

Июнь 1989 г.

Том 158, вып. 2

УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК

СОВЕЩАНИЯ И КОНФЕРЕНЦИИ

538.945(048)

**НАУЧНАЯ СЕССИЯ ОТДЕЛЕНИЯ ОБЩЕЙ ФИЗИКИ И АСТРОНОМИИ
АКАДЕМИИ НАУК СССР**

(25 января 1989 г.)

25 января 1989 г. в Институте физических проблем им. С. И. Вавилова АН СССР состоялась научная сессия Отделения общей физики и астрономии АН СССР. На сессии был заслушан доклад:

Г. М. Элиашберг. Носители тока и магнетизм в высокотемпературных сверхпроводниках.

Краткое содержание доклада публикуется ниже.

538.945(048)

Г. М. Элиашберг. Носители тока и магнетизм в высокотемпературных сверхпроводниках. С момента открытия высокотемпературных сверхпроводников [1] осуществляется беспрецедентное по интенсивности и разнообразию применяемых методов экспериментальное изучение широкого спектра их свойств. Одним из важнейших результатов, достигнутых к настоящему времени, является расшифровка квантовохимической природы носителей тока и магнетизма в этих соединениях. Все известные сейчас меднооксидные материалы имеют резко выраженную слоистую структуру, и их магнитные и транспортные свойства определяются, в первую очередь, валентным состоянием ионов меди и кислорода в так называемой купратной плоскости (рис. 1). Это состояние может изменяться в зависимости от состава других элементов конструкции, которые, таким образом, играют регулирующую роль. Наиболее детально изучены сейчас две первые по времени открытия системы: $\text{La}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_4$, $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}$, Ba ; $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+y}$ [2]. При $T > 500$ К ионы меди в La_2CuO_4 образуют объемноцентрированную тетрагональную решетку и находятся в октаэдрическом кислородном окружении. Соседние плоскости CuO_2 находятся на расстоянии $\sim 6,65 \text{ \AA}$ друг от друга и сдвинуты на половину диагонали квадрата рис. 1. Между этими плоскостями расположен слой 2LaO . В области $T < 500$ К возникает небольшое орторомбическое искажение, соответствующее отклонению октаэдров от оси c , перпендикулярной плоскостям. Детали структуры и фазовая диаграмма (T, x) приведены в обзоре [3]. В $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+y}$ пары близко расположенных купратных плоскостей ($\sim 3,2 \text{ \AA}$) с зажатым между ними слоем Y разделены сэндвичем $(\text{BaO})\text{CuO}_y(\text{BaO})$. Кислородная координация ионов меди из плоскостей CuO_2 показана для сечений (a, c) и (b, c) на рис. 2.

При частичной замене трехвалентного La двухвалентным щелочно-земельным металлом происходит резкое изменение свойств $\text{La}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_4$: из антиферромагнитного диэлектрика с $T_N = 300$ К ($x = 0$) система превращается в проводник с металлическим характером проводимости. Для $\text{M} = \text{Sr}$

наибольшая температура перехода в сверхпроводящее состояние $T_c = 40$ К в случае керамических образцов достигается при $x \sim 0,17 - 0,20$. Дальнейшее увеличение x приводит к падению T_c , и при $x > 0,3$ сверхпроводимость отсутствует. В монокристаллах достигнутые значения T_c не превышают 13 К. Таким образом, сверхпроводимость в этой системе существует только в области неупорядоченного твердого раствора.

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ является антиферромагнитным диэлектриком с $T_N = 500$ К. Медная плоскость в упомянутом выше сэндвиче не содержит ионов O , и структура является тетрагональной. Наибольшее значение $T_c = 0,93$ К достигается при $y = 1$, когда снова реализуется идеальная структура, которая теперь оказывается орторомбической: дополнительные ионы O располагаются вдоль цепочек CuO по одному из направлений a и b . Отметим, что

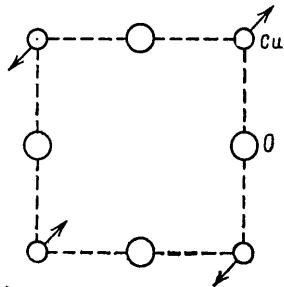


Рис. 1

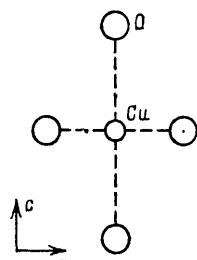


Рис. 2

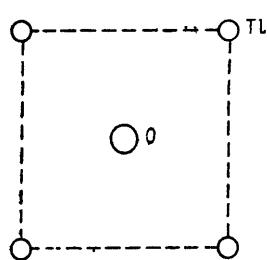


Рис. 3

одна из новых систем, $\text{Y}_{1-y}\text{Ca}_y\text{TlCu}_2\text{O}_7$, имеет структуру, подобную $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+y}$, но плоскость CuO_y заменена плоскостью TiO (рис. 3). Свойства этой системы определяются композицией слоя (Y, Ca), и от антиферромагнитного диэлектрика ($y = 0$) система переходит в металлическое состояние с $T_c \sim 80$ К ($y = 1$) [4]. Этим подчеркивается регулирующая роль слоев переменного состава: к механизмам сверхпроводимости и магнетизма они прямого отношения не имеют.

1. Валентные состояния ионов С и О в диэлектрических и слаболегированных фазах $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ и $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+y}$. Структура магнитных фаз в этих системах сейчас изучена весьма подробно. Имеется также значительная информация о динамике спиновых флюктуаций [3, 5]. Здесь отметим лишь некоторые результаты. Магнитные моменты подрешеток равны при $T = 0$ соответственно $0,5 \mu_0$ и $0,66 \mu_0$ для La_2CuO_4 и $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$, что близко к теоретическому значению $0,68 \mu_0$ для квазидвумерной модели Гейзенберга с $s = 1/2$ и магнитным моментом $1,1 \mu_0$ (как иона Cu^{2+}). Это указывает на высокую степень локализации магнитных состояний. Обменное взаимодействие между ближайшими соседями в плоскости $J_{||} = 0,12$ МэВ и между плоскостями $J_{\perp} \approx 0,002$ МэВ. Небольшая анизотропия взаимодействия приводит к ориентации спинов в плоскости, как указано на рис. 1.

Основой магнитного состояния является ион Cu^{2+} , находящийся в состоянии $3d_{x^2-y^2}^9$. На это указывают рентгеновские методы (фотоэмиссионный, поглощение вблизи края К-полосы и др.) в сочетании с теоретическим анализом (см. [6, 7], где имеются ссылки на эксперимент, и [8]). Большая величина $J_{||}$ связана с сильной гибридизацией $3d_{x^2-y^2}^9$ с $02p_{x,y}$, приводящей к суперобмену. Эффективное заполнение d-оболочки при этом оказывается равным $\sim 9,4$ [8]. С гибридизацией, в первую очередь, связана и большая величина расщепления 3d-состояний: ближайшее к основному, $3z^2 - r^2$, лежит выше на $\sim 1,4$ эВ [7]. Заряд купратной плоскости в диэлектрической фазе соответствует $(\text{CuO}_2)^{2-}$ (в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ ионы меди в управляющем слое, так называемые Cu1, находятся в одновалентном состоянии [3]). Поэтому эта плоскость яв-

ляется диэлектриком моттовской природы. Щель, по различным оценкам, составляет 2–4 эВ.

При замещении La^{3+} на Sr^{2+} недостающий электрон отбирается от купратной плоскости. Из-за большой энергии отрыва 3-го электрона от Cu^{2+} это приводит к образованию дырки в исходно заполненной 2p-оболочке О. Эксперимент убедительно подтверждает такую картину (см. ссылки в работах автора [9]). В случае $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+y}$ при $y < 0,4 - 0,5$ происходит в основном переход ионов Cu1 в двухвалентное состояние, а заряд купратных плоскостей остается почти неизменным. При дальнейшем увеличении y здесь также возникают дырки на 02p-оболочке. Ряд наблюдений показывает, что при малой концентрации дырки локализованы. Не останавливаясь на обсуждении различных моделей локализации, отметим только, что появление даже малой концентрации дырок расстраивает слабый межплоскостной обмен и разрушает дальний магнитный порядок. В $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ это происходит уже при $x \sim 0,02$; в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+y}$ картина сложнее по указанной выше причине.

2. Металлическое состояние. При $x \geq 0,05$ в $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ происходит делокализация дырок. Ситуация вблизи пороговой концентрации достаточно сложна: в отличие от обычного легированного полупроводника здесь существенную роль играет обменная связь локализованных дырок с системой спинов меди [7]. Но при концентрации, значительно большей пороговой, дырки находятся в зонном состоянии. Как теперь становится все более ясным, структура валентной зоны вблизи ее верхнего края определяется, в основном, непосредственной гибридизацией кислородных p-орбиталей [6], [7]. Если бы плоская решетка состояла только из кислородов, то в приближении сильной связи мы бы имели спектр (приведенный к зоне Бриллюэна, соответствующей рис. 1):

$$\epsilon(p) = \epsilon_0 \pm 4t \cos\left(\frac{1}{2} p_x a\right) \cdot \cos\left(\frac{1}{2} p_y a\right), \quad -\frac{\pi}{a} \leq p_x, \quad p_y \leq \frac{\pi}{a}. \quad (1)$$

Обе ветви вырождены вдоль всей границы зоны. Учет потенциала Cu^{2+} и перескоков через кислороды вне плоскости приводит к снятию вырождения (рис. 4, a). Величина t , по-видимому, лежит в пределах 0,5 – 0,7 эВ, что вблизи вершины зоны приводит к эффективной массе $m^* \leq m$ и энергии Ферми $E_F = 1,6 (m^*/m) x^* \text{ эВ}$, x^* – число дырок на ячейку CuO_2 . По-видимому, в $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ $x^* = x$. В $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ $x^* = 0,5$, если цепочки CuO нейтральны. Так как здесь купратные плоскости сдвоены, то с учетом переноса дырок между плоскостями качественная картина спектра должна иметь вид, изображенный на рис. 4, б. Если интерпретировать на основе этой модели результаты экспериментального определения поверхности Ферми [10], то уровень Ферми должен проходить так, как на рис. 4, б. Более детальный анализ позволяет объяснить и небольшие «карманы» электронного типа.

3. Взаимодействие между носителями и сверхпроводимостью. Сейчас остается мало сомнений в том, что сверхпроводимость в новых оксидных сверхпроводниках в основных чертах соответствует теории БКШ, главным элементом которой является образование при $T < T_c$ куперовских пар. К приводившейся ранее аргументации (см., например, [11]) можно добавить, что новые данные показывают, что пары являются синглетными: наблюдение скачка в температурной зависимости вре-

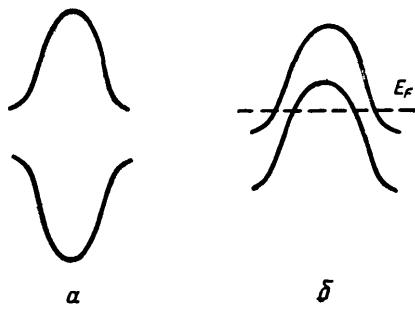


Рис. 4

мени релаксации спина ядра ^{17}O щелевой характер температурного хода глубины проникновения магнитного поля, прямое наблюдение щели на вольтамперной характеристике методом туннельной микроскопии [12]. Наиболее адекватным аппаратом является формализм, основанный на явном учете запаздывающего характера взаимодействий и позволяющий распространить теорию БКШ на область сильной связи. Обсуждение различных вкладов в функцию взаимодействия $\lambda(\omega)$ ($\int \lambda(\omega) d\omega = \lambda$ — безразмерная константа связи) содержится в работе автора [9]. Центральной проблемой остается выяснение роли сравнительно мягких (0,1 — 0,2 эВ) мод электронного происхождения. В первую очередь, это флуктуации спиновой системы, как триплетного, так и синглетного характеров, а также обсуждавшиеся впервые Вебером d — d -переходы — флуктуации орбитального состояния иона меди. В связи с последними отметим следующее. Увеличение концентрации дырок на $02p$ -оболочках в купратной плоскости должно приводить к уменьшению их гибридизации с $\text{Cu}3d$ [6, 9]. Одновременно будет уменьшаться энергетический интервал между орбитальными $3d$ -состояниями $x^2 - y^2$ и $3z^2 - r^2$, что приведет к увеличению их вклада в $\lambda(\omega)$. Этот эффект должен быть значительно сильнее выражен в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, чем в $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$, так как концентрация носителей в последнем существенно меньше. С этим согласуется также большая величина кислородного изотопического эффекта во втором из упомянутых соединений. С другой стороны, наличие большого числа мод в фононных спектрах этих материалов допускает и другую интерпретацию данных по изотопическому эффекту [13]. Ждет своего уточнения и величина вклада в $\lambda(\omega)$ от спиновых флуктуаций. Можно надеяться, что усовершенствование техники туннельной спектроскопии уточнит информацию о $\lambda(\omega)$. В заключение отметим, что изучение меднооксидных сверхпроводников обострило проблему описания многоэлектронной системы в кристалле при наличии локализованной вследствие эффекта Мотта подсистемы. Мы не имеем для этого случая подхода, равнозначного по своей общности и эффективности теории ферми-жидкости Ландау. Аргументация Мартина [14] в пользу применимости для такой системы общих соотношений, полученных Латтингдже-ром и Уордом в 1961 г., кажется неубедительной. По мнению автора, при наличии моттовской подсистемы функция Грина электронов должна иметь поверхность нулей в зоне Бриллюэна [15]. Эта поверхность соответствует псевдофермиповерхности Андерсона, подобно тому как поверхность полюсов этой функции является обычной поверхностью Ферми.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Bednorz J. G., Müller K.-A. // Zs. Phys. Kl. B. 1986. Bd 64. S. 189.
2. Chu C. W., Hogg P. H., Meng R. L., Gao L., Huang Z. J., Wang Y. Q. // Phys. Rev. Lett. 1987. V. 58. P. 405.
3. Birgeneau R. J., Shirane G. // Physical Properties of High Temperature Superconductors/Ed. by D. M. Ginsberg. — 1989.
4. Mizukami J., Kubo Y. et al. // Physica. Ser. C. 1988. V. 156. P. 781.
5. Боровик-Романов А. С., Буздин А. И., Крейнесс Н. М., Кротов С. С. // Письма ЖЭТФ. 1988. Т. 47. С. 600.
6. Stachels E. B., Jenkinson D. R. // Phys. Rev. Ser. B. 1988. V. 38. P. 4632.
7. Mc Mahan A. K., Martin R. M., Satterthwaite S. // Ibidem. P. 6650.
8. Garg K. B., Bianconi A. B. et al. // Ibidem. P. 244.
9. Элиашберг Г. М. // Письма ЖЭТФ. 1988. Т. 48. С. 275; // High T_c from Russia. — Singapore: World Scientific, 1989.
10. Medskjaer L. C., Liu Y. Z. et al. // Physica. Ser. C. 1988. V. 156. P. 269.
- [11] Горьков Л. П., Конин Н. Б. // УФН. 1988. Т. 156. С. 117.
12. Прядкин С. Л., Цой В. С. // Письма ЖЭТФ. 1989. Т. 49. С. 268.
13. Голубов А. А. // Physica. Ser. C. 1988. V. 156. P. 286.
14. Martin R. M. // Phys. Rev. Lett. 1982. V. 48. P. 362.
15. Гордюнин С. А., Горьков Л. П. // ЖЭТФ. 1972. Т. 63. С. 1922; J. Low Temp. Phys. 1973. V. 11. P. 147.