

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 Cu). Последние позволяют поддерживать верхний край тигля более горячим, чем дно, предотвращая тем самым накопление материала источника (и

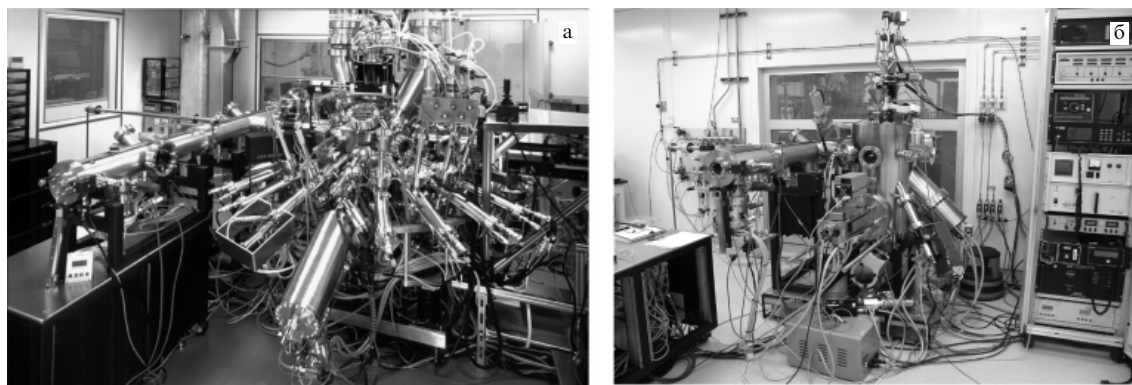


Рис. 1. (а) Камера роста МВЕ-системы в BNL, оснащенная 16 источниками атомов металла, источником чистого озона (дающим высокую степень окисления в глубоком вакууме), сканирующим монитором на кварцевом кристалле для регистрации темпов напыления, 16-канальной системой спектроскопии атомного поглощения, 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

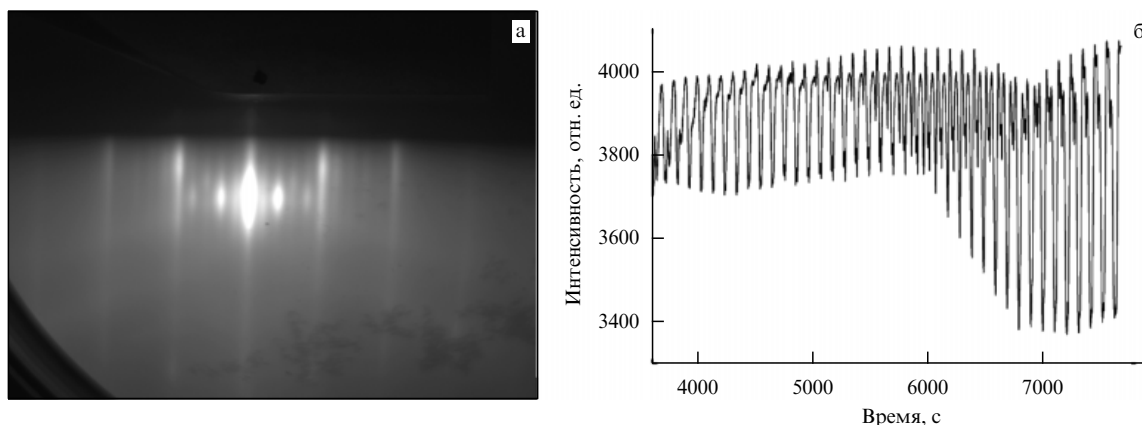


Рис. 2. (а) RHEED-изображение для тонкой пленки из $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$, рассматриваемой с кристаллографического направления (100). Очень яркое пятно вблизи центра обусловлено зеркальным отражением. (б) RHEED-колебания в ходе роста этой пленки. Интенсивность отражающей способности 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

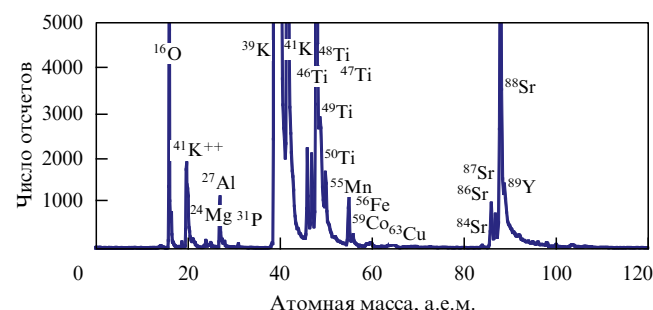


Рис. 3. Вид массового спектра ионов на поверхности подложки из SrTiO_3 , полученного с использованием MSRI-анализатора системы TOF-ISARS. Разрешение по массе достаточно высоко для четкого отождествления естественно возникающих изотопов. Подложка была загрязнена вследствие контакта с горячим держателем 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

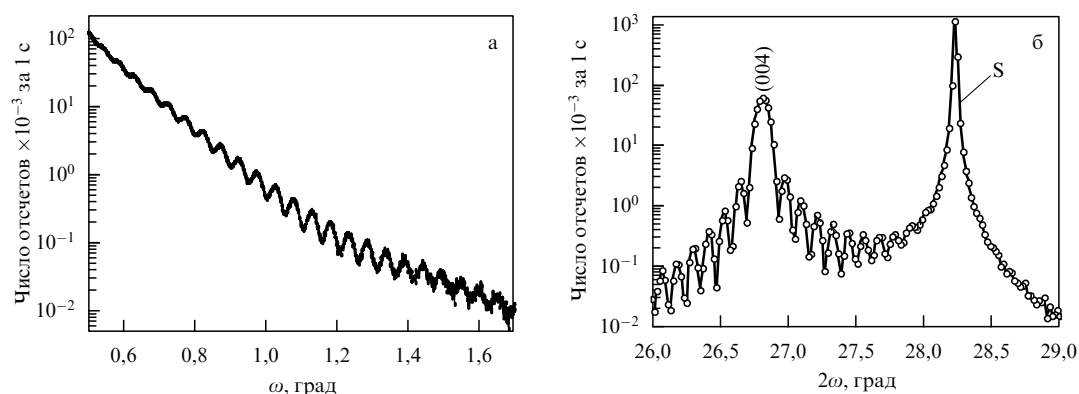


Рис. 4. (а) Осцилляции отражающей способности при малом угле падения рентгеновского излучения для пленки $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$ толщиной 78 нм, выращенной поверх подложки из LaSrAlO_4 [6]. Эти колебания аналогичны колебаниям, наблюдаемым при интерференции Фабри–Перо между двумя 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 (θ – 2θ -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 θ – 2θ -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-

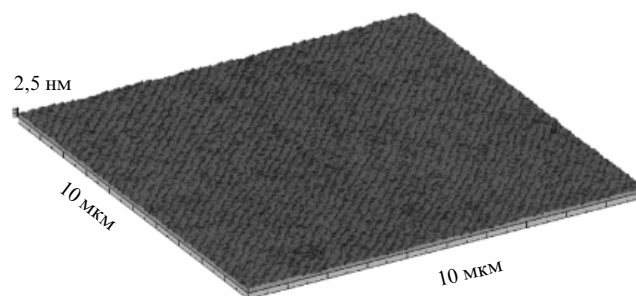


Рис. 5. Полученное с помощью атомной силовой микроскопии изображение пленки $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$ толщиной 78 нм, выращенной на подложке из LaSrAlO_4 [6]. Показаны террасы шириной около 300 нм с шагом в одну единичную ячейку, образованные вследствие того, что подложка несколько 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 $2,500 \text{ мкм}^2$.

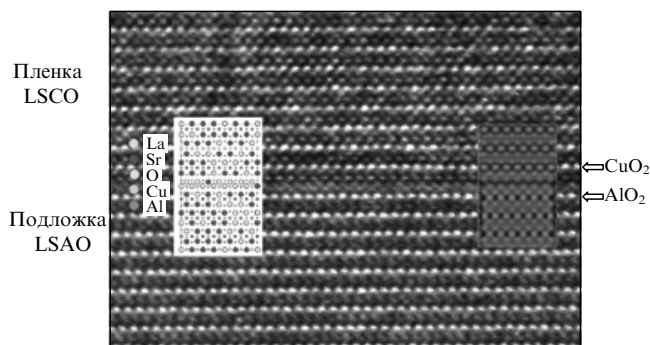


Рис. 6. Вид сечения, полученного с помощью просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (HRTEM) для пленки $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$, выращенной методом MBE на подложке из LaSrAlO_4 [9]. На микрофотографии показано формирование необычного "граничного соединения" — последовательности 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-

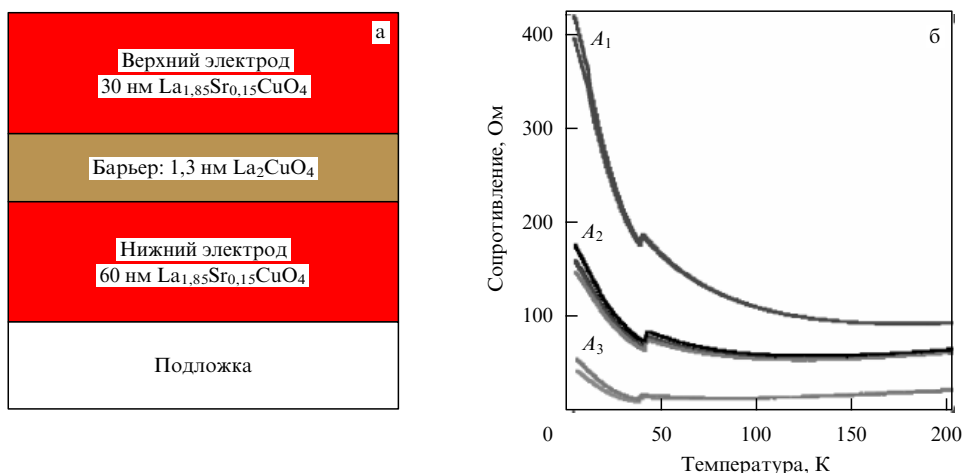


Рис. 7. (а) Схема трехслойного SIS-контакта с LCO-барьером толщиной в одну единичную ячейку (1UC). (б) Температурные зависимости сопротивления для трех наборов таких контактов с поперечными сечениями $A_1 = 1,8 \times 10^{-6} \text{ см}^2$, $A_2 = 3,1 \times 10^{-6} \text{ см}^2$ и $A_3 = 7,1 \times 10^{-6} \text{ см}^2$ 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).

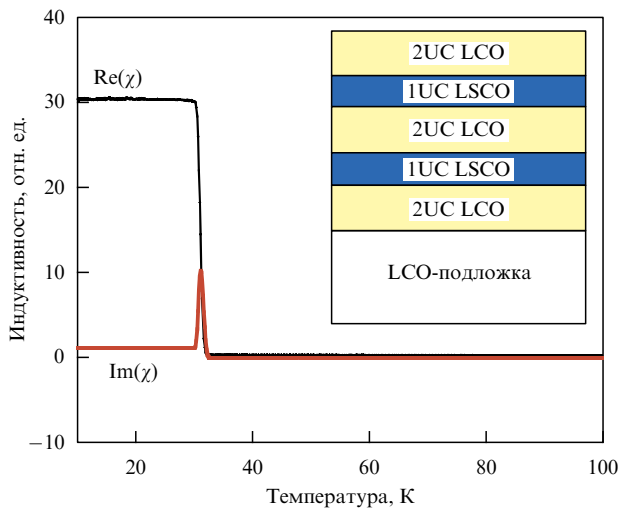


Рис. 8. Температурная зависимость восприимчивости (измеренной методом взаимной индукции) сверхрешеточной пленки, синтезированной путем чередования слоев диэлектрика La_2CuO_4 толщиной в две единичные ячейки со слоями $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$ толщиной в одну единичную ячейку. На 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 K, и антиферромагнетизм при $T_N = 125–180$ K, 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 $T_c \approx 45$ K. Барьер из нормального металла (N') был изготовлен из недодопированного $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ (LCO) с типичным значением $T_c \approx 25$ K 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 $T = 30$ K, 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 — микрозамыкания, 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-

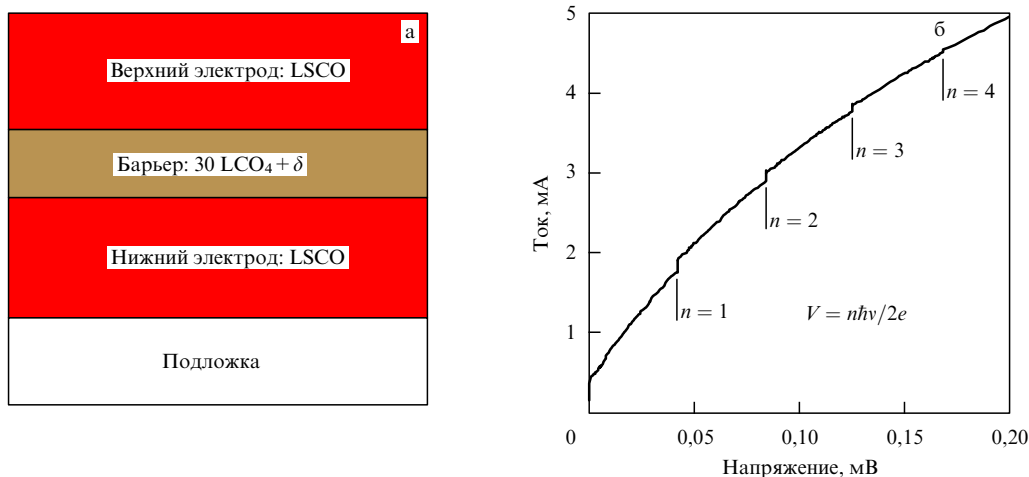


Рис. 9. (а) Схематическое изображение поперечного сечения трехслойных SNS-контактов с толщиной барьера $d = 200$ Å. (б) Ступеньки Шапиро, индуцированные в таком контакте при $T = 30$ К (т.е. заметно более высокой, чем T_c для N' -слоя) микроволновым излучением ($\nu = 20$ ГГц) [11]. Ступеньки возникают при напряжениях $V = nh\nu/2e$, 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-фононного 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 фононные аномалии наблюдались при рассеянии нейтронов и что посредством туннельной спектроскопии показано, что фононные 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-

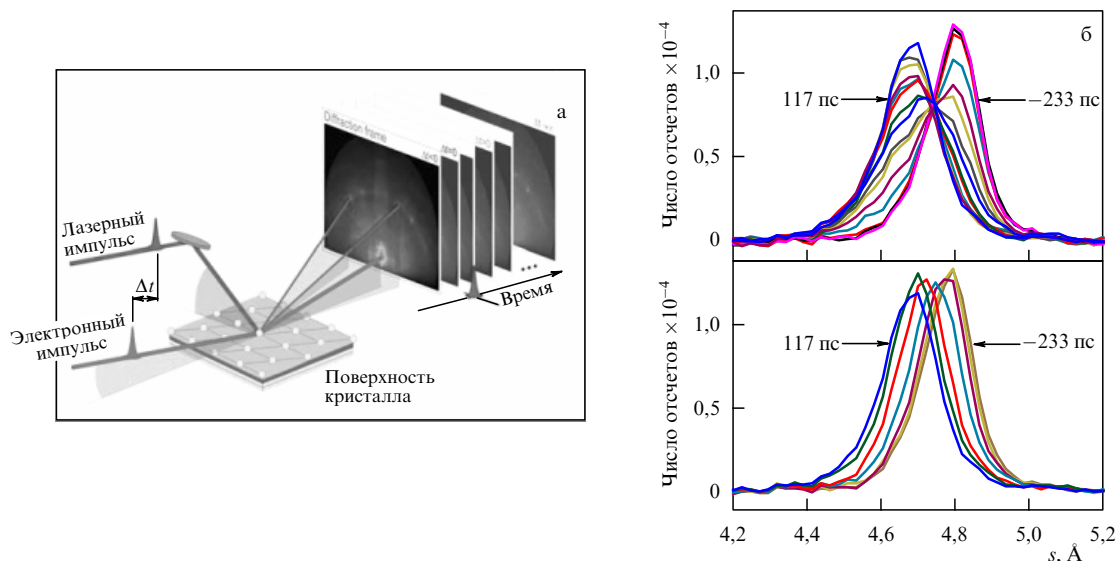


Рис. 10. (а) Схематическое изображение сверхбыстрого RHEED-эксперимента Гедика с соавторами [32]. Пленка $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$, выращенная с помощью МВЕ, подвергалась фотовозбуждению сильными короткими световыми импульсами; структура поверхности анализировалась с использованием пикосекундной 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 %).

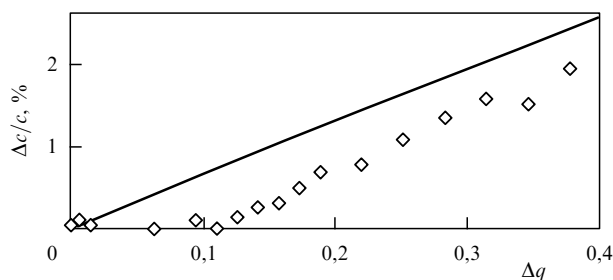


Рис. 11. Колоссальное фотоиндуцированное расширение вдоль кристаллографической оси c в пленке $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$, выращенной с помощью МВЕ: (◇) — эксперимент [32]; сплошная линия — вычисления [33].

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

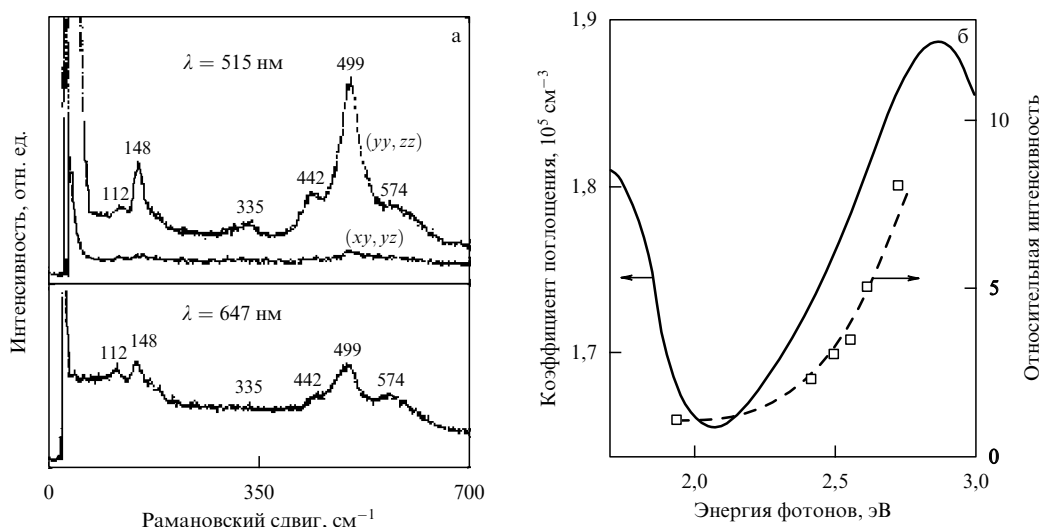


Рис. 12. (а) Спектры комбинационного рассеяния пленки $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ [33]. Отметим, что интенсивность сильной компоненты при частоте 499 см^{-1} , соответствующей частоте колебаний расположенного в вершинах кислорода вдоль оси c , сильно зависит от длины световой волны. (б) Сравнение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

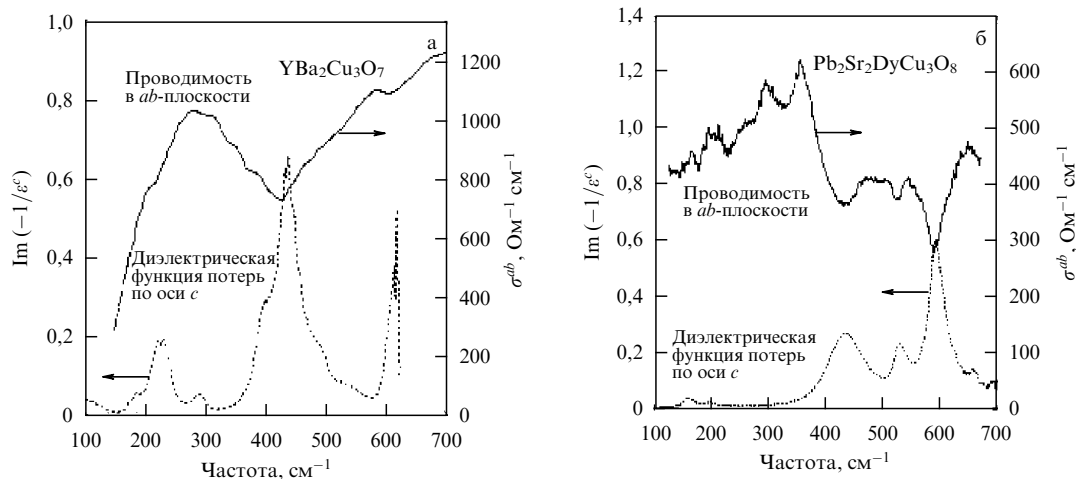


Рис. 13. (а) Оптическая проводимость в плоскости для $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ демонстрирует минимумы, точно соответствующие фоновым пикам в диэлектрической функции потерь вдоль оси c ; это может указывать на сильное взаимодействие фононов вне плоскости с электронами в CuO_2 -плоскости. (б)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

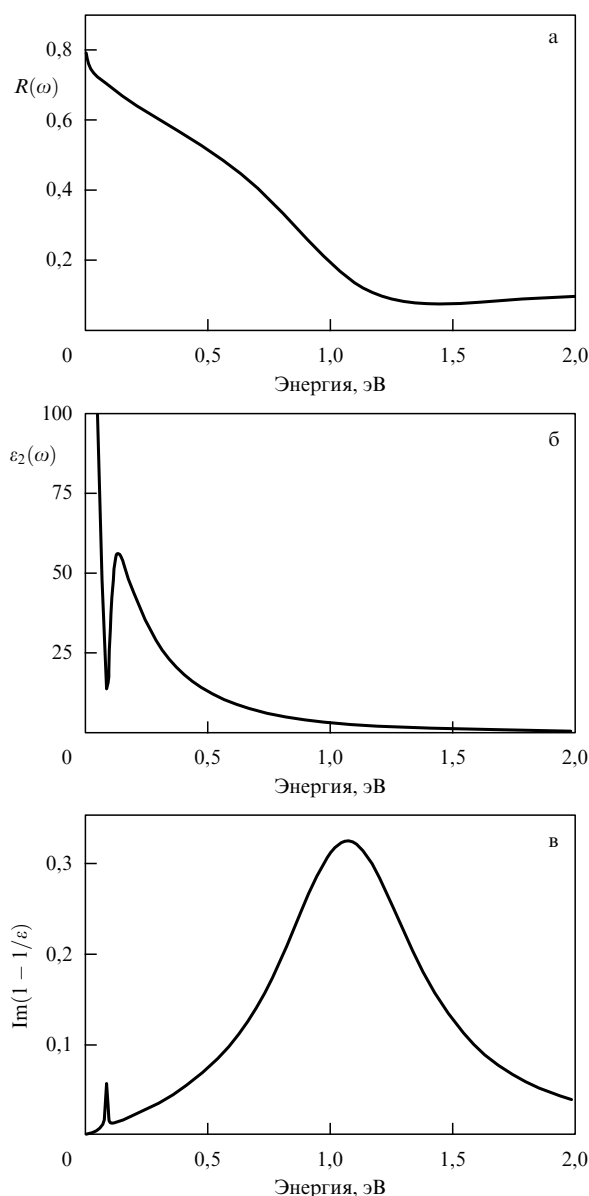


Рис. 14. (а) Отражательная способность дуревского газа из малых поляронов при высокой температуре. (б) При низкой температуре мнимая часть комплексной диэлектрической функции демонстрирует псевдошель; (в) диэлектрическая функция потерь демонстрирует два отделенных друг от друга коллективных возбуждения, 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

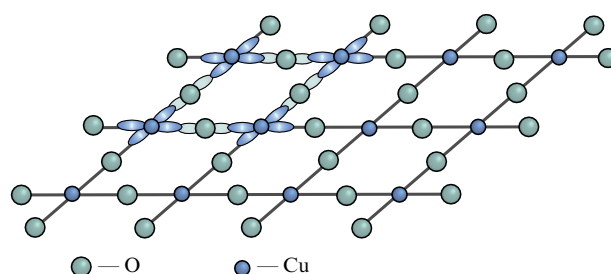


Рис. 1. Строение медькислородного слоя (CuO_2).