064511 (2001)
34. Monteverde M et al. *Europhys. Lett.* **72** 458 (2005)
35. Wagner J L et al. *Phys. Rev. B* **51** 15407 (1995)
36. Locquet J-P et al. *Nature* **394** 453 (1998)
37. Абакумов А М, Розова М Г, Ардашникова Е И, Антипов Е В *Ученые химии* **71** 442 (2002) [Abakumov A M, Rozova M G, Ardashnikova E I, Antipov E V *Russ. Chem. Rev.* **71** 383 (2002)]

38. Kistenmacher T J *Phys. Rev. B* **36** 7197 (1987)
39. Shpanchenko R V et al. *Physica C* **280** 272 (1997)
40. Van Tendeloo G, Lebedev O I, Shpanchenko R V, Antipov E V *J. Electron Microsc.* **46** 23 (1997)
41. Abakumov A M et al. *J. Solid State Chem.* **149** 189 (2000)
42. Hadermann J et al. *J. Solid State Chem.* **156** 445 (2001)
43. Aurivillius B *Ark. Kemi* **4** 39 (1952)
44. Jin C-Q et al. *Nature* **375** 301 (1995)

PACS numbers: 74.20.Mn, **74.72.-h**
 DOI: 10.3367/UFNr.0178.200802i.0202

С купратным багажом к комнатнотемпературной сверхпроводимости

Ю.В. Копаев, В.И. Белявский, В.В. Капаев

1. Проблемы и достижения физики купратов

После открытия высокотемпературной сверхпроводимости (ВТСП) купратов в 1986 г. [1], когда было существенно превышено рекордно высокое для обычных сверхпроводников значение критической температуры $T_c = 23,2$ К (в кристалле Nb_3Ge) и достигнута температура сверхпроводящего (SC) перехода $T_c \approx 30$ К в керамике $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_{4+\delta}$, в течение одного года рекорд T_c превысил 90 К (в керамике $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$). Дальнейший направленный поиск и создание новых SC-материалов позволил в 1994 г. довести T_c до 138 К (в соединении $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$, легированном Tl) и поставить вопрос, возможно, даже о комнатнотемпературной сверхпроводимости.

Исследования последних двадцати лет не привели к согласию относительно механизма сверхпроводимости купратных соединений и построению теории, подобной теории обычных сверхпроводников Бардина, Купера и Шриффера (БКШ) [2]. Несмотря на это, нельзя не признать значительный прогресс в понимании природы сверхпроводимости купратов, который достигнут за эти годы.

Слоистые квазидвумерные (2D) купраты, определяющим структурным элементом которых является плоскость CuO_2 (одна или несколько в элементарной ячейке), отличаются от обычных сверхпроводников не только высокими значениями T_c : в них проявляется комплекс физических свойств, не вписывающихся в схему БКШ. Носители заряда в купратах возникают в результате допирования плоскостей CuO_2 родительского антиферромагнитного (AF) диэлектрика при неизовалентном замещении атомов или создании вакансий кислорода в зарядовых резервуарах вне проводящих плоскостей. Расстояние между эквивалентными плоскостями CuO_2 в соседних элементарных ячейках велико по сравнению с расстоянием между соседними атомами меди в плоскости, следствием чего является сильная анизотропия проводимости при температурах выше T_c и 2D-когерентность SC-состояния при температурах ниже T_c .

В отсутствие внешнего магнитного поля термодинамическое состояние допированного купратного соединения может быть описано температурой T и концентрацией носителей в плоскости CuO_2 (уровнем допирования x). На соответствующей фазовой диаграмме (рис. 1)

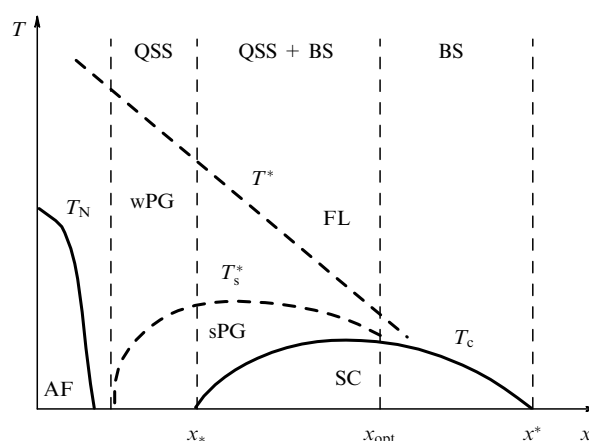


Рис. 1. Типичная фазовая диаграмма купратов с дырочным допированием. Температуры Нееля (T_N) и SC-перехода (T_c) ограничивают области с дальним AF- и SC-упорядочением соответственно. Области сильной псевдощели (sPG) и слабой псевдощели (wPG) разделяются температурой кроссовера T_s^* . Температура T^* отделяет слабую псевдощель от нормальной ферми-жидкости (FL). Показаны области, в которых возникают связанные состояния (BS) и квазистационарные состояния (QSS) К-пар, а также область существования и BS, и QSS.

область SC-состояния соответствует некоторому интервалу допирования $x_* < x < x^*$, внутри которого при оптимальном допировании x_{opt} температура SC-перехода достигает максимального значения. Концентрации $x \lesssim x_{\text{opt}}$ соответствуют недодопированным, а $x \gtrsim x_{\text{opt}}$ — передопированным купратам.

При $x \gtrsim x_{\text{opt}}$ и $T > T_c$ купраты являются "плохими" ферми-жидкостями, а при $x \lesssim x_{\text{opt}}$ в широком температурном диапазоне $T_c < T < T^*$ проявляется псевдощелевое состояние, о природе которого сегодня нет единой точки зрения [3]. Щелевой спектр квазичастиц при $T > T_c$ показывает, что SC-фаза возникает не из ферми-жидкости, а из некоторого диэлектрического состояния, так что вблизи линии SC-перехода имеет место конвергенция близких по структуре и энергии основных состояний диэлектрика и сверхпроводника. Это соответствует представлению о сильных корреляциях в купратах, приводящих к конкурирующим синглетным состояниям d-волнового сверхпроводника и диэлектрической фазы с потоком [4].

Псевдощелевое состояние делится на сильную псевдощель, непосредственно примыкающую к T_c и существующую в достаточно широком температурном диапазоне $T_c < T \lesssim T_s^*$, и слабую псевдощель между T_s^* и T^* . Сильная псевдощель с заметным усилением и нелинейностью диамагнитного отклика [5, 6] и гигантским эффектом Нернста [7] может быть связана с флуктуирующим SC-порядком в виде некогерентных долгоживущих квазистационарных состояний SC-пар [8]: T_s^* соответствует разрыву пары, а T_c — возникновению фазовой когерентности в системе пар. Состоятельная теория сверхпроводимости купратов должна быть способна объяснить не только высокие значения T_c , но и физические свойства этих соединений в широкой окрестности SC-состояния на фазовой диаграмме, включающей в себя сильную и слабую псевдощели.

Сильные электронные корреляции и необычная симметрия псевдощели и SC-параметра порядка в купратах являются аргументом в пользу чисто электронного (не

фононного, как в теории БКШ) механизма сверхпроводимости. Исследования такого механизма при сильном внутрицентровом кулоновском отталкивании в рамках модели Хаббарда и родственной ей t - J -модели отражены в ряде обзоров [9]. Точное решение 2D-проблемы Хаббарда отсутствует, а приближенные решения, полученные численными методами, нередко противоречат друг другу, что приводит к обоснованным сомнениям в продуктивности подобного подхода [10], тем более, что необычный изотопический эффект в купратах [11–13] указывает на нетривиальную роль фононов в формировании спаривающего взаимодействия.

При спаривающем отталкивании синглетный SC-параметр порядка $\Delta(\mathbf{k})$ является скалярной функцией импульса $\mathbf{k}$, которая, после выделения фазового множителя, соответствующего движению центра масс пары, должна быть знакопеременной в области определения. Анализ экспериментов, чувствительных к импульсной зависимости параметра порядка, показывает [14, 15], что $\Delta(\mathbf{k})$ обращается в нуль в нескольких точках контура Ферми (FC), что может соответствовать расширенной s -или $s + g$ -симметрии ($\Delta(\mathbf{k})$ не меняет знак при повороте на угол $\pi/2$) или d -симметрии (четыре нуля как результат изменения знака $\Delta(\mathbf{k})$ при повороте на $\pi/2$).

Нули параметра порядка открывают канал рассеяния на немагнитных примесях, неэффективный при s -симметрии, соответствующей фононному механизму БКШ. Это должно приводить к разрушению SC-состояния, наблюдаемая устойчивость которого по отношению к рассеянию на немагнитных примесях является одним из ключевых тестов для теории сверхпроводимости купратов.

Теория должна объяснить ряд особенностей купратов, отличающих их от обычных сверхпроводников. Так, из измерений оптической проводимости [16] следует, что при SC-конденсации спектральный вес перераспределяется не в области энергий $\sim \Delta$, как следует из теории БКШ, а в существенно более широкой области $\gtrsim 100\Delta$ (проблема высоких энергий [17]). Кроме того, вещественная часть оптической проводимости обнаруживает древское поведение $\sigma_1 \sim \omega^{-2}$ при $T < T_c$, т.е. плотность частиц в SC-конденсате сравнима с плотностью внеконденсатных частиц. То же следует из температурной зависимости теплоемкости [18], которая при $T < T_c$ соответствует бесщелевому спектру элементарных возбуждений: $c_V \sim T$. К ключевым проблемам физики купратов относится выяснение происхождения и роли самоорганизации электронной системы в виде страйпов [19] или шахматного пространственного упорядочения системы при $T < T_c$ (в виде волны плотности SC-пар [20]).

Несмотря на то, что разрабатываемые сейчас подходы к проблеме сверхпроводимости купратов нередко основываются на разных физических концепциях: традиционном фононном механизме [21], схеме резонирующих валентных связей (RVB) [22, 23], SU(2)-схеме разделения заряда и спина [4], концепции SC-спаривания с большим импульсом [8], теории алгебраической ферми-жидкости [24], концепции квантовой критической точки [25], SO(5)-феноменологии [26] или SU(4)-феноменологии [27] и других, — в следствиях, вытекающих из них, имеется много общего [28]. Состоятельность того или иного подхода определяется его способностью не только объяснить наблюдаемые свойства ВТСП-соединений, но также указать пути повышения их критических параметров [17].

2. Сверхпроводящее спаривание с большим импульсом

Концепция SC-спаривания с большим импульсом при экранированном кулоновском отталкивании [8] качественно соответствует экспериментальным данным. В ее основу, в отличие от моделей, приспособленных для описания низкоэнергетических возбуждений, положен стандартный гамильтониан, учитывающий экранирование, эффекты электрон-фононного взаимодействия и присущую купратам универсальность FC.

Форма FC допированных купратов, согласующаяся с данными фотоэмиссионной спектроскопии с угловым разрешением (ARPES) [29, 30], описывается законом дисперсии

$$\varepsilon(\mathbf{k}) = -2t(\cos k_x + \cos k_y) + 2t' \cos k_x \cos k_y + t''(\cos 2k_x + \cos 2k_y), \quad (1)$$

в котором интегралы перескока между соседними атомами Cu вдоль диагонали (t') и между вторыми соседними атомами Cu в направлении химической связи Cu–O (t'') учитывают фундаментальную асимметрию спектра возбуждений (электрон-дырочную асимметрию), проявляющуюся, в частности, в туннельных спектрах [31].

Наблюдаемому FC (рис. 2) соответствуют $t'/t \approx -0,3$, $t''/t \approx 0,2$. При этих же соотношениях реализуются условия, оптимальные для возникновения сверхпроводимости [4]. При нулевом импульсе пары логарифмическая сингулярность в канале SC-спаривания возникает при любом законе дисперсии в силу того, что $\varepsilon(\mathbf{k}) = \varepsilon(-\mathbf{k})$, поэтому чувствительность SC-состояния к параметрам закона дисперсии указывает на особенность кинематики спаривания в купратах.

Почти прямолинейные участки FC в протяженной окрестности седловой точки, симметрично расщепленной относительно точек $0, \pm\pi$ и $\pm\pi, 0$, (см. рис. 2),

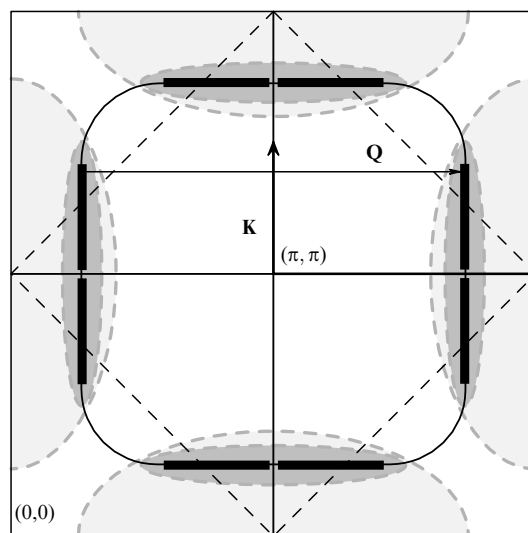


Рис. 2. Контур Ферми, характерный для недодопированных купратов (тонкая линия). Жирные отрезки представляют собой части FC, на которых имеет место зеркальный нестинг для пар с суммарным импульсом $\mathbf{K}$ и нестинг для пар с суммарным импульсом $\mathbf{Q}$. Светлые полуовалы — области протяженных окрестностей седловых точек, более темные овалы соответствуют диэлектрическому ограничению при $\mathbf{K}$ -спаривании. Штриховой линией показана граница магнитной зоны Бриллюэна.

приводят к *нестингу* $\varepsilon(\mathbf{k} + \mathbf{Q}) = -\varepsilon(\mathbf{k})$ для некоторого несоизмеримого импульса $\mathbf{Q}$, не равного импульсу (π, π) спиновой AF-структуры родительского соединения и к логарифмической сингулярности статической обобщенной восприимчивости $\chi(\mathbf{q})$ при $\mathbf{q} = \mathbf{Q}$, допуская неустойчивости в диэлектрических каналах спаривания. Помимо волны спиновой плотности (SDW) с AF-вектором $\mathbf{Q}$, могут возникать волны плотности заряда (CDW), а также плотности тока заряда (CCDW) и спина (SCDW). На части FC возникает диэлектрическая щель $\Delta_i(\mathbf{k})$ и закон дисперсии (1) трансформируется в

$$\varepsilon(\mathbf{k}) = \varepsilon_{1,2}(\mathbf{k}) = \varepsilon_{\pm}(\mathbf{k}, \mathbf{Q}) \pm \sqrt{\varepsilon_{\pm}^2(\mathbf{k}, \mathbf{Q}) + \Delta_i^2(\mathbf{k})}, \quad (2)$$

где $\varepsilon_{\pm}(\mathbf{k}, \mathbf{Q}) = \varepsilon(\mathbf{k}) \pm \varepsilon(\mathbf{k} + \mathbf{Q})$.

Универсальный FC купратов на конечной своей части — парном контуре Ферми — удовлетворяет условию *зеркального нестинга* $\varepsilon(\mathbf{k}_+) = \varepsilon(\mathbf{k}_-)$ для пары частиц (**K**-пары) с импульсами $\mathbf{k}_{\pm} = \mathbf{K}/2 \pm \mathbf{k}$ при некотором суммарном импульсе $\mathbf{K}$ ($\mathbf{k}$ — импульс относительного движения пары), что приводит к логарифмической сингулярности в канале SC-спаривания с импульсом $\mathbf{K}$ и возникновению нетривиального решения уравнения самосогласования

$$\Delta(\mathbf{k}) = -\frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}'} \frac{U(\mathbf{k}, \mathbf{k}') \Delta(\mathbf{k}')}{\sqrt{\xi^2(\mathbf{k}') + \Delta^2(\mathbf{k}')}}. \quad (3)$$

При спаривающем отталкивании энергия взаимодействия $U(\mathbf{k}, \mathbf{k}') > 0$ при любых импульсах $\mathbf{k}$ и $\mathbf{k}'$ до и после рассеяния соответственно. Нетривиальное решение $\Delta(\mathbf{k})$ формируется в окрестности парного контура Ферми (PFC), в которой кинетическая энергия **K**-пары $2\xi(\mathbf{k}) = \varepsilon(\mathbf{k}_+) + \varepsilon(\mathbf{k}_-)$ обращается в нуль или близка к нулю, благодаря конкуренции рассеяния внутри областей постоянного знака $\Delta(\mathbf{k})$ и между этими областями, что приводит к необходимому изменению знака суммы в (3). Коэффициент при логарифме в (3) определяется разностью интегралов по областям импульсного пространства, в которых $\Delta(\mathbf{k})$ имеет разные знаки. В отсутствие электрон-дырочной асимметрии спаривание при отталкивании оказывается существенно подавленным, тогда как при спаривающем притяжении зеркальный нестинг FC является достаточным условием возникновения SC-состояния в пределе слабой связи. При зеркальном нестинге FC достаточным условием существования нетривиального решения уравнения самосогласования при спаривающем отталкивании является наличие хотя бы одного отрицательного собственного значения линейного оператора с ядром $U(\mathbf{k}, \mathbf{k}')$.

При SC-спаривании с отличным от нуля импульсом пары (**K**-спаривании) возникает *кинематическое ограничение* области импульсного пространства, которой могут принадлежать импульсы частиц $\mathbf{k}_+$ и $\mathbf{k}_-$. То, что аргументы $\mathbf{k}$ и $\mathbf{k}'$ ядра спаривающего взаимодействия принадлежат области кинематического ограничения с характерным энергетическим масштабом ε_0 , означает исключение вклада многих процессов рассеяния, особенно с большими передачами импульса $\mathbf{k}' - \mathbf{k} \equiv \mathbf{\kappa}$, в формирование SC-параметра порядка.

При малых передачах импульса число соответствующих переходов внутри областей постоянного знака $\Delta(\mathbf{k})$ приблизительно пропорционально площадям этих областей, тогда как число переходов, изменяющих знак

правой части (3), пропорционально площади полосы шириной κ и длиной, равной длине линии нулей. Поэтому рассеяние с малыми передачами импульса приводит к сильному подавлению амплитуды решения уравнения (3).

Рассеяние частиц в SC-канале конкурирует с рассеянием на фононах, при котором преобладающими являются переходы с относительно малыми передачами импульса. Рассеяние на фононах уменьшает вклад рассеяния при малых передачах импульса в SC-спаривающем взаимодействии, которое в основном происходит внутри области импульсного пространства, в которой $\Delta(\mathbf{k})$ имеет один и тот же знак. Такое уменьшение рассеяния при малых передачах импульса при отталкивании способствует возрастанию T_c , ослабляя эффект разрыва пар тепловым возбуждением. Вклад фононов в спаривающее взаимодействие за счет подавления малых передач импульса при рассеянии эффективен при энергиях, меньших характерной энергии фонона ω_D . При более высоких энергиях он исчезает. С этим может быть связано возникновение особенности (kink — излом) в спектре фотоэмиссии [32].

При нестинге имеет место ограничение рассеяния при больших передачах импульса, связанное с возникновением диэлектрической щели на почти прямолинейных участках FC и обусловленное перераспределением спектрального веса между пересекающимися ветвями спектра элементарных возбуждений [33]. Когда дырочное допирование сдвигает химический потенциал в область, лежащую ниже нижнего края диэлектрической щели $2\Delta_i$, то спектральный вес дырочной части SC-ветви спектра возбуждений (существующей в небольшой окрестности вершины нижней подзоны) быстро уменьшается, перетекая из SC-ветви в диэлектрическую ветвь спектра. Это означает, что передачи импульса электронов и дырок при рассеянии, заметно превышающие $\mathbf{Q}$, оказываются подавленными. Такое *диэлектрическое ограничение* передачи импульса приводит к SC-состоянию с малым спектральным весом.

Отклонение от зеркального нестинга можно учесть, заменив почти прямолинейные участки FC отрезками прямых линий при заданном среднем их отклонении (с энергетическим масштабом δ) от FC, т.е. обрезая логарифм снизу: $\delta \leq \xi \leq \varepsilon_0$. Параметр порядка принимает вид

$$\Delta(\mathbf{k}) = \text{sgn } \Delta'(\mathbf{k}) \sqrt{\Delta'(\mathbf{k}) [\Delta'(\mathbf{k}) - \delta \text{sgn } \Delta'(\mathbf{k})]}, \quad (4)$$

где $\Delta'(\mathbf{k})$ — решение уравнения (3) при $\delta = 0$. Решение существует, если $\delta < |\Delta'|$. С уменьшением δ амплитуда параметра порядка Δ формально возрастает, однако при этом уменьшается длина PFC и, следовательно, амплитуда Δ' . Таким образом, амплитуда Δ как функция δ достигает максимума, соответствующего определенному импульсу пары **K**.

Сингулярность восприимчивости $\chi(\mathbf{q})$ при $\mathbf{q} = \mathbf{Q}$ приводит к возникновению мягкой моды в спектре бозонных возбуждений и эффективному взаимодействию между электронами

$$V(\mathbf{q}) \approx \gamma^2 \chi(\mathbf{q}), \quad (5)$$

где γ имеет смысл константы связи, характеризующей взаимодействие электронов с соответствующими бозон-

ными возбуждениями. Если $\chi(\mathbf{q})$ — магнитная восприимчивость, то (5) описывает спин-флуктуационное взаимодействие между электронами [34] при возникновении SDW с импульсом $\mathbf{Q}$. Сингулярность диэлектрической восприимчивости $\chi(\mathbf{q})$ соответствует пайерлсовской неустойчивости [35]. Волны плотности тока CCDW и SCDW, связанные с зарядовыми и спиновыми токовыми степенями свободы, при нестинге FC приводят к сингулярности соответствующих восприимчивостей при $\mathbf{q} = \mathbf{Q}$ и межэлектронному взаимодействию вида (5). Взаимодействие волны, имеющей несоизмеримый период $2\pi/Q$, с кристаллической решеткой формирует соизмеримую структуру с близким периодом.

3. Сверхпроводящий параметр порядка

Ограничение рассеяния при малых и больших передачах импульса можно учесть обрезанием спаривающего экранированного кулоновского взаимодействия снизу и сверху: $q_l \leq k \leq q_r$. Численное решение уравнения (3) с таким модельным потенциалом показывает [36], что уменьшение ограничения малых передач импульса слабо влияет на топологические свойства параметра порядка. При выбранных значениях параметров закона дисперсии амплитуда Δ резко уменьшается при некотором значении q_l , когда степень электрон-дырочной асимметрии оказывается недостаточной для того, чтобы преодолеть отклонение FC от зеркального нестинга при выбранном значении константы связи.

Имеется два класса решений, различающихся симметрией по отношению к изменению знака проекции импульса относительного движения на вектор нестинга $\mathbf{Q}$: симметричные и антисимметричные. Антисимметричное решение с одним узлом в центре области кинематического ограничения соответствует максимальной амплитуде параметра порядка. Симметричное решение с двумя узлами в области кинематического ограничения имеет заметно меньшую амплитуду. Следующее по амплитуде параметра порядка антисимметричное решение имеет три узла. Постепенное уменьшение амплитуды параметра порядка соответствует чередованию антисимметричных и симметричных решений с последовательным увеличением числа узлов на единицу. Это напоминает распределение узлов волновой функции частицы в потенциальной яме в соответствии с осцилляционной теоремой [37]; следует отметить, что при отталкивании решение, не имеющее узлов, отсутствует. Степень дробления области кинематического ограничения зависит от величины импульса пары K , которым определяется форма и размеры этой области. С расширением области кинематического ограничения вдоль оси, перпендикулярной вектору нестинга $\mathbf{Q}$, число областей, в которых $\Delta(\mathbf{k})$ имеет постоянный знак, возрастает при уменьшении их размеров и параметр порядка распределяется между этими областями с уменьшением его амплитуды. Амплитуда Δ , экспоненциально зависящая от константы связи и параметров области кинематического ограничения, оказывается весьма чувствительной к выбору параметров закона дисперсии и уровню допирования.

При $K = 0$ антисимметричное решение не может реализоваться при синглетном спаривании, поскольку оно соответствует орбитальной р-симметрии параметра порядка. Симметричное решение с двумя узлами и заметно меньшей амплитудой по сравнению с амплиту-

дой основного решения приводит к параметру порядка с расширенной s- или d-симметрией.

При $\mathbf{K}$ -спаривании антисимметричное решение с наибольшей амплитудой параметра порядка может быть реализовано для каждого из кристаллически эквивалентных импульсов пары $\mathbf{K}_j$. Параметр порядка мал внутри пересечения разных областей кинематического ограничения и может быть определен во всей зоне Бриллюэна как линейная комбинация решений $\Delta_j(\mathbf{k})$ уравнения (3) в каждой из этих областей,

$$\Delta(\mathbf{R}, \mathbf{k}) = \sum_j \gamma_j \exp(i\mathbf{K}_j \mathbf{R}) \Delta_j(\mathbf{k}), \quad (6)$$

где $\mathbf{R}$ — радиус-вектор центра масс $\mathbf{K}$ -пары, коэффициенты γ_j определяются неприводимым представлением, по которому преобразуется параметр порядка (6). Неприводимое представление A_{1g} приводит к g-симметрии параметра порядка с двумя семействами линий нулей: вдоль координатных осей и вдоль диагоналей зоны Бриллюэна. Представление B_{1g} соответствует d-симметрии с линиями нулей вдоль координатных осей. Симметричное решение с двумя узлами при $\mathbf{K}$ -спаривании приводит к расширенной s-симметрии в случае представления A_{1g} и к d-симметрии в случае B_{1g} .

4. Дважды упорядоченное сверхпроводящее состояние и сильная псевдощель

Благодаря ограничению области определения экранированного кулоновского отталкивания $U(\mathbf{k}, \mathbf{k}')$ в импульсном пространстве при $\mathbf{K}$ -спаривании, эффективный спаривающий потенциал $U(r)$ осциллирует в реальном пространстве (рис. 3). Сильное отталкивание на малых расстояниях соответствует неполному ограничению двукратного заполнения узлов [10]. Вне этой области затухающие осцилляции естественно приводят к эффективному притяжению, необходимому для возникновения связанного состояния в $\mathbf{K}$ -паре. Помимо связанного состояния с отрицательной энергией E_s относительного движения $\mathbf{K}$ -пары, осциллирующее спаривающее взаимодействие допускает долгоживущие квазистационарные состояния (QSS) пар с импульсами, близкими к $\mathbf{K}$,

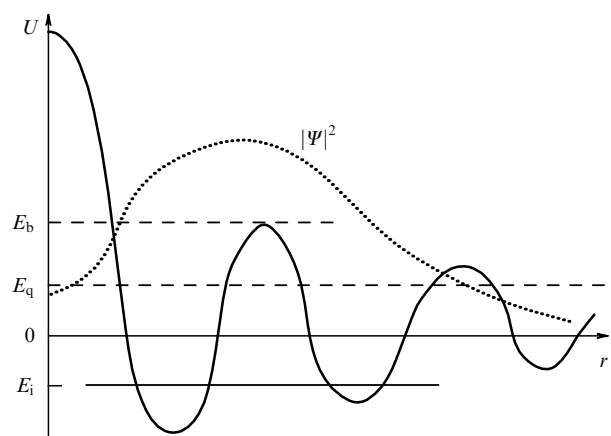


Рис. 3. Осциллирующее спаривающее взаимодействие $U(r)$ в реальном пространстве и квадрат модуля волновой функции $\mathbf{K}$ -пары в зависимости от расстояния между частицами, составляющими пару. Энергии BS и QSS $\mathbf{K}$ -пары обозначены как E_s и E_q соответственно; E_b — энергия диссоциации $\mathbf{K}$ -пары.

подобные состояниям радиоактивных изотопов, способных к α -распаду. Волновые функции относительного движения **K**-пары, соответствующие связанному состоянию и QSS, ортогональны друг другу и локализованы в основном в широкой области реального пространства вне сильного внутрицентрального отталкивания (см. рис. 3). Наличие туннельного барьера $E_b - E_q$ и ортогональность волновых функций приводят к явной асимметрии между спектральным весом заполненных и вакантных QSS, что и отражается в асимметрии наблюдаемых туннельных вольт-амперных характеристик [38, 39].

K-пары могут существовать при температурах, превышающих T_c , как долгоживущие QSS благодаря значительному увеличению плотности состояний в узком интервале вблизи энергии QSS E_q . Для того чтобы преодолеть потенциальный барьер до туннельного распада пары, такая некогерентная пара должна накопить энергию, превышающую барьер E_b . Таким образом, энергия $E_q - E_i$ является достаточной для того, чтобы разрушить SC-когерентность, тогда как энергия разрыва пары должна превышать $E_b - E_i$. Диапазон между температурой SC-перехода $T_c \sim E_q - E_i$ и температурой кроссовера $T_s^* \sim E_b - E_i$ может интерпретироваться как сильная псевдощель, наблюдаемая при $T > T_c$ в недодопированных купратах. Если пик плотности состояний при E_q оказывается сглаженным благодаря увеличению затухания QSS Γ , то сильная псевдощель становится ненаблюдаемой. В таком случае SC-переход из когерентного в некогерентное состояние сопровождается разрывом пар при энергиях порядка $E_b - E_i$, подобно тому, как это имеет место в теории БКШ.

По аналогии с тем, как соотносятся проблема двух частиц Купера [40] и теория БКШ [2], энергия разрыва пары $E_b - E_i$ при прямом возбуждении из связанного состояния в непрерывный спектр соответствует зависящей от импульса энергетической щели $\Delta(\mathbf{k})$ в спектре квазичастиц. В состоянии сильной псевдощели эта щель, вследствие некогерентности QSS, может быть представлена в виде $\Delta = (\Delta_c^2 + \Delta_p^2)^{1/2}$. Здесь $\Delta_c \sim E_q - E_i$ соответствует переходу в некогерентное состояние QSS, а $\Delta_p \sim E_b - E_q$ — переходу между двумя некогерентными состояниями.

На микроскопическом уровне описания SC щель Δ_c и сильная псевдощель Δ_p возникают со случайными фазами. Усреднение, соответствующее приближению среднего поля, приводит к тому, что среднее значение Δ_p обращается в нуль при любой температуре, тогда как среднее значение Δ_c отлично от нуля при $T < T_c$ из-за бозе-конденсации **K**-пар из QSS в связанное состояние. Средне-квадратичное значение сильной псевдощели $|\Delta_p|^2 \neq 0$, соответствующее распаду QSS **K**-пар, может проявляться при температурах, существенно превышающих T_c .

Отметим, что некогерентные SC-пары, существующие как QSS при $T > T_c$, проявляют свои SC-свойства (рис. 4) в сверхвысокочастотной (СВЧ) проводимости (при частотах до 600 ГГц [41]) и магнитных свойствах (рис. 5) — усилении диамагнитного отклика и гигантский эффект Нернста [5–7].

Диагональная горьковская функция Грина в приближении среднего поля, вводимая феноменологически [42],

$$G(\omega; \mathbf{k}) = z_{\mathbf{k}} \left[\frac{u_{+}^2(\mathbf{k})}{\omega - E(\mathbf{k}) + i\Gamma} + \frac{u_{-}^2(\mathbf{k})}{\omega + E(\mathbf{k}) - i\Gamma} \right], \quad (7)$$

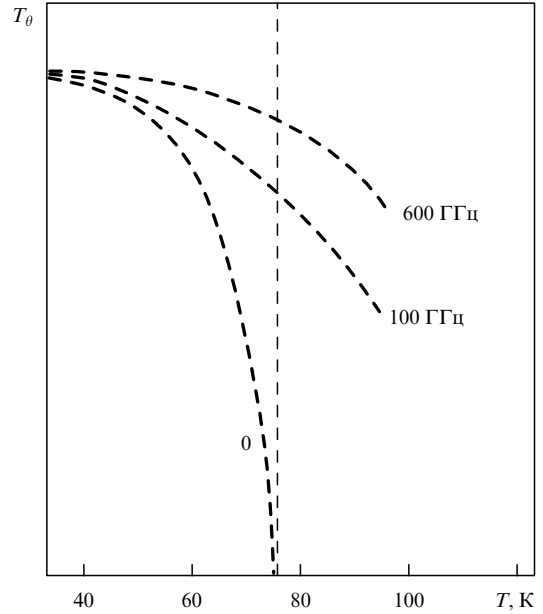


Рис. 4. Зависимость фазовой жесткости T_θ от температуры (схематически, в соответствии с результатами исследования оптической проводимости [41]). Частота указана на рисунке у соответствующих кривых.

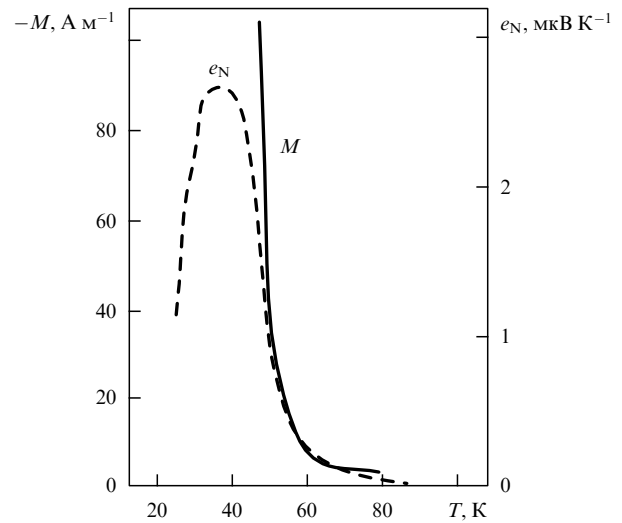


Рис. 5. Диамагнитный отклик (намагниченность M) и сигнал Нернста (e_N) в недодопированном соединении Bi-2212 (схематически, согласно [5]).

описывает несверхпроводящее состояние с *недиагональным ближним порядком* (ODSRO) и соответствует существованию некогерентных пар при $T > T_c$. Здесь энергия квазичастицы имеет вид

$$E(\mathbf{k}) = \sqrt{\xi_K^2(\mathbf{k}) + |\Delta_c(\mathbf{k})|^2 + |\Delta_p(\mathbf{k})|^2}, \quad (8)$$

$2u_{\pm}^2 = 1 \pm \xi_K/E$ — факторы когерентности, $z_{\mathbf{k}}$ — зависящий от импульса спектральный вес квазичастицы. Слагаемые в (7) относятся к парам выше и ниже FC. При температурах ниже T_c ODSRO преобразуется в *недиагональный дальний порядок* (ODLRO).

Переходам в результате возбуждения из связанного состояния в QSS относительного движения **K**-пары соответствует малое, но конечное затухание Γ , тогда как переходам в стационарные состояния сплошного спектра при энергиях выше энергии барьера E_b должно быть поставлено в соответствие бесконечно малое затухание $\Gamma \rightarrow +0$. Это приводит к обычному ферми-жидкостному поведению диагональной горьковской функции (7) при $T > T_s^*$, когда $A_p = 0$. Таким образом, следствием возникновения QSS является отличие поведения функции (7) от ферми-жидкостного в достаточно широком температурном диапазоне сильной псевдощели при $T < T_s^*$. Этот диапазон соответствует переходам между связанными и квазистационарными состояниями **K**-пар, являясь промежуточным по отношению к двум крайним подходам к проблеме сверхпроводимости — схемам БКШ и бозе-эйнштейновской конденсации локализованных пар. Благодаря тому, что $|A_p^2| \neq 0$ в состоянии сильной псевдощели, факторы когерентности в диагональной горьковской функции (7) могут, в отличие от БКШ-факторов, имеющих фермиевский вид, перекрываться в импульсном пространстве даже при $T > T_c$.

Возникающее при $T < T_c$ SC-состояние должно быть описано как диагональной, так и недиагональной (аномальной) горьковскими функциями. Учитывая то, что усредненная по случайным фазам (соответствующая приближению среднего поля) сильная псевдощель A_p обращается в нуль (но $|A_p^2| \neq 0$), а $A_c \neq 0$ при $T < T_c$, аномальную горьковскую функцию можно ввести феноменологически, подобно тому, как это сделано для диагональной функции (7):

$$F^+(\omega; \mathbf{k}) = -\frac{z_k A_c^*}{(\omega - E(\mathbf{k}) + i\Gamma)(\omega + E(\mathbf{k}) - i\Gamma)}. \quad (9)$$

Эта функция равна нулю при $T > T_c$ и описывает ODLRO-состояние при $T < T_c$.

Суперпозиция (6) смешивает, в частности, состояния двух **K**-пар с противоположными суммарными импульсами **K** и $-\mathbf{K}$. Частицы, составляющие такие пары, могут образовывать и пары с нулевым суммарным импульсом, что связывает **K**-спаривание с обычным куперовским (при $K = 0$) каналом спаривания. В таком случае соответствующие приближению среднего поля параметры порядка A_c и A_0 в каналах **K**-спаривания и куперовского спаривания являются решением системы уравнений самосогласования. Эта система распадается на два независимых уравнения, если пренебречь взаимосвязью между каналами, и определяет две температуры T_c и T'_c переходов в состояния с параметрами порядка A_c и A_0 соответственно. Поскольку при синглетном **K**-спаривании оказывается допустимым антисимметричное решение с наибольшей амплитудой параметра порядка, тогда как в куперовском канале реализуется только симметричное решение, естественно предположить, что $T'_c < T_c$. Тогда температура SC-перехода T_c может быть получена непосредственно из уравнения (3).

Оба параметра порядка A_c и A_0 , описывающие дважды упорядоченное SC-состояние [42, 43], определены в окрестностях PFC и FC соответственно. При $T'_c \lesssim T < T_c$ куперовский параметр порядка A_0 мал по сравнению с A_c , поскольку он наводится **K**-спариванием. В этом температурном интервале сверхтекучая плот-

ность ρ_s пропорциональна длине PFC. Открытие куперовского канала при $T \approx T'_c$ приводит к существенному возрастанию A_0 и ρ_s , поскольку при $T \lesssim T'_c$ сверхтекучая плотность оказывается пропорциональной длине FC.

В окрестности PFC две ветви ($m = 1, 2$) сильно анизотропного спектра квазичастиц дважды упорядоченного сверхпроводника принимают вид

$$E_m(\mathbf{k}) = \sqrt{\xi_K^2(\mathbf{k}) + |A_p(\mathbf{k})|^2 + |A_c(\mathbf{k}) \pm A_0(\mathbf{k})|^2}. \quad (10)$$

Наблюдение двухщелевого спектра с A_1 и A_2 около значений 10 мэВ и 50 мэВ соответственно в туннельном эксперименте [44] в Bi-2212 (в частности подавление меньшей щели в сильном магнитном поле при температурах 30–50 мК) может рассматриваться как свидетельство в пользу дважды упорядоченной структуры SC-состояния.

Благодаря особенностям зонной структуры, связанным с плоскостью CuO_2 и приводящим к нестингу и зеркальному нестингу FC, SC-состояние купратов является дважды упорядоченным. Особенности фазовой диаграммы купратов (см. рис. 1) могут быть связаны с эволюцией FC и спаривающего взаимодействия при допировании. Можно предположить, что осциллирующий в реальном пространстве спаривающий потенциал $U(r)$ (см. рис. 3) изменяется с возрастанием x таким образом, что при предельно слабом допировании в этом потенциале возникает только некогерентное QSS относительного движения **K**-пары, что соответствует сильной псевдощели, проникающей в диэлектрическое состояние при $x < x_*$. В недопированной области ($x_* < x \lesssim x_{\text{opt}}$) наряду с QSS возникает и связанное состояние пары, энергия которого E_i , как и затухание QSS Γ , увеличиваются с возрастанием x до тех пор, пока при x_{opt} энергия разрыва пары не окажется примерно равной энергии, соответствующей потере фазовой когерентности. Тогда в передопированной области ($x_{\text{opt}} \lesssim x < x^*$) спаривающее взаимодействие приводит только к связанному состоянию, и сверхпроводимость в этой области фазовой диаграммы соответствует схеме БКШ. С увеличением допирования канал **K**-спаривания постепенно уступает доминирующую роль куперовскому каналу, так что, когда x превышает x_{opt} , уменьшение T_c с возрастанием x вплоть до обращения T_c в нуль при x^* также может быть связано с зависимостью спаривающего взаимодействия от допирования: усиление отталкивания при $x > x_{\text{opt}}$ нарастает из-за того, что FC покидает протяженную окрестность седловой точки.

Необычные для схемы БКШ и фононного механизма спаривания экспериментальные данные, полученные при исследовании купратов, естественным образом вписываются в концепцию **K**-спаривания [8].

5. Сверхпроводимость многослойных купратов

В гомологических рядах купратов температура SC-перехода обнаруживает универсальную зависимость от числа n плоскостей CuO_2 в элементарной ячейке. С возрастанием n функция $T_c(n)$ вначале увеличивается, достигая максимального значения при $n = 3$, после чего монотонно убывает. Объяснение зависимости $T_c(n)$ является принципиальной проблемой физики купратов [17]. На рисунке 6 представлена зависимость $T_c(n)$ для ряда ртутьсодержащих купратов [45].

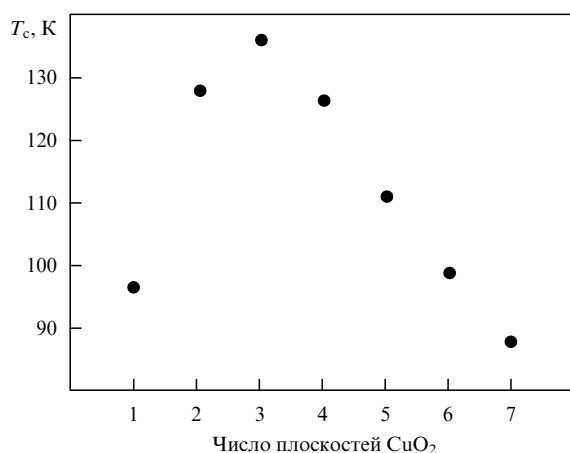


Рис. 6. Зависимость температуры SC-перехода от числа плоскостей CuO₂ в элементарной ячейке (схематически, по данным [45] для гомологического ряда $\text{HgBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+2+\delta}$).

Распределение заряда, вводимого при допировании, в многослойных соединениях неоднородно: внутренние слои имеют меньшую концентрацию дырок по сравнению с внешними, что соответствует минимуму электростатической энергии [46]. Оптимальному допированию многослойного соединения отвечают недодопированные внутренние и передопированные внешние плоскости, по сравнению с оптимальным допированием для соединения с единственной плоскостью CuO₂ в элементарной ячейке.

Когерентное туннелирование пар между соседними слоями качественно (но не количественно) объясняет первоначальное возрастание функции $T_c(n)$ с дальнейшим (при $n > 3$) выходом на насыщение [47]. Спад $T_c(n)$ при $n > 3$ объясняется в [47] неоднородностью распределения носителей в слоях элементарной ячейки, а также конкуренцией SC-упорядоченного состояния и диэлектрического (в виде d-волны плотности орбитальных токов [48]) упорядоченного состояния. Значительное возрастание температуры сверхпроводящего перехода с увеличением числа слоев в элементарной ячейке можно связать [49] с тем, что эффективный радиус экранированного кулоновского спаривающего взаимодействия превышает расстояние между соседними слоями.

Вследствие малости интегралов перескока между слоями поверхность Ферми является открытой вдоль оси k_z . Сечения этой поверхности плоскостями $k_x k_y$, соответствующими разным слоям, представляют собой набор n FC, вообще говоря, не одинаковых ввиду разного уровня допирования слоев. Допускается SC-спаривание с импульсом $\mathbf{K}$ не только при импульсах частиц $\mathbf{k}_{\pm}$, $\mathbf{k}'_{\pm}$ (до и после рассеяния) в одной плоскости, но и в случае, когда эти импульсы соответствуют разным (ближайшим соседним) плоскостям. Еще одна возможность связана с туннелированием пар между соседними купратными плоскостями: импульсы частиц до рассеяния принадлежат одной плоскости, а после рассеяния — другой.

Канал $\mathbf{K}$ -спаривания приводит к естественному объяснению наблюдаемой в гомологических рядах купратов универсальной зависимости $T_c(n)$.

Ограничение, связанное с учетом взаимодействия только в ближайших соседних слоях, приводит к замедлению возрастания эффективной константы связи с

увеличением n : внутренний слой имеет двух ближайших соседей, тогда как внешние слои — только по одному. Если бы FC для всех слоев были одинаковы, то с возрастанием n эффективная константа связи выходила бы на насыщение. Неоднородность допирования купратных слоев в пределах элементарной ячейки приводит к тому, что в механизме межслоевого взаимодействия нарушается условие зеркального нестинга, поскольку из-за неодинакового заполнения в соседних купратных слоях FC в них оказываются различными.

Разность концентраций носителей в соседних слоях играет роль обменного поля в слабоферромагнитных сверхпроводниках. Нарушение межслоевого зеркального нестинга, сглаживающее логарифмическую сингулярность в уравнении самосогласования, приводит к параметру порядка такого же вида (6), как и в случае внутрислоевого зеркального нестинга. Отклонения от зеркального нестинга и от оптимального для монослоя допирования, усиливающиеся с возрастанием n из-за увеличения роли понижающих энергию конденсации электростатических эффектов, являются основными причинами спада зависимости $T_c(n)$ после достижения максимума.

Поскольку купраты являются сильно анизотропными квазидвумерными системами слабо связанных плоскостей CuO₂, теории сверхпроводимости купратов строятся как теории, описывающие одну такую плоскость. В кристаллах с несколькими слабо туннельно-связанными плоскостями CuO₂ кулоновское спаривающее взаимодействие из-за особенностей 2D-экранирования [50] фактически связывает лишь пары ближайших соседних плоскостей. Поэтому увеличение числа слоев в элементарной ячейке приводит к заметному возрастанию эффективной константы связи только при малых n : при $n > 3$ это возрастание замедляется и константа связи выходит на насыщение. Наличие зарядовых резервуаров между проводящими плоскостями, благоприятное для сверхпроводимости в плоскости CuO₂ в том смысле, что при допировании в ней не возникают структурные дефекты, в многослойных купратах приводит к неоднородному распределению носителей по плоскостям в элементарной ячейке, необходимому для минимизации электростатической энергии. В случае $\mathbf{K}$ -спаривания, при котором оказывается допустимым антисимметричное решение, соответствующее наибольшей амплитуде SC-параметра порядка, роль такой неоднородности распределения, нарушающей зеркальный нестинг FC при спаривании в соседних слоях, аналогична роли намагниченности, изменяющей условия спаривания и приводящей к понижению T_c .

6. Повышение критической температуры: 3D-путь

Поиск или создание структур, в которых температура SC-перехода превышала бы достигнутое рекордное значение, могут быть связаны с вариациями химического состава и структуры по сравнению с купратными сверхпроводниками. Оценки, сделанные в рамках идеологии t - J -модели, приводят к выводу о том, что в слоистых 2D-соединениях типа купратов, в которых атомы Cu в проводящих плоскостях заменены какими-либо другими элементами, едва ли могут быть достигнуты значения T_c , характерные для купратов [28]. Это означает, что путь заметного повышения T_c за счет изменения химического

состава проводящих плоскостей в 2D-кристаллах скорее всего уже исчерпан. Тем не менее существенное повышение T_c в многослойных купратах (по сравнению с T_c в соответствующих однослойных) при $1 < n \lesssim 3$, свидетельствующее о возможности увеличения эффективной константы связи при переходе от 2D-системы к трехмерной (3D) системе, указывает на иной, возможно, более перспективный путь поиска соединений с высокими T_c .

Реализация условий **К**-спаривания в 3D-системе ограничивается, в первую очередь, тем, насколько поверхность Ферми (FS) может быть приближена к условию зеркального нестинга в достаточно широкой 3D-области кинематического ограничения. Если исходить из характерного для купратов закона дисперсии при сильной связи, зависящего от кристаллической структуры, то очевидно, что для каждой такой структуры зеркальный нестинг может быть обеспечен при определенных соотношениях между параметрами закона дисперсии. Поэтому основной вопрос состоит в том, каким способом можно управлять этими параметрами, чтобы они попали в сравнительно узкие интервалы, соответствующие зеркальному нестингу.

Когда атомы образуют простую кубическую решетку, закон дисперсии, учитывающий перескоки только между ближайшими и двумя следующими за ними соседними атомами,

$$\begin{aligned} \varepsilon(k_x, k_y, k_z) = & -2t(\cos k_x + \cos k_y + \cos k_z) + \\ & + 2t'(\cos k_x \cos k_y + \cos k_y \cos k_z + \cos k_z \cos k_x) + \\ & + t''(\cos 2k_x + \cos 2k_y + \cos 2k_z), \end{aligned} \quad (11)$$

приводит к большому разнообразию форм FS в зависимости от величины химического потенциала. В частности, FS может иметь форму куба со скругленными углами и слабо прогнутыми гранями, параллельными границам 3D-зоны Бриллюэна. Такая FS при соотношениях между интегралами перескока $t'/t \approx -0,3$, $t''/t \approx +0,3$, отличных от характерных для 2D-купратов значений $t'/t \approx -0,3$, $t''/t \approx +0,2$, обеспечивает нестинг при импульсах **Q**, соединяющих грани, и зеркальный нестинг при импульсах пар **K**, параллельных, но не равных **Q**. Как и в случае спаривания с большим импульсом в 2D-системе, 3D-области кинематического ограничения, возникающие при **К**-спаривании, приводят к осциллирующему в реальном пространстве спаривающему экранированному кулоновскому потенциалу с притяжением вне области сильного внутрицентрового отталкивания. Такой потенциал, одно из собственных значений которого отрицательно, допускает как связанное состояние относительного движения пары, так и QSS.

Условия возникновения связанного состояния в несимметричной 3D-потенциальной яме отличаются от таковых для систем с пониженной размерностью [37]: 3D-яма, вообще говоря, слабее связывает пару частиц по сравнению с 2D-ямой с той же глубиной и шириной. Однако при **К**-спаривании в 3D-системе с зеркальным нестингом FS логарифмическая сингулярность в уравнении самосогласования формируется не в окрестности линии, как в 2D-системе, где этой линией является PFC, а в окрестности части поверхности Ферми, на которой выполняется условие зеркального нестинга. Для импульса пары, направленного вдоль ребра зоны Бриллюэна, эта часть (*парная поверхность Ферми*, PFS) включает в

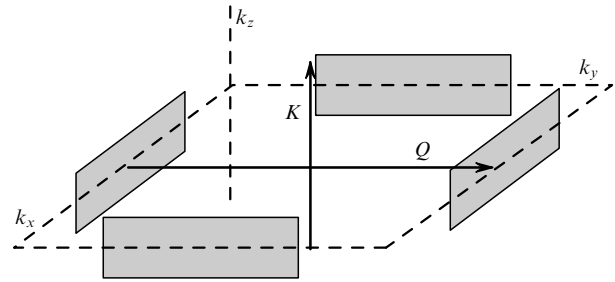


Рис. 7. Нестинг (при импульсе **Q**) и зеркальный нестинг (при суммарном импульсе пары **K**) для поверхности Ферми с почти плоскими параллельными участками (затенены).

себя не одну пару параллельных плоских участков FS, как при **К**-спаривании в 2D-системе, когда PFC состоит из двух параллельных отрезков FC, а две пары взаимно перпендикулярных плоских участков FS (рис. 7), соединяющихся закругленными частями PFS. Это соответствует увеличению плотности состояний относительного движения **К**-пары на FS, что равносильно увеличению эффективной константы связи. Таким образом, при **К**-спаривании любое сечение FS плоскостью, перпендикулярной импульсу пары, в пределах области кинематического ограничения удовлетворяет условию зеркального нестинга (например, для сечения плоскостью (k_x, k_y) спаривание с импульсом $\mathbf{K} = (0, 0, K)$ подобно куперовскому, соответствующему нулевой проекции импульса пары на эту плоскость) и роль почти плоских граней FS заключается в том, чтобы обеспечить как можно большую площадь PFS.

На почти плоских гранях FS выполняется и условие нестинга, благоприятствующее диэлектрическому спариванию при импульсе нестинга **Q**, перпендикулярном только одной из пар граней FS, в отличие от того, что SC-спариванию благоприятствуют обе пары граней. В этом смысле эффективность диэлектрического спаривания относительно SC-спаривания в 3D-системе снижается по сравнению с таковой 2D-системе, т.е. возникающий SC-порядок слабее подавляется конкурирующим с ним диэлектрическим порядком.

Спаривание при отталкивании в 3D-системе приводит к SC-параметру порядка $\Delta(\mathbf{K})$ с нулями, распределенными по *поверхности нулей*, имеющей линии пересечения с FS и соответствующей симметрии или антисимметрии $\Delta(\mathbf{K})$ по отношению к инверсии импульса относительного движения пары. Величина коэффициента при логарифме в уравнении самосогласования определяется той окрестностью линии пересечения FS и поверхности нулей параметра порядка, в которой обе пересекающиеся поверхности достаточно близки друг другу. Для d -волнового параметра порядка в 2D-системе такие окрестности точек пересечения FC и линии нулей вдоль диагоналей зоны Бриллюэна определенно малы, что сильно ограничивает амплитуду SC-щели, например, в схеме спин-флуктуационного спаривания [34]. Поэтому более сложная топология SC-параметра порядка, вытекающая из **К**-спаривания при кулоновском отталкивании и определяемая распределением линий или поверхностей нулей в 2D- или 3D-системе, соответственно может приводить к существенно большей щели.

Сложная топология зависящего от импульса SC-параметра порядка, присущая спариванию при отталки-

вании, приводит к заметному усложнению процедуры численного решения 2D-уравнения самосоогласования [36], например, по сравнению с соответствующей процедурой в теории Элиашберга [21], в которой параметр порядка зависит всего от одной энергетической переменной.

Идеология, сложившаяся в физике купратов, разумеется, не может быть использована при поиске или искусственном создании 3D-систем с высокими температурами SC-перехода. Если предположить, что SC-состояние в такой системе реализуется при допировании некоторого родительского диэлектрика, как это имеет место в купратах, то возникает вопрос о зарядовом резервуаре для 3D-решетки атомов, поставляющих носители в зону проводимости. Если же сверхпроводимость в 3D-кристалле имеет место в отсутствие допирования при неполновинном заполнении зоны проводимости, то остается вопрос о том, как при заданной кристаллической структуре можно повлиять на параметры закона дисперсии, чтобы обеспечить зеркальный нестинг FS.

Вследствие малости сверхтекучей плотности в недопированных купратах фазовый переход в SC-состояние, т.е. возникновение фазовой когерентности, определяется фазовыми флуктуациями, а не энергией связи SC-пар [51]. Поэтому SC-переход в 2D-системе неизбежно приобретает черты перехода Березинского – Костерлица – Таулеса [52, 53], описывающего термическое рождение и уничтожение пар вихрь – антивихрь. В 3D-системе температура SC-перехода существенно менее чувствительна к флуктуациям фазы, что должно приводить к расширению области SC-состояния за счет сужения области сильной псевдощели, протяженность которой тем больше, чем меньше энергия ядра вихря [4].

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты 05-02-17077а, 06-02-17186а).

Список литературы

1. Bednorz J G, Müller K A Z. *Phys. B* **64** 189 (1986)
2. Bardeen J, Cooper L N, Schrieffer J R. *Phys. Rev.* **108** 1175 (1957)
3. Norman M R, Pines D, Kallin C. *Adv. Phys.* **54** 715 (2005)
4. Lee P A, Nagaosa N, Wen X-G. *Rev. Mod. Phys.* **78** 17 (2006)
5. Wang Y et al. *Phys. Rev. Lett.* **95** 247002 (2005)
6. Li L et al. *Europhys. Lett.* **72** 451 (2005)
7. Wang Y, Li L, Ong N P. *Phys. Rev. B* **73** 024510 (2006)
8. Белявский В И, Копаев Ю В. *УФН* **176** 457 (2006) [Belyavsky V I, Kopaev Yu V. *Phys. Usp.* **49** 441 (2006)]
9. Изюмов Ю А. *УФН* **161** (11) 1 (1991); **165** 403 (1995); **169** 225 (1999) [Izyumov Yu A. *Sov. Phys. Usp.* **34** 935 (1991); *Phys. Usp.* **38** 385 (1995); **42** 215 (1999)]
10. Laughlin R B, cond-mat/0209269 (unpublished)
11. Franck J P, Lawrie D D J. *Supercond.* **8** 591 (1995)
12. Zhao G et al. *Nature* **385** 236 (1997)
13. Williams G V M et al. *Phys. Rev. Lett.* **80** 377 (1998)
14. Zhao G. *Phys. Rev. B* **64** 024503 (2001)
15. Brandow B H. *Phys. Rev. B* **65** 054503 (2002)
16. Basov D N, Timusk T. *Rev. Mod. Phys.* **77** 721 (2005)
17. Leggett A J. *Nature Phys.* **2** 134 (2006)
18. Loram J W et al. *Physica C* **341–348** 831 (2000)
19. Orenstein J, Millis A J. *Science* **288** 468 (2000)
20. Demler E, Hanke W, Zhang S-C. *Rev. Mod. Phys.* **76** 909 (2004)
21. Максимов Е Г. *УФН* **170** 1033 (2000) [Maksimov E G. *Phys. Usp.* **43** 965 (2000)]
22. Anderson P W. *Science* **235** 1196 (1987)
23. Anderson P W et al. *J. Phys.: Condens. Matter* **16** R755 (2004)
24. Franz M, Tešanović Z, Vafeek O. *Phys. Rev. B* **66** 054535 (2002)
25. Sachdev S. *Science* **288** 475 (2000)
26. Zhang S-C. *Science* **275** 1089 (1997)
27. Guidry M et al. *Phys. Rev. B* **63** 134516 (2001)
28. Lee P A. *Rep. Prog. Phys.* **71** 012501 (2008)
29. Campuzano J C, Norman M R, Randeria M, in *The Physics of Superconductors Vol. 2 Superconductivity in Nanostructures, High-T_c and Novel Superconductors, Organic Superconductors* (Eds K H Bennemann, J B Ketterson) (Berlin: Springer-Verlag, 2004) p. 167
30. Damascelli A, Hussain Z, Shen Z-X. *Rev. Mod. Phys.* **75** 473 (2003)
31. Hirsch J E. *Phys. Rev. B* **59** 11962 (1999)
32. Lanzara A et al. *Nature* **412** 510 (2001)
33. Русинов А И, Кат Д Ч, Копаев Ю В. *ЖЭТФ* **65** 1984 (1973) [Rusinov A I, Kat D C, Kopaev Yu V. *Sov. Phys. JETP* **38** 991 (1974)]
34. Millis A J, Monien H, Pines D. *Phys. Rev. B* **42** 167 (1990)
35. Булаевский Л Н. *УФН* **115** 263 (1975) [Bulaevskii L N. *Sov. Phys. Usp.* **18** 131 (1975)]
36. Белявский В И, Капаев В В, Копаев Ю В. *Письма в ЖЭТФ* **86** 462 (2007) [Belyavsky V I, Kapaev V V, Kopaev Yu V. *JETP Lett.* **86** 404 (2007)]
37. Ландау Л Д, Лифшиц Е М. *Квантовая механика. Нерелятивистская теория* (М.: Физматлит, 2001) [Translated into English: Landau L D, Lifshitz E M. *Quantum Mechanics: Non-Relativistic Theory* (Oxford: Pergamon Press, 1977)]
38. Pan S H et al. *Nature* **413** 282 (2001)
39. Randeria M et al. *Phys. Rev. Lett.* **95** 137001 (2005)
40. Cooper L N. *Phys. Rev.* **104** 1189 (1956)
41. Corson J et al. *Nature* **398** 221 (1999)
42. Belyavsky V I, Kopaev Yu V. *Phys. Rev. B* **76** 214506 (2007)
43. Белявский В И, Копаев Ю В, Нгуен Нгок Туан. *ЖЭТФ* **132** 831 (2007) [Belyavskii V I, Kopaev Yu V, Nguen Ngoc Tuan. *JETP* **105** 726 (2007)]
44. Vedenev S I, Maude D K. *Phys. Rev. B* **72** 144519 (2005)
45. Kuzemskaya I G, Kuzemsky A L, Cheglovkov A A. *J. Low Temp. Phys.* **118** 147 (2000)
46. Trokiner A et al. *Phys. Rev. B* **44** 2426 (1991)
47. Chakravarty S, Kee H-Y, Völker K. *Nature* **428** 53 (2004)
48. Chakravarty S et al. *Phys. Rev. B* **63** 094503 (2001)
49. Белявский В И, Копаев Ю В. *Письма в ЖЭТФ* **83** 606 (2006) [Belyavsky V I, Kopaev Yu V. *JETP Lett.* **83** 515 (2006)]
50. Ando T, Fowler A B, Stern F. *Rev. Mod. Phys.* **54** 437 (1982)
51. Emery V J, Kivelson S A. *Nature* **374** 434 (1995)
52. Березинский В Л. *ЖЭТФ* **61** 1144 (1971) [Berezinskii V L. *Sov. Phys. JETP* **34** 610 (1972)]
53. Kosterlitz J M, Thouless D J. *J. Phys. C: Solid State Phys.* **6** 1181 (1973)