

538.945

ПОЛЯРОНЫ В ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ СВЕРХПРОВОДНИКАХ

*А.С. Александров, А.Б. Кребс*

(Московский инженерно-физический институт)

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	2
1. Поляроны малого радиуса	3
2. Нарушение теоремы Мигдала	13
3. Поляронные сверхпроводники. Физические следствия узкой зоны	17
3.1. Поляронная теплоемкость. 3.2. Спиновая восприимчивость.	
4. Нормальное состояние сильно связанной системы электронов и фононов: диэлектрические свойства и колебательные возбуждения	22
4.1. Полярон-поляронное и полярон-фононное взаимодействия и поляронная функция Грина. 4.2. Функция отклика малых поляронов. 4.3. Фононная собственная энергия. 4.4. Новый тип колебательных возбуждений.	
5. Биполярон малого радиуса. Биполяронная зона	33
6. Биполяронные сверхпроводники. Спектр возбуждений и термодинамика	39
6.1. Основное состояние. 6.2. Фазовая ( $T - \mu$ )-диаграмма биполяронного кристалла. 6.3. Спектр возбуждений низкотемпературных когерентных фаз. 6.4. Свойства биполяронной системы в нормальном состоянии.	
7. Электродинамика биполяронных сверхпроводников	52
7.1. Нижнее критическое поле. 7.2. Верхнее критическое поле. "Грязный" предел. 7.3. Верхнее критическое поле. "Чистый" предел.	
8. Переход от сверхпроводимости БКШ-типа к поляронной сверхпроводимости и биполяронной сверхпроводимости	64
9. Поляронная теория сверхпроводимости и физические свойства высокотемпературных металлооксидов	66
9.1. Существенная роль электрон-фононного взаимодействия. 9.2. Тяжелые носители. 9.3. Узкая зона. 9.4. Заряженные бозоны. 9.5. Прямое наблюдение поляронов (биполяронов) в ВТСП.	
10. Ферми- или бозе-жидкость?	81
Список литературы	82

## Введение

Открытие высокотемпературной сверхпроводимости (ВТСП) [1] послужило началом нового этапа интенсивных исследований физики сверхпроводников и, в частности, привлекло внимание к целому ряду нетрадиционных подходов к пониманию сущности самого явления сверхпроводимости.

Современная теория сверхпроводимости основана на уравнениях Мигдала—Элиашберга [2, 3], которые, в принципе, могут объяснить термодинамические и электромагнитные свойства нормального и сверхпроводящего состояний металла при произвольной силе электрон-фононного взаимодействия, характеризуемого эффективной константой взаимодействия  $\lambda$ .

Малость адиабатического параметра

$$\omega/E_F \ll 1$$

вместе с предположением о диагональности электронной и фононной функций Грина в импульсном представлении позволяет получить самосогласованные уравнения на эти функции ( $E_F$  — энергия Ферми,  $\omega$  — характерная фононная частота,  $\hbar = 1$ ). Некоторые свойства нормального и сверхпроводящего состояний, вытекающие из такого подхода, перечислены ниже в табл. II (раздел 10). В целом система представляет собой слабокоррелированную ферми-жидкость, в которой при температуре ниже некоторой критической ( $T_c$ ) возникают куперовские пары большого радиуса  $\xi$ :

$$\xi \approx v_F/T_c \gg n_e^{-1/3},$$

где  $n_e$  — электронная концентрация, а  $v_F$  — фермиевская скорость.

Принято считать [4], что теория Мигдала—Элиашберга адекватно описывает электрон-фононную систему при достаточно больших значениях эффективной константы  $\lambda$ . Электронная собственная энергия  $\Sigma$  оказывается малой по сравнению с  $E_F$  для разумных значений  $\lambda$ :

$$\Sigma \approx \lambda\omega \ll E_F,$$

что делает ферми-жидкостное описание применимым, по крайней мере, в области

$$\lambda \leq E_F/\omega \gg 1.$$

Было показано [5], что при больших значениях  $\lambda$  вершинные поправки и энергетическая зависимость электронной плотности состояний начинают играть роль, но формализм, основанный на технике функций Грина в импульсном пространстве [6], казалось бы, остается справедливым.

В то же время в ряде работ ([7 — 16]) были высказаны сомнения в справедливости стандартной теории сильного электрон-фононного взаимодействия в металлах. В частности, стало ясно, что традиционный гриновский формализм не учитывает возможности локального нарушения трансляционной симметрии решетки за счет так называемого поляронного эффекта.

В более общей формулировке нестабильность бозонного вакуума развивается в системе взаимодействующих бозонов и электронов при определенном критическом значении  $\lambda = \lambda_c$ . Новый бозонный вакуум является более низкоэнергетическим состоянием. Поляронный "коллапс" происходит при промежуточных значениях  $\lambda$  [17]:

$$\lambda \geq \lambda_c \approx 1,$$

что делает проблематичным использование стандартных уравнений в области  $\lambda \geq \lambda_c$ .

Нашей целью является сравнительно подробное обсуждение результатов работ последнего десятилетия, в которых рассматривался поляронный эффект в многоэлектронных системах с сильным электрон-фононным взаимодействием.

Одночастичная теория поляронов большого и малого радиуса, развивавшаяся на протяжении полувека, начиная с классических работ Ландау и Пекара [18, 19], подробно изложена в большом числе обзорных работ, трудах конференций и монографиях (см., например, [18 — 22]). Основные результаты этой теории обсуждаются в разделе 1. Во втором разделе рассматривается критерий существования малого полярона и переход от адиабатического широкозонного электрона к неадиабатическому узкозонному малому полюрону. Куперовское спаривание малых поляронов, возможное в случае слабого взаимодействия между ними, рассматривается в разделе 3, где проанализированы некоторые физические следствия узкой поляронной зоны. В четвертом разделе проанализированы диэлектрические свойства и колебательные возбуждения сильносвязанной системы электронов и фононов.

Малые биполароны и их сверхпроводящие свойства обсуждаются в разделах 5 — 8. Показано, что биполаронная сверхпроводимость качественно отличается от сверхпроводимости БКШ.

Заключительные два раздела посвящены анализу электронных свойств высокотемпературных металлооксидов в рамках поляронной теории сверхпроводимости [12 — 15, 23 — 28].

Авторы отдадут себе отчет в том, что современное состояние эксперимента, как и теории, не позволяет сделать окончательных выводов о природе высокотемпературной сверхпроводимости. В связи с этим ими и не преследуется цель убедить читателя в полном и абсолютном совпадении предсказаний предлагаемого теоретического подхода со всеми данными опыта. Более того, здесь обсуждаются в основном те эксперименты, которые допускают простую интерпретацию в рамках поляронной теории. Нет никакого сомнения в том, что многие из затронутых вопросов потребуют более детальной проработки и уточнения, что, впрочем, является характерным для всех теоретических подходов, развиваемых в настоящее время. В этом отношении поляронная теория представляет собой одну из возможных альтернатив, и именно в этом качестве она предлагается для обсуждения.

## 1. Поляроны малого радиуса

Под поляроном в общепринятом широком смысле понимают квазичастицу, возникающую в результате динамического взаимодействия носителя заряда (как правило, электрона) с кристаллической средой. Впервые задача о поляроне была рассмотрена в работе Ландау [18], который выдвинул идею о возможной автолокализации электрона в потенциальной яме, обусловленной созданной им самой деформацией решетки.

Гамильтониан, описывающий поведение электронов в кристаллической среде, содержит четыре слагаемых:

$$H = H_e + H_{ph} + H_{e-ph} + H_{e-e}, \quad (1.1)$$

где  $H_e$  — оператор кинетической энергии электрона в затравочной блоховской зоне,  $H_{ph}$  — гамильтониан свободных колебаний решетки,  $H_{e-ph}$  — оператор электрон-фоонного взаимодействия и наконец  $H_{e-e}$  — оператор, учитывающий кулоновское взаимодействие между электронами. При исследовании собственно поляронной задачи, т.е. задачи о поведении одиночного электрона в деформируемой среде, последнее слагаемое в (1.1) отсутствует.

В однозонном приближении оператор  $H_e$  можно записать в виде

$$H_e = \sum_k \varepsilon(k) c_k^+ c_k, \quad (1.2)$$

где  $c_k^+$  ( $c_k$ ) — оператор рождения (уничтожения) электрона с квазиимпульсом  $k$  и проекцией спина  $s$  ( $k \equiv (k, s)$ ), а  $\varepsilon(k)$  — закон дисперсии электронов в исходной зоне.

Аналогично с помощью операторов  $d_q^+$  ( $d_q$ ), описывающих рождение (уничтожение) фонона ( $q \equiv (q, \nu)$ ,  $q$  — волновой вектор фонона,  $\nu$  — индекс колебательной моды), гамильтониан свободных колебаний решетки записывается в виде

$$H_{ph} = \sum_q \omega(q) d_q^+ d_q; \quad (1.3)$$

здесь  $\omega(q)$  — закон дисперсии фононов.

При рассмотрении взаимодействия электронов с колебаниями решетки будем исходить из гамильтониана фрелиховского типа

$$H_{e-ph} = \sum_{k,q} U(q) c_{k-q}^+ c_{ks} d_q^+ + \text{э.с.}, \quad (1.4)$$

в котором для матричного элемента электрон-фоонного взаимодействия  $U(q)$  примем степенную параметризацию общего вида

$$U(q) = g_0 \omega_0 (1/\nu^{1/2}) a^{3/2} / (a|q|)^\gamma. \quad (1.5)$$

В этом выражении  $g_0$  — безразмерная константа электрон-фоонной связи,  $\nu$  — объем кристалла,  $a$  — произвольный параметр размерности длины, выбор которого определяет нормировку константы  $g_0$ . Значение  $\gamma = 0$  отвечает так называемому локальному электрон-фоонному взаимодействию. Если в качестве  $g_0$  взять  $i[2\sqrt{2}\pi\alpha/a(\omega_0 m)^{1/2}]^{1/2}$ , то при  $\gamma = 1$  и  $\omega(q) = \omega_0$  формулы (1.4), (1.5) описывают известное фрелиховское взаимодействие электрона массы  $m$  с поляризационными оптическими фононами [20] с безразмерной константой  $\alpha$ , зависящей от диэлектрических свойств колеблющейся среды. Под  $\omega_0$  в формуле (1.5) будем понимать максимальную частоту фоонного спектра.

Исторически первый и наиболее распространенный подход к решению поляронной задачи опирается на два основных приближения, существенно предопределяющих свойства поляронного состояния.

1. Приближение эффективной массы, согласно которому взаимодействие электрона с периодическим потенциалом жесткой решетки учитывается через параметр эффективной массы  $m$ . При этом  $\varepsilon(k) = k^2/2m$ , и ширина зоны, формально оказываясь неограниченно большой, перестает играть роль параметра задачи.

2. Континуальное приближение, позволяющее пренебречь дискретной структурой решетки.

В рамках этих приближений задача о поляроне является типичной задачей квантовой теории поля о взаимодействии ферми-частицы с квантованным бозонным полем, и как таковая она стала одним из первых примеров применения полевых методов в физике твердого тела. Обзор соответствующих результатов можно найти в [21, 22].

Анализ свойств основного состояния полярона существенно упрощается в предельных случаях слабого и сильного электрон-фононного взаимодействия. В случае слабой связи работает обычная теория возмущений, а в обратном пределе — самосогласованный подход, впервые предложенный Пекаром [19] и опирающийся на адиабатическое приближение. Согласно Пекару деформация решетки, вызванная присутствием электрона, приводит к образованию эффективной потенциальной ямы и захвату последнего на дискретный уровень, отвечающий финитному движению. Вся система (электрон плюс область деформации) как целое перемещается по кристаллу с эффективной массой, которая может значительно превышать массу электрона. Фейнману [29] с помощью метода континуального интегрирования удалось провести приближенное вычисление параметров полярона во всем интервале значений константы электрон-фононного взаимодействия. Его подход, пользующийся репутацией одного из самых надежных, широко применяется при решении поляронных задач.

Важным параметром, характеризующим поляронное состояние, является характерный размер области деформации среды, называемый радиусом полярона. Когда взаимодействие является слабым, он может быть оценен с помощью соотношения неопределенностей  $r_p \approx 1/(m\omega_0)^{1/2}$ , как характерный размер пространственных флуктуаций электрона, обусловленных процессами испускания и поглощения виртуальных фононов. В области сильной связи его величина существенно зависит от характера электрон-фононного взаимодействия. Для полярона Пекара—Фрёлиха ( $\gamma = 1$ ,  $\omega(q) = \omega_0$ ) при  $\alpha \gg 1$  простая качественная оценка [20] дает  $r_p \approx 1/\alpha(m\omega_0)^{1/2}$ , что соответствует уменьшению поляронного радиуса с увеличением константы связи. Для взаимодействия локального типа ( $\gamma = 0$ ) состояние полярона в области сильной связи оказывается неустойчивым [30 — 32], и, если не ввести специального обрезания, ограничивающего минимальный размер области деформации, полярон схлопывается в точку. Упомянутое обрезание является простым отражением дискретной структуры решетки, и, таким образом, радиус полярона по порядку величины должен быть равен постоянной решетки. Здесь мы подходим вплотную к границе области применимости обсуждавшегося выше подхода, основанного на континуальном приближении и приближении эффективной массы. Будучи вполне адекватным задаче о поляроне большого радиуса, он перестает работать, когда размер области деформации становится сравним с постоянной решетки. В последнем случае говорят о состоянии полярона малого радиуса или о малом поляроне, свойства которого представляют для дальнейшего наибольший интерес.

Переходя к обсуждению малого полярона, запишем выражение для  $H_e$  и  $H_{e-ph}$  в более удобном для этих целей представлении:

$$H_e = \sum_{\substack{\mathbf{m}, \mathbf{m}' \\ s}} T_{\mathbf{m}\mathbf{m}'} c_{\mathbf{m}s}^+ c_{\mathbf{m}'s}, \quad (1.6)$$

$$H_{e-ph} = \sum_{\substack{q, \mathbf{m} \\ s}} c_{\mathbf{m}s}^+ c_{\mathbf{m}s} (U(q) d_q e^{-i\mathbf{q}\mathbf{m}} + \text{э.с.}); \quad (1.7)$$

здесь  $c_{\mathbf{m}s}^+$  ( $c_{\mathbf{m}s}$ ) — операторы рождения (уничтожения) электрона на узле, положение которого задается вектором решетки  $\mathbf{m}$ :

$$c_{\mathbf{m}s}^+ = \frac{1}{N^{1/2}} \sum_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}s}^+ e^{-i\mathbf{k}\mathbf{m}}, \quad (1.8)$$

$T_{\mathbf{m}\mathbf{m}'} = T(\mathbf{m} - \mathbf{m}')(1 - \delta_{\mathbf{m}\mathbf{m}'})$  — неперенормированный матричный элемент перехода электрона с узла на узел

$$T(\mathbf{m}) = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} \varepsilon(\mathbf{k}) e^{-i\mathbf{k}\mathbf{m}}. \quad (1.9)$$

В широко применяемом приближении ближайших соседей, число которых будем обозначать через  $z$ , величину  $T(\mathbf{m})$  будем считать одинаковой для всех ближайших соседей и равной  $-J$ . Параметр  $J$ , называемый также интегралом перескока, связан с шириной неперенормированной электронной зоны  $D$  известным соотношением

$$J = D/2z. \quad (1.10)$$

В случае простой кубической решетки ( $z = 6$ ) в этом приближении закон дисперсии электрона  $\varepsilon(\mathbf{k})$  имеет вид

$$\varepsilon(\mathbf{k}) = -2J [\cos(ak_x) + \cos(ak_y) + \cos(ak_z)], \quad (1.11)$$

где  $a$  — постоянная решетки, отождествляемая с размерным параметром в формуле (1.5). В области квадратичной зависимости  $\varepsilon(\mathbf{k})$  для эффективной массы блоховского электрона имеем  $m = 1/2Ja^2$ .

Посмотрим с учетом этого выражения для эффективной массы, что означает условие малости радиуса полярона  $r_p \leq a$ . В пределе теории возмущений, когда  $r_p \approx 1/(m\omega_0)^{1/2}$  оно означает, что

$$J \leq \omega_0, \quad (1.12)$$

т.е. исходная зона должна быть очень узкой. Этот предел не представляет практического интереса для последующего изложения, ориентированного на системы с достаточно широкими неперенормированными зонами  $D \gg \omega_0$  и сильным электрон-фононным взаимодействием. В последнем случае для полярона Пекара—Фрёлиха условие малости поляронного радиуса  $r_p \approx 1/\alpha(m\omega_0)^{1/2} \leq a$  эквивалентно неравенству

$$J \leq \alpha^2 \omega_0, \quad (1.13)$$

которое, в силу того, что  $\alpha \gg 1$ , может быть выполнено при достаточно широкой исходной зоне. С точностью до числового множителя, величина, стоящая

в правой части этого неравенства, определяет понижение энергии системы за счет электрон-фоонного взаимодействия поляризационного типа — так называемый поляронный сдвиг, и является тем энергетическим масштабом, который характеризует интенсивность этого взаимодействия в данных конкретных условиях. Обозначая в общем случае поляронный сдвиг через  $E_p$  и переходя от  $J$  к  $D$ , перепишем неравенство (1.13) в виде

$$E_p/D \geq 1. \quad (1.14)$$

Это условие полярона малого радиуса, полученное с помощью простых оценок, опирающихся на результаты теории полярона большого радиуса, является общим. В работе [32] оно было продемонстрировано для электрон-фоонного взаимодействия локального типа. Ниже мы вернемся к его обсуждению и покажем ту принципиально важную роль, которую оно играет в построении теории сверхпроводимости с сильной связью. Но прежде всего обсудим его физический смысл.

В адиабатической теории полярона большого радиуса [19] размер полярона определяется из условия оптимального баланса положительного вклада кинетической энергии электрона, локализованного в ограниченной области пространства, положительного вклада деформационной энергии решетки и отрицательного вклада от электрон-фоонного взаимодействия. Эти вклады одинаковы по порядку величины, а в сумме дают выигрыш в энергии полярона по сравнению с состоянием свободного электрона в недеформированной решетке (поляронный сдвиг). При этом, однако, рост слагаемого кинетической энергии играет роль сдерживающего фактора для уменьшения радиуса полярона, связанного с усилением взаимодействия, лишь до тех пор, пока этот радиус остается большим по сравнению с постоянной решетки, а проигрыш в кинетической энергии от локализации не превышает максимально возможного, т.е.  $D$ . При последующем усилении взаимодействия размер полярона и вклад кинетической энергии "замораживаются", а меняются лишь энергии деформации решетки и взаимодействия с ней электрона. В сумме они ведут к дальнейшему понижению энергии полярона, радиус которого остается постоянным ( $\approx a$ ). При этом поляронный сдвиг может стать много большим, чем  $D$ , что отвечает ситуации, недоступной для описания в формализме полярона большого радиуса. Ясно, что пограничной является область  $E_p \leq D$  ( $r_p \geq a$ ), в которой и происходит упомянутое "замораживание". Отметим попутно, что переход между различными режимами может иметь неаналитический характер в зависимости от типа электрон-фоонного взаимодействия и размерности задачи. Этот вопрос неоднократно поднимался в литературе (см. [21, 22, 29 — 32] и обсуждение в разделе 2).

Из предыдущего анализа следует, что свойства поляронного состояния существенно определяются тремя масштабными энергетическими параметрами  $D$ ,  $\omega$ ,  $E_p$ , соответствующими трем основным членам поляронного гамильтониана (1.1). Под  $\omega$  мы будем понимать некоторую характерную частоту фоонов, строгое определение для которой, так же как и для  $E_p$ , будет дано несколько ниже. Из этих трех параметров можно образовать три безразмерных отношения, два из которых являются независимыми. В качестве первого выберем

и в дальнейшем для  $g^2$  будем использовать термин "эффективная константа электрон-фононного взаимодействия". Ее мы будем отличать от "эффективной константы связи"  $\lambda$ , определяемой через второе независимое безразмерное отношение

$$E_p/D \equiv \lambda. \quad (1.16)$$

Третье отношение  $\omega/D$ , которое также будет использоваться ниже, называют адиабатическим параметром.

Для анализа кооперативных свойств поляронов малого радиуса важен учет прямого кулоновского отталкивания электронов, т.е. четвертого слагаемого в гамильтониане (1.1). Вводя в целях упрощения сокращенные обозначения  $i \equiv (\mathbf{m}, s)$ ,  $j \equiv (\mathbf{n}, \tilde{s})$ , а также определяя оператор числа частиц

$$n_i = c_i^+ c_i \equiv c_{ms}^+ c_{ms}, \quad (1.17)$$

представим выражение для  $H_{e-e}$  в узельном представлении в виде

$$H_{e-e} = \sum_{i,j} V_{ij} n_i n_j, \quad (1.18)$$

где  $V_{ij}$  — матричный элемент кулоновского взаимодействия.

Обратимся к рассмотрению предельной ситуации полярона малого радиуса, когда  $\lambda \gg 1$  (ср. с (1.14)). Поскольку изначально предположено, что  $D > \omega$ , то это значит, что и  $g^2 \gg 1$ , т.е. электрон-фононное взаимодействие является сильным. В этом случае оператор кинетической энергии  $H_e$  можно рассматривать как малое возмущение и в нулевом порядке им пренебречь. Тогда оставшаяся часть гамильтониана (1.1) диагонализуеться по фононным переменным с помощью известного канонического преобразования полярона малого радиуса [20]:

$$H_p = (\exp S_1) H \exp(-S_1), \quad (1.19)$$

где

$$S_1 = \sum_{i,q} \frac{n_i}{\omega(q)} (U(q) d_q^+ e^{-iq\mathbf{m}} - \text{э.с.}). \quad (1.20)$$

Полный преобразованный (поляронный) гамильтониан (1.1) принимает вид

$$H_p = \sum_{i,j} \hat{\sigma}_{ij} c_i^+ c_j + \sum_q \omega(q) d_q^+ d_q - E_p \sum_i n_i + \sum_{i,j} v_{ij} n_i n_j. \quad (1.21)$$

В этом гамильтониане операторы  $d_q^+$ ,  $d_q$  описывают колебания решетки относительно смещенных положений равновесия, а операторы  $c_i^+$ ,  $c_i$  являются операторами рождения и уничтожения малых поляронов. Поляронный сдвиг  $E_p$ , точное выражение для которого имеет вид

$$E_p = \sum_q |U(q)|^2 \omega^{-1}(q), \quad (1.22)$$

в пренебрежении  $H_e$  определяет понижение энергии электрона, локализованного на узле, за счет взаимодействия с решеткой, которое приводит также к



дополнительному эффективному взаимодействию поляронов типа плотность—плотность:

$$v_{ij} = V_{ij} - \sum_q (|U(q)|^2 \omega^{-1}(q)) e^{iq(\mathbf{m}-\mathbf{n})} \equiv V_{ij} - V_{ij}^{\Phi}. \quad (1.23)$$

В отличие от последних трех слагаемых в (1.21), первое слагаемое, описывающее поляронные перескоки, содержит недиагональные по фоновым переменным матричные элементы

$$\begin{aligned} \hat{\sigma}_{ij} &= \hat{\sigma}_{mn} \delta_{s\tilde{s}} = \\ &= T_{mn} \delta_{s\tilde{s}} \exp \left\{ \sum_q [U(q) d_q^+ (e^{-iq\mathbf{m}} - e^{-iq\mathbf{n}}) - \text{э.с.}] / \omega(q) \right\}. \end{aligned} \quad (1.24)$$

Зонное движение полярона малого радиуса отвечает туннелированию с узла на узел, совершаемому без изменения фоновых чисел заполнения. Такие переходы описываются усредненным по фоновым переменным оператором  $\langle \hat{\sigma}_{ij} \rangle$ . Возникающий в результате усреднения эффективный интеграл перескока имеет вид [20]

$$\sigma_{ij} \equiv \langle \hat{\sigma}_{ij} \rangle = \langle \hat{\sigma}_{mn} \rangle \delta_{s\tilde{s}} = T_{mn} \delta_{s\tilde{s}} e^{-g^2} \equiv \sigma_{mn} \delta_{s\tilde{s}}, \quad (1.25)$$

где  $g^2 \equiv g^2(\mathbf{m} - \mathbf{n})$  — эффективная константа электрон-фононного взаимодействия, равная

$$g^2 = \sum_q (|U(q)|^2 \omega^{-2}(q)) \{1 - \cos[\mathbf{q}(\mathbf{m} - \mathbf{n})]\} \text{cth} \frac{\omega(q)}{2T}, \quad (1.26)$$

а  $T$  — температура решетки, измеренная в энергетических единицах.

Для простой кубической решетки в приближении ближайших соседей  $g^2$  не зависит от направления туннелирования и выражается в виде

$$\begin{aligned} g^2 &= \sum_q (|U(q)|^2 \omega^{-2}(q)) \times \\ &\times \{1 - \frac{1}{3} [\cos(aq_x) + \cos(aq_y) + \cos(aq_z)]\} \text{cth} \frac{\omega(q)}{2T}. \end{aligned} \quad (1.27)$$

В связи с однозначным заданием параметров  $E_p$  и  $g^2$  с помощью соотношений (1.22), (1.26), (1.27) формула (1.15) приобретает смысл строгого определения характерной фононной частоты  $\omega$ . При нулевой температуре в случае локального электрон-фононного взаимодействия ( $\gamma = 0$ ) с бесдисперсионной модой ( $\omega(q) = \omega_0$ ) ее величина совпадает с  $\omega_0$ , тогда как для фреиховского взаимодействия численная оценка дает  $\omega \approx 1,73\omega_0$ . При этом для первого случая  $g^2$  совпадает с  $g_0^2$  из формулы (1.5), а для второго  $g^2 \approx 0,11g_0^2$ .

Ширина поляронной зоны  $W$  в соответствии с (1.25) имеет вид

$$W = De^{-g^2}, \quad (1.28)$$

т.е. оказывается экспоненциально малой по сравнению с шириной затравочной электронной зоны. Эта экспоненциальная перенормировка вероятности туннелирования является отражением малости интеграла перекрытия осцилляторных волновых функций, описывающих деформированное состояние ре-

шетки при локализации электрона на соседних узлах. Благодаря ей при  $g^2 \gg 1$  для полярона имеет место антиадиабатическое неравенство  $W < \omega$ , противоположное по знаку неравенству для затравочного электрона. При этом движение полярона по решетке происходит настолько медленно, что за время его пребывания вблизи отдельного узла решетка успевает полностью перестроиться и электрон как бы тащит за собой всю обусловленную им деформацию. Данное явление называют эффектом поляронного сужения зоны, а само состояние полярона малого радиуса — неадиабатическим поляроном. Отметим, что с ростом температуры сужение зоны усиливается. В области низких температур  $T < \omega$  оператор  $\sigma_{ij}$  в гамильтониане (1.21) можно заменить усредненной величиной (1.25), а константу  $g^2$  считать температурно независимой ( $\text{cth}(\omega(q)/2T) \approx 1$ ).

Перейдем к рассмотрению эффективного взаимодействия (1.23) между малыми поляронами, складывающегося из прямого кулоновского отталкивания и притяжения в результате деформации решетки. Величина последнего определяется так называемыми вырожденными трехцентровыми интегралами от градиентов кристаллического поля. Для простой решетки

$$U(q) = \frac{\mathbf{e}(q)}{(2NM\omega(q))^{1/2}} \sum_{\mathbf{l}} \langle 0 | \nabla_{\mathbf{l}} U(\mathbf{r} - \mathbf{l}) | 0 \rangle e^{i\mathbf{q}\mathbf{l}}, \quad (1.29)$$

где  $\mathbf{e}(q)$  — вектор поляризации колебаний решетки,  $M$  — масса узла. В сумме (1.29) слагаемое с  $\mathbf{l} = 0$  тождественно обращается в нуль вследствие правил отбора по четности, поэтому эффективное взаимодействие электрона с решеткой в состоянии на узле  $|0\rangle$  определяется смещением ионного окружения этого узла, но не его собственным. В это взаимодействие могут также давать вклад и трехцентровые интегралы

$$\langle 0 | \nabla_{\mathbf{l}} U(\mathbf{r} - \mathbf{l}) | \mathbf{m} \rangle \quad (1.30)$$

с  $\mathbf{l} \neq \mathbf{m} \neq 0$ , а также двухцентровые интегралы того же вида с  $\mathbf{m} = 1 \neq 0$ . Вследствие слабого перекрытия атомных орбиталей вкладом трехцентровых интегралов обычно пренебрегается. Учет двухцентровых интегралов приводит к возможности испускания и поглощения фононов в момент перехода электрона с узла на узел, что может дать вклад в затухание поляронных состояний [33]. Заметим, что для переходных металлов отсутствует единая точка зрения в оценке относительного вклада двухцентровых и вырожденных трехцентровых интегралов в электрон-фононное взаимодействие. Можно предположить [34], что причина такой неоднозначности заключается в существенной зависимости взаимодействия в d-металлах от константы экранирования, оценить которую весьма трудно. При малом радиусе экранирования  $1/k \leq a$  возможна компенсация малости (1.30) от интеграла перекрытия за счет большей величины кристаллического поля для  $\mathbf{m} = \mathbf{l}$ . В диэлектриках, полупроводниках и интерметаллидах экранирование кристаллического поля более слабое, чем в d-металлах, что позволяет ограничиться вырожденными трехцентровыми интегралами (1.29), определяющими сдвиг атомного уровня вследствие колебаний ионного окружения узла и приводящими, как было показано выше, к экспоненциальной перенормировке ширины зоны.

Если результирующее взаимодействие поляронов (1.23) на одном и том же узле или на соседних узлах отвечает притяжению, то в основном состоянии электроны кристалла оказываются спаренными в локализованные биполярны. Характер биполяронных состояний зависит от конкретной формы электрон-фононного взаимодействия и типа фононной моды.

Непосредственным вычислением можно показать, что для взаимодействия посредством обмена поляризационными оптическими фононами часть взаимодействия (1.23), отвечающая притяжению, имеет вид [35]

$$\gamma = 1, \quad \omega(q) = \omega_0: \quad V_{ij}^{\Phi} \propto (1/R_{ij})\text{Si}(q_D R_{ij}), \quad (1.31)$$

где  $R_{ij} = |\mathbf{m} - \mathbf{n}|$ ,  $q_D \propto 1/a$  — дебаевский волновой вектор,  $\text{Si}(x)$  — интегральный синус. Аналогично для взаимодействия через продольные акустические фононы можно получить [35]

$$\gamma = -1/2, \quad \omega(q) \propto |q|: \quad V_{ij}^{\Phi} \propto (1/R_{ij})j_1(q_D R_{ij}), \quad (1.32)$$

где  $j_1(x)$  — сферическая функция Бесселя 1-го рода.

Согласно (1.31) обмен поляризационными оптическими модами приводит к дальнодействующему потенциалу притяжения между поляронами, убывающему с расстоянием как  $1/R$ . В случае обмена акустическими фононами потенциал (1.32) является осциллирующей функцией расстояния и убывает  $\propto 1/R^2$ . При достаточной величине константы связи оба взаимодействия могут приводить к образованию одноузельных (андерсоновских) или двухузельных (гайтлер-лондоновских) биполяронов малого радиуса.

Отметим также, что спаривание поляронов может осуществляться и за счет взаимодействия с локальными внутримолекулярными колебаниями узла в сложных решетках, состоящих из многоатомных молекул. Если пренебречь дисперсией фононной моды, то

$$\gamma = 0, \quad \omega(q) = \omega_0: \quad V_{ij}^{\Phi} = E_p \delta_{ij} \quad (1.33)$$

и притяжение возможно только, если поляроны находятся на одном узле.

Проведенное рассмотрение показывает, что взаимодействие малых поляронов должно определяться в основном "контактным" членом

$$v_0 = V_{ii} - E_p, \quad (1.34)$$

а также межцентровым на соседних узлах

$$v_1 = V_{\langle ij \rangle} - V_{\langle ij \rangle}^{\Phi}, \quad (1.35)$$

где под  $\langle ij \rangle$  подразумеваются соседние узлы.

Если представить  $v_1$  в виде

$$v_1 = \delta_k V_{ii} - \delta_{\Phi} E_p, \quad (1.36)$$

то согласно оценке Хаббарда [36] для d-металлов  $\delta_k \approx (2/a)\exp(-ka) \approx 0,1$  ( $a$  — в боровских радиусах), т.е. кулоновское взаимодействие на соседних узлах подавлено по сравнению с контактным вследствие экранирования и больших значений постоянной решетки. В то же время эффективное межцентровое притяжение поляронов, обусловленное деформацией решетки, может оказаться того же порядка, что и притяжение на одном узле. Ограничиваясь в (1.29) суммой по ближайшим соседям ( $|\mathbf{l}| = a$ ), получим

$$\delta_{\Phi} = S(a)/S(0), \quad (1.37)$$

где

$$S(\mathbf{m}) = \sum_{\mathbf{q}} \frac{1}{\omega^2(\mathbf{q})} |(e\mathbf{l})e^{i\mathbf{q}\mathbf{l}}|^2 e^{i\mathbf{q}\mathbf{m}} \quad (38)$$

и атомная волновая функция  $|0\rangle$  считается для простоты сферически симметричной. Поскольку в выражении (1.38)  $q \leq 1/a$ , величина  $\delta_\Phi$  не содержит никаких параметров. Для одномерной простой цепочки  $\omega^2(q) \propto [1 - \cos(qa)]$ , поэтому

$$\delta_\Phi = \int_0^\pi \frac{\sin^2(x)\cos(x)}{1 - \cos(x)} dx \left( \int_0^\pi \frac{\sin^2(x)}{1 - \cos(x)} dx \right)^{-1} = \frac{1}{2}. \quad (1.39)$$

Таким образом, в простой решетке межцентровое взаимодействие поляронов может отвечать притяжению даже в том случае, когда контактное отвечает отталкиванию. В сложной решетке, состоящей из двухатомных молекул, пары узлов оказываются выделенными самой кристаллической симметрией, так что спаривание поляронов на соседних узлах особенно предпочтительно вследствие взаимодействия с оптической модой внутримолекулярных колебаний. Отметим также, что в сложных соединениях, состоящих из пространственно разделенных комплексов, связанное состояние малых поляронов может сформироваться на небольшой группе одинаковых ионов в пределах комплекса (ячейки).

В случае, когда результирующее взаимодействие на узле или на соседних узлах отвечает притяжению, в поляронной системе будет развиваться кооперативная неустойчивость с образованием конденсата биполяронов. При этом возможны две качественно отличающиеся ситуации. Первая реализуется при промежуточных значениях константы электрон-фононного взаимодействия  $g$ , когда выполнено условие существования малого полярона, но результирующая величина взаимодействия, характеризуемая энергией связи двух поляронов  $\Delta$ , не превышает ширину поляронной зоны:  $\Delta \leq W$ . Тогда поляроны, образующие связанное биполярное состояние, успевают за характерное время ( $\approx 1/\Delta$ ) совершить много перескоков, т.е. биполярон распространяется на большое число узлов. Если к тому же концентрация носителей сравнима с атомной, то биполярон качественно не отличается от куперовской пары и в узельном представлении оказывается возможным применить стандартные методы теории сверхпроводимости, основанные на приближении типа Хартри—Фока с аномальными средними [9, 37]. Вторая ситуация отвечает достаточно большой величине константы электрон-фононного взаимодействия, когда контактное или межцентровое притяжение может намного превзойти ширину поляронной зоны. Поскольку ширина поляронной зоны с увеличением  $g^2$  падает экспоненциально, а притяжение растет как  $g^2$ , в пределе больших  $g^2$  обязательно выполнится условие  $\Delta \gg W$ . В этом случае пара локализуется на узле (или соседних узлах) и биполяроны оказываются пространственно разделенными. Кооперативные свойства таких малых биполяронов качественно отличаются от свойств конденсата куперовских пар [7, 8].

В настоящее время известен целый ряд соединений, в которых носителями заряда являются малые поляроны, а также биполяроны. Наличие неспаренных малых поляронов и характерных для них эффектов было экспериментально обнаружено в щелочно-галоидных кристаллах KCl, LiF, ... [20], рутиле

$\text{TiO}_2$  [38], окиси марганца  $\text{MnO}$  [39] и других окислах переходных металлов ( $\text{LaCoO}_3$ ,  $\text{SrTiO}_3$ ) [20, 40]. На возможность образования локализованных на примесных центрах в аморфных полупроводниках пространственно разделенных пар указал Андерсон [41]. Малые биполярны в регулярном кристалле, локализованные на соседних узлах, впервые были обнаружены и исследованы в оксиде титана  $\text{Ti}_4\text{O}_7$  [42] и системе  $(\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x)_4\text{O}_7$  [43], а также в ванадиевых бронзах  $\text{Na}_x\text{V}_2\text{O}_5$  [44]. Позднее список биполяронных структур пополнился соединениями  $\text{WO}_{3-x}$  [45],  $\text{PbTe(Tl)}$  [46] и, возможно, некоторыми другими. Кроме того, известен ряд соединений, аномальные характеристики которых могут рассматриваться как указание на наличие в них поляронов малого радиуса и биполяронов. К их числу относятся интерметаллиды со структурой A-15, такие, как  $\text{Nb}_3\text{Sn}$ ,  $\text{V}_3\text{Ga}$ ,  $\text{V}_3\text{Si}$ , фазы Шевреля, в частности  $\text{PbMo}_6\text{S}_8$  [37, 47, 48], а также подробно экспериментально изученная керамика  $\text{BaBi}_x\text{Pb}_{1-x}\text{O}_3$  [49, 11]. Необычные свойства последней, в сочетании с идеями поляронной теории для ян-теллеровских ионов, послужили, как известно, отправной точкой исследований Беднорца и Мюллера [1, 50], увенчавшихся открытием высокотемпературной сверхпроводимости в сходной по структуре керамической системе  $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ . Неудивительно поэтому, что именно поляронная теория по мнению целого ряда авторов [12, 23 — 27] является теоретической основой для описания нового явления.

## 2. Нарушение теоремы Мигдала

Выражение (1.16) для эффективной константы связи, переписанное в более привычной для теории сверхпроводимости форме

$$\lambda = N(0)V, \quad (2.1)$$

где  $V \equiv E_p$  — характерная энергия электрон-фононного взаимодействия, а  $N(0) \approx 1/D$  — плотность электронных состояний на уровне Ферми, совпадает с хорошо известной константой теории БКШ, определяющей температуру сверхпроводящего перехода

$$T_c \approx \omega \exp(-1/\lambda) \quad (2.2)$$

для  $\lambda \ll 1$ . При  $\lambda > 1$  эта формула для  $T_c$  не работает, и наступает так называемый режим сильной связи, который обычно описывается уравнениями Элиашберга [3] для собственно энергетической части электронной функции Грина, которые существенным образом опираются на результаты Мигдала [2], полученные им при исследовании сильносвязанной электрон-фононной системы в нормальном металле. Главную роль при этом играет малость адиабатического параметра

$$\omega/E_F \approx \omega/D \ll 1, \quad (2.3)$$

приводящая к значительным упрощениям в уравнениях для функций Грина. Одно из упрощений, упоминаемое обычно в литературе как "теорема Мигдала", заключается в возможности пренебречь поправками к вершине электрон-фононного взаимодействия, которые имеют порядок малости  $(m/M)^{1/2}$ . Кроме того, в соответствующих интегральных уравнениях в существенных областях интегрирования по импульсным переменным полную фун-

кцию Грина электрона оказывается возможным заменить на неперенормированную. Перенормированная электронная масса  $m^*$  в  $1 + \lambda$  раз превышает затравочную массу  $m$ , благодаря чему характерная энергия электронов дается величиной  $E_F/(1 + \lambda)$ . Исходя из этого, иногда делают вывод (см., например, [51]), что теорема Мигдала нарушается, если  $E_F/(1 + \lambda) < \omega$ , т.е. при условии

$$\lambda > E_F/\omega \gg 1, \quad (2.4)$$

требуемом в практических случаях слишком больших значений  $\lambda$  ( $\lambda > 10$  — 100). Необходимо, однако, помнить, что это условие обеспечивает внутреннюю самосогласованность подхода, не выходящего за рамки континуального приближения и приближения эффективной массы. Этот подход "ничего не знает" о поляронном сужении зоны, которое может наступить существенно раньше, чем выполнится условие (2.4). В работе [5] путем введения лоренцевской плотности состояний в стандартное уравнение для собственно энергетической части гриновской функции электрона была сделана попытка учесть конечную ширину исходной зоны  $D$  и была показана возможность существенного уменьшения перенормированной электрон-фононным взаимодействием ширины зоны до значений порядка  $\omega$ . Необходимые значения  $\lambda$  оказываются при этом порядка  $D/\omega$ , т.е. соответствуют условию (2.4). Однако такой модификации теории недостаточно, чтобы полностью учесть дискретную структуру решетки и продемонстрировать наличие экспоненциальной перенормировки типа (1.28). Для этого необходим отказ не только от приближения эффективной массы, но и от континуального приближения. Ниже будет приведен ряд аргументов в пользу того, что уже при умеренных значениях эффективной константы связи

$$\lambda \approx 1 \quad (2.5)$$

наступает поляронный коллапс электронной зоны, электрон из состояния поларона большого радиуса переходит в состояние неадиабатического малого поларона и теорема Мигдала перестает работать.

Обратимся к одной из наиболее изученных поляронных моделей — так называемой модели Холстейна или, иначе, модели молекулярного кристалла [52]. В этой модели электрон движется в простой кубической решетке таким образом, что имеют место соотношения (1.6), (1.9) — (1.11) и соответствующие им предположения, фононная мода, с которой взаимодействует электрон, не имеет дисперсии ( $\omega(q) = \omega_0$ ), а само взаимодействие (1.7) является локальным, т.е. параметр  $u$  в формуле (1.5) равен нулю. В такой формулировке колебательную моду связывают обычно с внутренней степенью свободы молекулы, находящейся в узле кристаллической решетки, и называют "дыхательной".

В одночастичном случае преобразованный гамильтониан (1.21) может быть представлен в виде

$$H_p = -J e^{-g^2} \sum_{i,j} c_i^+ c_j e^{g(d_i^+ - d_j^+)} e^{-g(d_i - d_j)} + \omega \sum_j d_j^+ d_j - E_p, \quad (2.6)$$

где  $d_i^+$  ( $d_i$ ) — фононные операторы в узельном представлении, описывающие рождение (уничтожение) одного колебательного кванта  $i$ -го узла. В этом выражении вместо  $g$  и  $\omega$  правильнее было бы писать  $g_0$  и  $\omega_0$ , однако при нулевой температуре, которая будет интересовать нас в этом разделе, имеется попарное

совпадение этих параметров, что и позволило опустить соответствующие индексы. Если пренебречь первым слагаемым в (2.6), то основное состояние системы отвечает полярону, локализованному на произвольном узле  $c_i^+ |0\rangle$ ,  $i=1, \dots, N$ , т.е.  $N$ -кратно (без учета спина) вырождено, и имеет энергию  $E_0 = -g^2\omega$ . Учет первого слагаемого в низшем порядке по теории возмущений расщепляет вырожденный уровень в поляронную зону с законом дисперсии

$$\varepsilon_p(\mathbf{k}) = -2Je^{-g^2} [\cos(ak_x) + \cos(ak_y) + \cos(ak_z)] - E_p, \quad (2.7)$$

что соответствует энергии основного состояния полярона на дне зоны, равной

$$E_0 = -E_p - \frac{1}{2}De^{-g^2} = -g^2\omega - \frac{1}{2}W. \quad (2.8)$$

Экспоненциальная малость первой поправки, казалось бы подтверждает справедливость критерия существования малого полярона (1.14) или (2.5), поскольку константа  $g^2$  во всяком случае больше единицы. На самом деле это не так, и параметр разложения имеет не экспоненциальную, а лишь степенную малость. Для того чтобы убедиться в этом, нужно обратиться ко второму порядку теории возмущений по слагаемому кинетической энергии в (2.6). Оно описывает такое взаимодействие полярона с фононами, при котором полярон может испускать и поглощать фононы, причем в произвольном количестве, только при перескоке с одного узла на соседний. В результате во втором порядке возникает вклад в собственную энергию полярона, отвечающий диаграммам типа рис. 1. Суммирование таких диаграмм дает степенную поправку к энергии основного состояния  $E_0$ , которая со степенной точностью по  $g^2$  оказывается равной (см. также [53, 54])

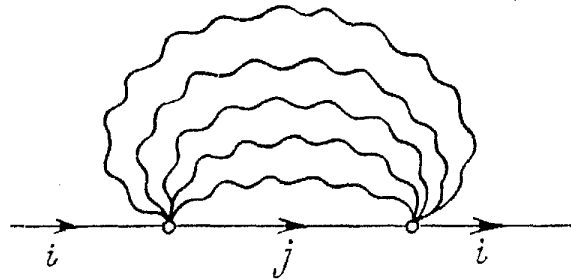


Рис. 1. Диаграмма собственной энергии полярона

$$E_0 = -E_p \left[ 1 + \frac{1}{2}z \left( \frac{J}{E_p} \right)^2 \right] = -E_p \left[ 1 + \frac{1}{2} \left( \frac{D}{2z^{1/2}E_p} \right)^2 \right]. \quad (2.9)$$

Этот результат показывает, что параметром разложения в области сильной связи фактически является  $1/\lambda$ . Согласно (2.9) критерий существования малого полярона можно записать в виде неравенства

$$\lambda = E_p/D \gg 1/2z^{1/2}, \quad (2.10)$$

которое, например, для  $z = 6$  хорошо выполняется даже при  $\lambda \approx 1$ .

В литературе имеется целый ряд попыток расчета поляронных характеристик с целью изучения особенностей перехода полярона из состояния с большим радиусом (широкая зона) в состояние с малым радиусом (узкая зона). Значительная их часть опирается на вариационные методы и указывает на неаналитическую зависимость энергии основного состояния от  $\lambda$  со скачко-

образной перенормировкой массы полярона в точке перехода. Так, например, в известной работе Эмина [55] для трехмерной модели Холстейна с  $\omega_0/D = 0,05$  переход предсказывается при  $\lambda = \lambda_c \approx 0,6$ . Однако, по-видимому, наиболее надежные результаты для той же системы были получены с помощью численного моделирования методом Монте-Карло [56, 57]. В частности, в работах [56] был обнаружен достаточно резкий переход между двумя состояниями с указанием на возможную неаналитичность вблизи критического значения константы взаимодействия. При этом переходная область оказалась наиболее узкой для трехмерной решетки и наименее узкой для одномерной. Результаты, приведенные в [56] для случая  $\omega_0/D = 1/2z$ , отвечают критическим значениям  $\lambda_c \approx 0,85$  и  $\lambda_c \approx 0,45$  для одномерной и трехмерной решеток соответственно.

Весьма важным оказывается еще один результат численных расчетов [56, 57], касающийся критических значений константы  $\lambda_c$ . Численные оценки энергии основного состояния полярона в области сильного электрон-фононного взаимодействия приближенно дают

$$E_0 = -g^2\omega_0 = -E_p, \quad (2.11)$$

а в области слабого взаимодействия совпадают с оценкой теории возмущений второго порядка по  $H_{e-ph}$  исходного гамильтониана (1.1)

$$E_0 = -zJ - \sum_q |U(q)|^2 (\epsilon(q) + \omega(q) - \epsilon(0))^{-1}. \quad (2.12)$$

Сам по себе этот факт конечно удивительным не является. Удивительным оказалось то, что с хорошей точностью численные значения  $\lambda_c$  можно получить простым приравниванием выражений (2.11) и (2.12), что можно рассматривать как еще одно подтверждение досточной резкости перехода. Это обстоятельство позволяет сравнительно просто находить  $\lambda_c$  для любого выбранного значения

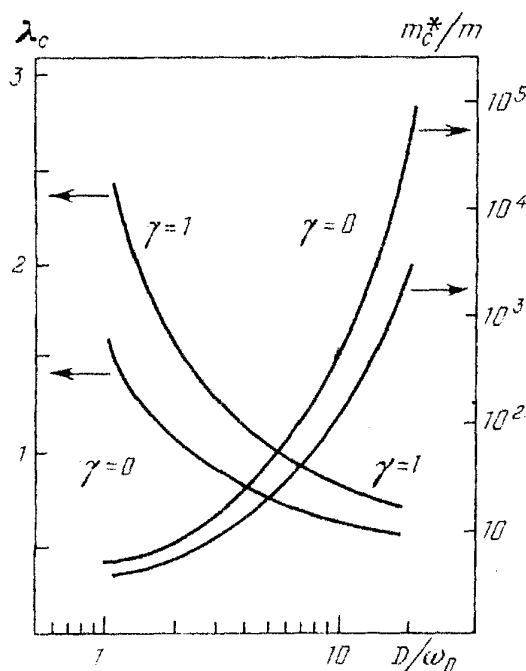


Рис. 2. Критические значения эффективной константы связи и перенормировки электронной массы как функции адиабатического параметра



адиабатического параметра  $\omega_0/D$ . Результаты расчета этой величины для локального ( $\gamma = 0$ ) и фрёлиховского ( $\gamma = 1$ ) взаимодействий электрона с бесдисперсионной фононной модой в простой кубической решетке представлены на рис. 2. Там же показана величина перенормировки массы малого полярона в точке перехода

$$m_c^*/m = \exp g_c^2, \quad (2.13)$$

где  $g_c^2$  — критическое значение константы электрон-фононного взаимодействия. Из рис. 2, в частности, следует, что при  $D/\omega_0 \geq 5$  значения  $\lambda \geq 1$  отвечают состоянию малого полярона и теорема Мигдала неприменима. При еще более широкой зоне, когда  $D/\omega_0 \geq 20$ , область ее применимости ограничена еще меньшими значениями  $\lambda \leq 0,7$ .

### 3. Поляронные сверхпроводники. Физические следствия узкой зоны

Перейдем к рассмотрению сверхпроводящих корреляций в системе малых поляронов в том случае, когда результирующее взаимодействие между ними мало по сравнению с шириной поляронной зоны [9]. Ответственная за них часть поляронного гамильтониана (1.21) с учетом усреднения (1.25) приобретает вид расширенного гамильтониана Хаббарда

$$H = \sum_{i,j} (\sigma_{ij} c_i^+ c_j + v_{ij} n_i n_j) - \varepsilon_F \sum_i n_i, \quad (3.1)$$

где энергия Ферми  $\varepsilon_F$  отсчитывается от середины поляронной зоны, сдвинутой на  $E_p$  по отношению к исходному нулевому уровню.

Во втором слагаемом в круглых скобках будем учитывать только вклады контактного  $v_{ii} \equiv v_0$  и междоузельного  $v_{\langle ij \rangle} \equiv v_1$  взаимодействия на ближайших соседях. Кроме того, ограничимся случаем синглетного спаривания.

В случае слабой связи поляроны, образующие пару (биполярон), успевают за характерное время совершать много перескоков, так что связанное состояние распространяется на большое число узлов. При этом биполярон качественно не отличается от куперовской пары, и к гамильтониану (3.1) можно применить стандартное приближение Хартри—Фока. Вводя два квазисредних

$$\Delta_0 = -v_0 \langle c_{m\uparrow} c_{m\downarrow} \rangle, \quad \Delta_1 = -zv_1 \langle c_{n\uparrow} c_{m\downarrow} \rangle \quad (3.2)$$

и переходя в  $\mathbf{k}$ -представление, получим обычный гамильтониан БКШ

$$H = \sum_{\mathbf{k},s} \xi_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}s}^+ c_{\mathbf{k}s} + \sum_{\mathbf{k}} [\Delta(\mathbf{k}) c_{\mathbf{k}\uparrow}^+ c_{-\mathbf{k}\downarrow}^+ + \text{э.с.}], \quad (3.3)$$

где

$$\xi_{\mathbf{k}} = -\sigma \sum_{|n|=a} e^{i\mathbf{k}n} - \varepsilon_F \quad (3.4)$$

— энергия полярона с квазиимпульсом  $\mathbf{k}$  в приближении ближайших соседей, отсчитанная от уровня Ферми (при этом  $\varepsilon_F = 0$  для наполовину заполненной зоны), а

$$\sigma = \sigma_{\langle mn \rangle} = J \exp(-g^2) = W/2z \quad (3.5)$$

— поляронный интеграл перескока между соседними узлами.

В отличие от теории БКШ учет межцентрового взаимодействия ведет к пространственной дисперсии параметра порядка, который имеет вид

$$\Delta(\mathbf{k}) = \Delta_0 - \Delta_1 [2(\xi_{\mathbf{k}} + \varepsilon_F)/W], \quad (3.6)$$

отвечающий s-волновому спариванию. В общем случае гамильтониан (3.1) допускает d-волновое синглетное спаривание, а также триплетное p-спаривание (см. обзор [58] и ссылки в нем).

Стандартная диагонализация гамильтониана (3.3) дает для аномального среднего

$$\langle c_{\mathbf{k}\uparrow} c_{-\mathbf{k}\downarrow} \rangle = \frac{\Delta(\mathbf{k})}{2(\xi_{\mathbf{k}}^2 + |\Delta(\mathbf{k})|^2)^{1/2}} \text{th} \frac{(\xi_{\mathbf{k}}^2 + |\Delta(\mathbf{k})|^2)^{1/2}}{2T}. \quad (3.7)$$

С учетом (3.2) отсюда нетрудно получить уравнения на  $\Delta_0$  и  $\Delta_1$

$$\Delta_0 = -\frac{v_0}{N} \sum_{\mathbf{k}} \frac{\Delta(\mathbf{k})}{2(\xi_{\mathbf{k}}^2 + |\Delta(\mathbf{k})|^2)^{1/2}} \text{th} \frac{(\xi_{\mathbf{k}}^2 + |\Delta(\mathbf{k})|^2)^{1/2}}{2T}, \quad (3.8)$$

$$\Delta_1 = -\frac{v_1}{z\sigma N} \sum_{\mathbf{k}} \frac{(\xi_{\mathbf{k}} + \varepsilon_F)\Delta(\mathbf{k})}{2(\xi_{\mathbf{k}}^2 + |\Delta(\mathbf{k})|^2)^{1/2}} \text{th} \frac{(\xi_{\mathbf{k}}^2 + |\Delta(\mathbf{k})|^2)^{1/2}}{2T}, \quad (3.9)$$

которые можно далее записать в виде одного уравнения типа БКШ, но с потенциалом, зависящим от энергии

$$\begin{aligned} \Delta(\xi) = \bar{\lambda} \int_{-(W/2)-\varepsilon_F}^{(W/2)-\varepsilon_F} d\xi' N_p(\xi') \left[ \mu + \frac{(\xi + \varepsilon_F)(\xi' + \varepsilon_F)}{(W/2)^2} \right] \times \\ \times \frac{\Delta(\xi')}{2[(\xi')^2 + |\Delta(\xi')|^2]^{1/2}} \text{th} \frac{[(\xi')^2 + |\Delta(\xi')|^2]^{1/2}}{2T}, \end{aligned} \quad (3.10)$$

где  $\bar{\lambda} = z|v_1|/W$  играет роль эффективной константы связи,

$$N_p(\xi) = \frac{W}{N} \sum_{\mathbf{k}} \delta(\xi - \xi_{\mathbf{k}}) \quad (3.11)$$

— безразмерная плотность поляронных состояний,  $\mu = v_0/zv_1$  — отношение контактного и межцентрового взаимодействий. При достаточно сильном контактном кулоновском отталкивании возможно значение  $\mu < 0$ .

В уравнении (3.10) для параметра порядка, по форме аналогичного уравнению теории БКШ, роль взаимодействия играет величина

$$\bar{\lambda} \left[ \mu + \frac{(\xi + \varepsilon_F)(\xi' + \varepsilon_F)}{(W/2)^2} \right]. \quad (3.12)$$

Отметим, что все параметры ( $\bar{\lambda}$ ,  $\mu$ ,  $W$ ) явным образом выражаются через матричные элементы соответствующих потенциалов взаимодействия на атомных волновых функциях и фононный спектр. Так как  $N_p(\xi)$  описывает форму узкой поляронной зоны, ширина которой определяет пределы интегрирования, яв-

ный вид зависимости  $N_p(\xi)$ , а также положение уровня Ферми в поляронной зоне могут существенно влиять на значения  $\Delta$  и  $T_c$ .

Критическая температура определяется из уравнения (3.10) при  $\Delta \rightarrow 0$ :

$$\Delta(\xi) = \bar{\lambda} \int_{-(W/2)-\varepsilon_F}^{(W/2)-\varepsilon_F} d\xi' N_p(\xi') \left[ \mu + \frac{(\xi + \varepsilon_F)(\xi' + \varepsilon_F)}{(W/2)^2} \right] \times \\ \times \frac{\Delta(\xi')}{2|\xi'|} \operatorname{th} \frac{|\xi'|}{2T_c}. \quad (3.13)$$

Приняв для простоты плотность состояний не зависящей от энергии  $N_p(\xi) = 1$ , условие разрешимости (3.13) относительно  $\Delta_0$  и  $\Delta_1$  в пределе  $T_c \ll [(W/2)^2 - \varepsilon_F^2]^{1/2}$  позволяет получить [9, 37]

$$T_c = 1,14 \frac{W}{2} \left( 1 - \frac{4\varepsilon_F^2}{W^2} \right)^{1/2} \times \\ \times \exp \left\{ - \frac{1 + \frac{\bar{\lambda}}{2} \left[ \frac{3\varepsilon_F^2}{(W/2)^2} - 1 \right] - \bar{\lambda}^2 \mu \frac{4\varepsilon_F^2}{W^2}}{\bar{\lambda} \left( \frac{4\varepsilon_F^2}{W^2} + \mu \left[ 1 - \frac{\bar{\lambda}}{2} \left( 1 + \frac{4\varepsilon_F^2}{W^2} \right) \right] \right)} \right\}. \quad (3.14)$$

Это выражение является эквивалентом известной формулы Мак-Миллана для случая поляронов слабой и промежуточной связи, полученным аналитически. В условиях поляронного эффекта, когда выполняется неравенство  $W < \omega$  (антиадиабатический предел), роль дебаевской температуры играет ширина поляронной зоны и отсутствует запаздывание. Когда  $\bar{\lambda} \ll 1$ , справедливо более простое выражение для  $T_c$ :

$$T_c \approx 1,14 \frac{W}{2} \left( 1 - \frac{4\varepsilon_F^2}{W^2} \right)^{1/2} \exp \left\{ - \left[ \bar{\lambda} \left( \frac{4\varepsilon_F^2}{W^2} + \mu \right) \right]^{-1} \right\}, \quad (3.15)$$

из которого видно, что  $T_c$  определяется как контактным взаимодействием, так и взаимодействием поляронов на ближайших соседях, вклад которого зависит от положения уровня Ферми. В случае наполовину заполненной зоны ( $\varepsilon_F = 0$ ) вклады от ближайших соседей взаимно компенсируют друг друга и сверхпроводимость возможна только при наличии контактного притяжения ( $\mu > 0$ ). Вследствие экспоненциальной зависимости ширины поляронной зоны  $W$  от  $g^2$  незначительное изменение фононных частот может привести к заметному изменению  $T_c$ . Смягчение фононного спектра ведет к увеличению  $g^2$ ,

уменьшает ширину поляронной зоны и увеличивает  $\bar{\lambda}$ . Такая же сильная зависимость  $T_c$  существует и от положения уровня Ферми в поляронной зоне, обеспечивая корреляцию между  $T_c$  и числом электронов  $n_e$  на атом в незаполненной зоне. Поскольку в модели с  $N_p(\xi) = \text{const}$  (плоская решетка)

$$\varepsilon_F \approx (W/2)(n_e - 1), \quad (3.16)$$

выражение (3.15) дает зависимость  $T_c(n_e)$  следующего вида:

$$T_c \approx 1,14 \frac{W}{2} [n_e(2 - n_e)]^{1/2} \exp \left\{ - \frac{1}{\bar{\lambda} [\mu + (n_e - 1)^2]} \right\}. \quad (3.17)$$

При отрицательных или малых положительных значениях  $\mu$  зависимость (3.17) имеет два максимума с глубоким минимумом между ними при  $n_e = 1$ . Падение  $T_c$  при  $n_e \rightarrow 0$  и  $n_e \rightarrow 2$ , т.е. при приближении уровня Ферми к краям зоны, объясняется уменьшением числа состояний, участвующих в спаривании, а минимум при  $n_e = 1$  обусловлен отмечавшейся выше компенсацией вкладов в константу взаимодействия от ближайших соседей.

Рассмотрим некоторые следствия поляронного коллапса зоны для нормальной фазы.

**3.1. Поляронная теплоемкость.** При достаточно высокой температуре в нормальной фазе корреляции, обусловленные взаимодействием, несут, и в первом приближении поляронный вклад в теплоемкость, а также в магнитную восприимчивость может быть вычислен без учета  $v_{ij}$ . В области температур  $T < \omega/2$ , где ширина поляронной зоны практически не зависит от  $T$ , поляронный вклад описывается выражением для теплоемкости ферми-газа:

$$C_P = -2T \int_{-(W/2)-\varepsilon_F}^{(W/2)-\varepsilon_F} d\xi N_p(\xi) \frac{\partial f}{\partial \xi} \left[ \left( \frac{\xi}{T} \right)^2 - \frac{\xi}{T} \frac{\partial \varepsilon_F}{\partial T} \right], \quad (3.18)$$

где  $f$  — фермиевское распределение поляронов.

Выражение (3.18) дает линейную зависимость  $C_p$  от температуры в области низких температур  $T \ll W$  и падение по закону  $T^{-2}$  при  $T \gg W$ . Когда  $N_p(\xi) = 1$ ,

$$C_P = \frac{\pi^2}{3} \frac{NT}{W}, \quad T \ll W, \quad (3.19)$$

$$C_P = \frac{(W/2)^2 n_p}{3T^2} \left( 1 - \frac{n_e}{2} \right), \quad T \gg W,$$

где  $n_e$ , как и раньше, есть число электронов на атом в незаполненной зоне, а  $n_p = Nn_e$  — число поляронов в нормировочном объеме. В промежуточной области температур требуется численный расчет, который показывает, что положение максимума теплоемкости незначительно меняется с изменением заполнения поляронной зоны ( $n_e$ ):

$$T_{\max} \approx 0,2W, \quad (3.20)$$

в то время как значение максимума зависит от  $n_e$ , монотонно возрастаая от значения  $C_p \approx 0,2N$  при  $n_e = 0,2$  до значения  $C_p \approx 0,6N$  при  $n_e = 1$ .

В целом зависимость теплоемкости от температуры аналогична аномалии

Шоттки, но при низких температурах вместо экспоненциального роста, характерного для двухуровневой системы, зависимость  $C_p$  от  $T$  линейна. Поляронная теплоемкость в рассматриваемой области температур ( $T < \omega/2$ ) формально совпадает с электронной теплоемкостью в известной феноменологической модели Клогстона—Жаккарино [59], где пик плотности состояний также формируется всеми состояниями зоны Бриллюэна (узкая энергетическая зона).

Вследствие нелинейного поведения поляронной теплоемкости коэффициент  $\gamma(T) = C_p/T$  является функцией температуры, изменяясь от значения

$$C_p/T = (2\pi^2/3)k_B^2 N_p(0) \quad \text{при } T = 0 \quad (3.21)$$

до нуля при  $T \gg W$ . В формуле (3.21)  $N_p(0)$  — размерная плотность поляронных состояний на поверхности Ферми, температура имеет обычную размерность (К), а  $k_B$  — постоянная Больцмана. Наиболее заметное изменение  $\gamma(T)$  следует ожидать в области  $T \leq T_{\max}$ .

**3.2. Спиновая восприимчивость.** В рассматриваемой модели узкий пик плотности состояний возникает за счет поляронной зоны, включающей все состояния зоны Бриллюэна, а не относительно малой доли этих состояний, как в моделях Лаббе—Фриделя. Это обстоятельство позволяет получать абсолютные значения спиновой восприимчивости, значительно превышающие соответствующие величины для обычных металлов с широкими зонами.

Полагая, как и ранее,  $N_p(\xi) = 1$ , для парамагнитной поляронной восприимчивости найдем

$$\chi_p = 2 \frac{N}{W} \mu_B^2 \int_{-(W/2)-\varepsilon_F}^{(W/2)-\varepsilon_F} d\xi \left( - \frac{\partial f}{\partial \xi} \right). \quad (3.22)$$

Энергия Ферми определяется из соотношения для концентрации поляронов

$$n_p = 2 \frac{N}{W} \int_{-(W/2)-\varepsilon_F}^{(W/2)-\varepsilon_F} d\xi f(\xi, T). \quad (3.23)$$

В итоге

$$\frac{\varepsilon_F}{T} = \ln \frac{\exp(n_e W/2T) - 1}{\exp(W/2T) - \exp[(n_e - 1)W/2T]}, \quad (3.24)$$

$$\chi_p = 2 \frac{N}{W} \mu_B^2 \left( \exp \frac{n_e W}{2T} - 1 \right) \frac{\exp[(2 - n_e)W/2T] - 1}{\exp(W/T) - 1}. \quad (3.25)$$

В области  $T \gg W$  выражение (3.25) приводит к закону Кюри:

$$\chi_p \approx n_p \mu_B^2 [1 - (n_e/2)]/T. \quad (3.26)$$

При  $T \leq W$  восприимчивость насыщается, стремясь к пределу

$$\chi_p(0) = 2N\mu_B^2/W. \quad (3.27)$$

Заметим, что для температур  $T < W$  выражение (3.25) следует рассматривать как оценочное, поскольку в этой области начинает сказываться структура поляронной зоны, т.е. энергетическая зависимость плотности состояний  $N_p(\xi)$ .

Завершая на этом обсуждение следствий поляронной теории для нормальной фазы, сошлемся на более полный обзор [48], в котором эти и ряд других следствий были использованы для анализа физических свойств сверхпроводящих соединений со структурой А-15, С-15, тройных халькогенидов и др. В нем, в частности, был сделан вывод о том, что за аномальные характеристики большинства этих соединений, такие, как большая величина и сильная температурная зависимость магнитной восприимчивости  $\chi(T)$ , отношения  $C/T$ , аномальная температурная зависимость сопротивления, размягчение фононного спектра при понижении температуры, отвечает сильное электрон-фононное взаимодействие  $d$ -электронов, приводящее к поляронному сужению зоны и образованию малых поляронов.

#### **4. Нормальное состояние сильно связанной системы электронов и фононов: диэлектрические свойства и колебательные возбуждения**

В данном разделе обсуждается диэлектрический отклик многополяронной системы, а также влияние полярон-поляронного взаимодействия на фононные частоты. С использованием канонического преобразования полярона малого радиуса записывается строгий гамильтониан, содержащий основную часть электрон-фононного взаимодействия в диагонализированной форме и остальную часть в форме полярон-поляронного взаимодействия, а также взаимодействия малых поляронов с фононами. Учет остаточной части взаимодействия осуществляется с использованием приближения хаотических фаз и теории возмущений по обратной константе  $1/\lambda$ . При этом производится вычисление поляронной функции Грина. Анализ статического и динамического отклика показывает, что в результате экспоненциальной перенормировки массы дебаевский радиус экранирования и плазменная частота оказываются существенно меньшими, чем в случае слабого электрон-фононного взаимодействия и, кроме того, зависят от температуры при  $T > W$ . Малые поляроны эффективно экранируют кулоновское отталкивание на узле, уменьшая его до величины порядка  $W$ . В то же время притяжение на узле, если оно имеет место, усиливается за счет многочастичных эффектов. Далее мы обобщаем выражение для фононной собственной энергии, принимая во внимание полярон-поляронное взаимодействие. Поляризационная петля с поляронными линиями анализируется в узельном представлении. Получен спектр колебательных возбуждений, наиболее интересной особенностью которого является перемешивание фононов с поляронными плазмонами и появление нового типа колебательного возбуждения, названного нами "плазфоном" и представляющего собой комбинацию обычного фонона и низкочастотного плазмона.

**4.1. Полярон-поляронное и полярон-фононное взаимодействия и поляронная функция Грина.** Взаимодействие носителей в допированном, исходно диэлектрическом соединении с диэлектрической кристаллической решеткой, а также между собой будем по-прежнему описывать с помощью гамильтониана (1.1) — (1.4), в котором слагаемое

$H_{e-e}$  (1.18) представим в виде

$$H_{e-e} = \sum_{k,k'} V(q) c_{k+q,s}^+ c_{k'-q,s'}^+ c_{k',s'} c_{k,s} + H'_{e-e}, \quad (4.1)$$

где  $V(q) = 4\pi e^2 / vq^2$  — матричный элемент кулоновского отталкивания (фурье-образ матричного элемента  $V_{ij}$  из (1.18)).  $H'_{e-e}$  описывает взаимодействие носителей с диэлектрической матрицей, сопровождаемое поляризацией электронных оболочек ионов, которая не может быть учтена в слагаемых кристаллического поля. Эта поляризация описывается ниже с помощью диэлектрической функции отклика  $\epsilon_d(\mathbf{q}, \omega)$ , которая считается постоянной в рассматриваемой области значений импульса и частоты. Таким образом, можно отбросить слагаемое  $H'_{e-e}$ , одновременно заменив затравочное кулоновское взаимодействие носителей на перенормированное:

$$\tilde{V} = V/\epsilon_d. \quad (4.2)$$

В таком виде формализм становится полностью пригодным для описания как электрон-фоонных, так и электрон-электронных корреляций носителей.

Следует отметить, что выбор матричных элементов кулоновского и электрон-фоонного взаимодействия зависящими только от переданного импульса означает пренебрежение вкладами, содержащими интегралы перекрытия атомных орбиталей от разных узлов. Это приближение является хорошим для достаточно узких затравочных зон, ширина которых не превышает величины кристаллического поля. Недиagonальные по узлам ("перескоковые") вклады отвечают за ширину зоны, а в электрон-фоонном взаимодействии эффективно генерируют уменьшение массы малого полярона. В простых металлах с широкими зонами перескоковые вклады доминируют в электрон-фоонном взаимодействии, что может разрушить локализованное поляронное состояние. Так, например, в металлическом свинце, у которого  $\lambda > 1$ , отсутствуют указания на малые поляроны.

Строго говоря, подразделение электронов на "носители" и "внутренние" является последовательным только для полупроводников. В этом случае реально существует родительское диэлектрическое соединение. Для металлов используемый нами гамильтониан может рассматриваться, вообще говоря, как затравочный, с матричными элементами, не имеющими прямого физического значения. Тем не менее мы надеемся, что с его помощью можно описывать поведение электронов и фоонов также и в металлах при условии корректного учета сильного взаимодействия между ними, включая возможность поляронного коллапса электронной зоны.

Получающийся в результате применения поляронного преобразования (1.19) к исходному гамильтониану (1.1) строгий поляронный гамильтониан  $H_p$  (1.21) для целей данного раздела, как отмечалось, удобно представить в виде суммы

$$H_p = H_0 + H_{p-p} + H_{p-ph}, \quad (4.3)$$

где основная часть электрон-фоонного взаимодействия содержится в диагональном по фоонным переменным гамильтониана "нулевого" приближения

$$H_0 = \sum_{i,j} \sigma_{ij} c_i^+ c_j + \sum_q \omega(q) d_q^+ d_q, \quad (4.4)$$

а остаточные вклады от полярон-поляронного и полярон-фононного взаимодействий соответственно равны

$$H_{p-p} = \sum_{i,j} v_{ij} n_i n_j, \quad (4.5)$$

$$H_{p-ph} = \sum_{i,j} (\hat{\sigma}_{ij} - \sigma_{ij}) c_i^+ c_j \quad (4.6)$$

здесь, как и в предыдущих разделах, диагональный по фононным переменным матричный элемент  $\sigma_{ij}$ , описывающий поляронную зону, представляет собой результат температурного усреднения оператора  $\hat{\sigma}_{ij}$  с фононной матрицей плотности. При этом предполагается, что матричный элемент  $v_{ij}$  в (4.5) теперь уже содержит перенормированное кулоновское взаимодействие  $\tilde{V}_{ij}$  вместо  $V_{ij}$ , а слагаемое, содержащее поляронный сдвиг, исключено путем сдвига начала отсчета энергии поляронов на величину  $E_p$ .

В отличие от обычного фрёлиховского взаимодействия взаимодействие поляронов с фононами  $H_{p-ph}$  содержит многофононные вершины, которые являются доминирующими. В соответствии с тем анализом, который был проведен во втором разделе, при  $\lambda > 1$  оно будет рассматриваться по теории возмущений как для поляронной, так и для фононной функций Грина.

С учетом вышеизложенного эффективное взаимодействие поляронов между собой в узельном представлении (см. выражения (1.21) и (1.23)) описывается матричными элементами  $v_{ij}$  вида

$$v_{ij} = (V_{ij}/\epsilon_d) - V_{ij}^{\Phi} = (e^2/|\mathbf{m} - \mathbf{n}|\epsilon_d) - V_{ij}^{\Phi}, \quad (4.7)$$

где в случае поляризованных оптических фононов [20, 35]

$$V_{ij}^{\Phi} = \frac{e^2(\epsilon_0 - \epsilon_d)}{2\pi\epsilon_0\epsilon_d} \frac{\text{Si}(q_D|\mathbf{m} - \mathbf{n}|)}{|\mathbf{m} - \mathbf{n}|} \quad (4.8)$$

( $\epsilon_0$  — статическая диэлектрическая проницаемость кристалла). Для получения этого результата использован матричный элемент вида (1.5) с  $\gamma = 1$  и  $g_0 = i[2\pi e^2(\epsilon_d^{-1} - \epsilon_0^{-1})/\omega_0]^{1/2}$ , пригодный для описания взаимодействия с поляризационными оптическими колебаниями решетки лишь в длинноволновой области. В отличие от этого дальнего взаимодействия, возникающего за счет обмена оптическими фононами в случае акустических фононов или внутримолекулярных колебаний, соответствующий вклад является короткодействующим (см. (1.32), (1.33)). Таким образом, на больших расстояниях полярон-поляронное взаимодействие является эффективным кулоновским отталкиванием:

$$v_{ij} = e^2/|\mathbf{m} - \mathbf{n}|\epsilon_0 \quad (4.9)$$

или

$$v_{ij} = e^2/|\mathbf{m} - \mathbf{n}|\epsilon_d \quad (4.10)$$

в зависимости от типа бозонов, сильно связанных с электронами. Это обсто-



тельность позволяет учитывать  $v_{ij}$  с помощью обычного приближения хаотических фаз для длинноволновых возбуждений. На малых расстояниях полярон-поляронное взаимодействие может быть притягивающим, что ведет к неустойчивости относительно образования малых биполяронов при достаточно низкой температуре [7].

Ниже в этом разделе полярон-поляронные и полярон-фононные корреляции рассматриваются только в нормальном состоянии, в предположении, что температура системы превышает критическую температуру образования биполяронных пар, которая, в свою очередь, превышает критическую температуру сверхпроводящего (сверхтекучего) перехода.

Запишем гамильтониан нулевого приближения в импульсном представлении

$$H_0 = \sum_{\mathbf{k}, s} \xi_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}s}^+ c_{\mathbf{k}s} + \sum_{\mathbf{q}} \omega(\mathbf{q}) d_{\mathbf{q}}^+ d_{\mathbf{q}}, \quad (4.11)$$

где

$$\xi_{\mathbf{k}} = \sum_{\mathbf{n}} \sigma_{\mathbf{mn}} \exp[i\mathbf{k}(\mathbf{m} - \mathbf{n})] \quad (4.12)$$

— закон дисперсии малых поляронов в узкой зоне.

Функция Грина свободного полярона имеет вид

$$G_{\mathbf{k}}(\omega_n) = (i\omega_n - \xi_{\mathbf{k}} + \varepsilon_F)^{-1} \quad (4.13)$$

с  $\omega_n = \pi T(2n + 1)$ , что в узельном приближении отвечает выражению

$$G_{ij}(\omega_n) = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} \exp[-i\mathbf{k}(\mathbf{m} - \mathbf{n})] (i\omega_n - \xi_{\mathbf{k}} + \varepsilon_F)^{-1}. \quad (4.14)$$

Учитывая экспоненциальную малость ширины поляронной зоны, запишем поляронную функцию Грина в "приближении полной локализации" (ППЛ):

$$G_{ij}(\omega_n) = \delta_{ij} (i\omega_n + \varepsilon_F)^{-1}, \quad (4.15)$$

которое оказывается полезным в температурной области  $T \gg W$ . В этом приближении

$$\varepsilon_F = T \ln \frac{n_e}{2 - n_e}, \quad (4.16)$$

и функция распределения малых поляронов имеет вид

$$n_{\mathbf{k}} = \left( \exp \frac{\xi_{\mathbf{k}} - \varepsilon_F}{T} + 1 \right)^{-1} \approx \frac{1}{2} n_e \left[ 1 - \frac{\xi_{\mathbf{k}}(2 - n_e)}{2T} \right]. \quad (4.17)$$

При учете конечной ширины зоны  $\xi_{\mathbf{k}} \approx W$  возникают поправки порядка  $\lambda^{-1} \exp(-g^2)$ . Они экспоненциально малы по сравнению с главными поправками от остаточного взаимодействия поляронов с фононами, имеющими степенной характер и пропорциональными  $\lambda^{-2}$ . Ниже, пользуясь малостью обратной константы связи  $\lambda^{-1}$ , мы будем ими пренебрегать.

**4.2. Функция отклика малых поляронов.** В приближении хаотических фаз полярон-поляронное взаимодействие может быть описано с по-

мощью диэлектрической "постоянной"  $\epsilon(\omega, \mathbf{q})$ , описывающей отклик малых поляронов на продольное электрическое поле с волновым вектором  $\mathbf{q}$  и частотой  $\omega$ . Таким образом, могут быть рассчитаны экранирующие свойства системы, а также частота плазмонов:

$$\epsilon(\omega, \mathbf{q}) = 1 - 2v(\mathbf{q}) \sum_{\mathbf{k}} (n_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} - n_{\mathbf{k}}) (\omega - \xi_{\mathbf{k}} + \xi_{\mathbf{k}+\mathbf{q}})^{-1}, \quad (4.18)$$

где  $v(\mathbf{q})$  — фурье-компонента матричного элемента полярон-поляронного взаимодействия.

Рассмотрим сначала статическую диэлектрическую проницаемость. При  $T = 0$  в длинноволновом пределе  $q \rightarrow 0$  получаем обычное дебаевское экранирование:

$$\epsilon(0, \mathbf{q}) = 1 + (qr_D)^{-2}, \quad r_D = \left( \frac{\epsilon}{4\pi e^2 N_p(0)} \right)^{1/2}, \quad (4.19)$$

где  $N_p(0) = N_e(0) \exp(g^2)$  — плотность состояний в поляронной зоне на уровне Ферми, экспоненциально увеличенная по сравнению с электронной плотностью состояний  $N_e(0)$ ,  $\epsilon$  равно  $\epsilon_0$  либо  $\epsilon_d$  в зависимости от типа фоонов, участвующих во взаимодействии. Из выражения (4.19) следует, что дебаевский радиус малых поляронов  $r_D$  существенно меньше, чем у электронов из-за сильного увеличения эффективной массы. В коротковолновом пределе  $q \gg k_F$ , где  $k_F$  — фермиевский волновой вектор, можно получить

$$\epsilon(0, \mathbf{q}) = 1 + \{v(\mathbf{q}) N z n_e / W [1 - \cos(qa)]\}, \quad (4.20)$$

где  $a$  — постоянная решетки, вектор  $\mathbf{q}$  направлен вдоль оси  $x$ , концентрация  $n_e \ll 1$ , и для простоты  $\xi_{\mathbf{k}}$  выбрана в приближении ближайших соседей

$$\xi_{\mathbf{k}} = -2(W/z) [\cos(ak_x) + \cos(ak_y) + \cos(ak_z)]. \quad (4.21)$$

Коротковолновое поведение функции диэлектрического отклика полностью отличается от поведения аналогичной величины для свободных электронов (широкая зона). В последнем случае поляризационная петля убывает как  $1/q^2$  при  $q \gg k_F$ . С другой стороны, малые поляроны благодаря конечности ширины зоны эффективно экранируют короткодействующее взаимодействие. Для контактного взаимодействия

$$v(q) = U_c / N \quad (4.22)$$

с  $U_c \gg W / z n_e$  экранированный потенциал  $\tilde{U}_c$  имеет вид

$$\tilde{U}_c = \frac{U_c}{1 + \{U_c z n_e / W [1 - \cos(qa)]\}}, \quad (4.23)$$

$$\tilde{U}_c < \frac{2W}{z n_e}. \quad (4.24)$$

Таким образом, мы приходим к выводу, что корреляционный эффект, обусловленный изменением траекторий электронов за счет двухчастичных столкновений ослабляет внутриузельное взаимодействие (кулоновская собст-

венная энергия) до величины порядка ширины зоны, когда собственная энергия много больше этой ширины. Канамори [60] впервые получил этот результат для электронов в переходных металлах.

Рассмотрим далее температурное поведение отклика малых поляронов и покажем, что корреляционный эффект усиливает короткодействующее притяжение в отличие от короткодействующего отталкивания, которое, напротив, оказывается ослабленным.

При температурах  $T \gg W$  можно воспользоваться ППЛ (4.17), которое позволяет получить

$$\epsilon(0, q) = 1 + [v(q)Nn_e(2 - n_e)/2T]. \quad (4.25)$$

Экранированное короткодействующее взаимодействие имеет вид

$$\tilde{U}_c = U_c T / (T \pm T_b), \quad (4.26)$$

где

$$T_b = |U_c|(2 - n_e)n_e/2 \quad (4.27)$$

есть характерная температура, а верхний (нижний) знак в (4.26) отвечает отталкиванию (притяжению) между носителями. Из выражения (4.26) и рис. 3, кривая 1, следует, что в температурной области  $T < T_b$  короткодей-

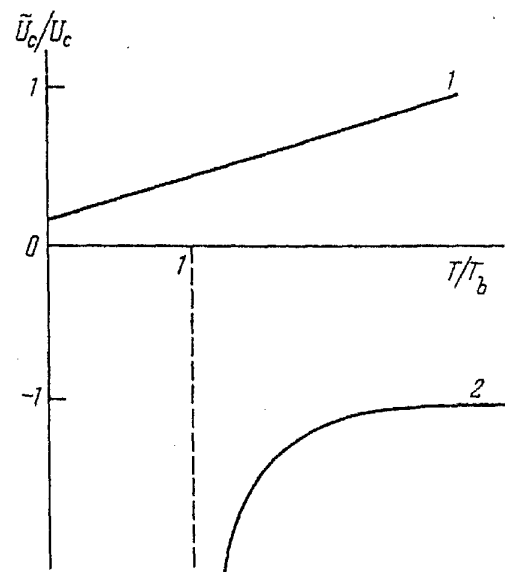


Рис. 3. Экранированное короткодействующее взаимодействие между малыми поляронами как функция температуры. 1 — отталкивание, 2 — притяжение

ствующее кулоновское отталкивание существенно ослабляется за счет экранирования. В случае притяжения двухчастичный коррелятор согласно (4.26) имеет особенность при  $T = T_b$ . Таким образом,  $T_b$  является критической температурой для образования малых биполяронов. Короткодействующее притяжение усиливается вблизи  $T_b$  (см. рис. 3, 2)).

Отклик малых поляронов становится динамическим уже при сравнительно низких частотах  $\omega > W$ :

$$\epsilon(\omega, q) = 1 - (\omega_p^2/\omega^2) \quad (4.28)$$

с плазменной частотой, зависящей от температуры

$$\omega_p^2(\mathbf{q}) = 2\nu(\mathbf{q}) \sum_{\mathbf{k}} n_{\mathbf{k}} (\xi_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} - \xi_{\mathbf{k}}), \quad (4.29)$$

и пропорциональной  $1/T$  в области  $T \gg W$ . При низких температурах  $T < W$  и концентрациях длинноволновой плазмон имеет частоту

$$\omega_p^2 = 4\pi N e^2 n_e / m^* \epsilon, \quad (4.30)$$

малую по сравнению с обычными значениями плазменной частоты из-за экспоненциальной перенормировки массы  $m^*/m = \exp g^2$ .

Таким образом, простое приближение хаотических фаз указывает на весьма необычный характер отклика малых поляронов с малыми температурно зависящими дебаевским радиусом и плазменной частотой. В случае отталкивания поляронный плазмон имеет хорошо определенную дисперсию с нулевым затуханием во всей области волновых векторов. Если в некоторой области значений  $\mathbf{q}\nu(\mathbf{q}) < 0$ , то плазмон исчезает в этой области.

**4.3. Фононная собственная энергия.** Во втором порядке по полярон-фононному взаимодействию фононная собственно энергетическая часть  $\Sigma_{ph}$  определяется суммой диаграмм рис. 4, которая может быть выражена через многофононный коррелятор [61]:

$$\Phi_{ij}^{i'j'}(\tau) = \langle T_{\tau} \hat{\sigma}_{ij}(\tau) \hat{\sigma}_{i'j'}(0) \rangle, \quad (4.31)$$

где

$$\hat{\sigma}_{ij}(\tau) = \exp(H_0 \tau) \hat{\sigma}_{ij} \exp(-H_0 \tau), \quad (4.32)$$

и  $-1/T < \tau < 1/T$ . Диаграммы первого порядка малости по взаимодействию, а также члены второго порядка, содержащие две поляризационные петли, подавлены фактором  $\exp(-g^2)$  [61].

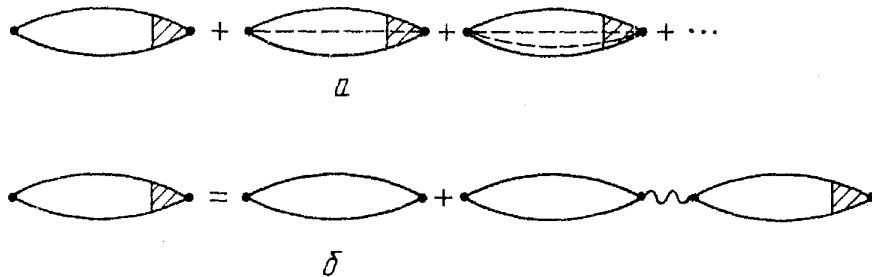


Рис. 4. Диаграмма собственной энергии фонона (а) и поляронная поляризационная петля (б)

Для мнимых значений  $\tau$  коррелятор (4.31) был вычислен Ланг и Фирсовым [62]. Чтобы получить  $\Phi(\tau)$  для действительных  $\tau$ , необходимо в формуле (A1.7) работы [62] произвести замену  $t \rightarrow -i|\tau|$ , в результате которой нетрудно получить

$$\begin{aligned} \Phi_{ij}^{i'j'}(\tau) = \\ = \sigma_{mn} \sigma_{m'n'} \exp \left\{ \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{q}} \frac{\varphi^2(\mathbf{q})}{\text{sh}(\omega(\mathbf{q})/2T)} f_{\mathbf{q}}^{\text{ch}} \left[ \omega(\mathbf{q}) \left( |\tau| - \frac{1}{2T} \right) \right] \right\}, \end{aligned} \quad (4.33)$$

где

$$\mathcal{S}(\mathbf{q}) = (2N)^{1/2} U(\mathbf{q}) / \omega(\mathbf{q}) \quad (4.34)$$

— обезразмеренный матричный элемент электрон-фоонного взаимодействия,

$$f_{\mathbf{q}} = \frac{1}{2} \{ \cos(\mathbf{q}[\mathbf{c} - \mathbf{a}]) + \cos(\mathbf{q}[\mathbf{c} + \mathbf{b}]) - \cos(\mathbf{q}\mathbf{c}) - \cos(\mathbf{q}[\mathbf{c} - \mathbf{a} + \mathbf{b}]) \}, \quad (4.35)$$

и  $\mathbf{a} = \mathbf{m} - \mathbf{n}$ ,  $\mathbf{b} = \mathbf{m}' - \mathbf{n}'$ ,  $\mathbf{c} = \mathbf{n}' - \mathbf{n}$ . Сумма диаграмм рис. 4,а дает

$$\begin{aligned} \Sigma_{\text{ph}}(\mathbf{q}, \omega_n) = & -T \sum_{\omega_{n'}} \sum_{\substack{i,j \\ i',j'}} (u_i^* - u_j^*)(u_{i'} - u_{j'}) \Phi_{ij}^{i'j'}(\omega_{n'}) \times \\ & \times \Pi_{iji'j'}(\omega_{n'} - \omega_n), \end{aligned} \quad (4.36)$$

где

$$u_i \equiv u_i(\mathbf{q}) = \frac{1}{(2N)^{1/2}} \mathcal{S}(\mathbf{q}) e^{i\mathbf{q}\mathbf{m}}, \quad (4.37)$$

$$\Phi_{ij}^{i'j'}(\omega_n) = \frac{1}{2} \int d\tau [\Phi_{ij}^{i'j'}(\tau) \exp(i\omega_n \tau)], \quad (4.38)$$

$$\omega_n = 2\pi nT, \quad \omega_{n'} = 2\pi n'T.$$

Если взять для поляризационного оператора  $\Pi$  простую петлю  $\Pi^{(0)}$ , то получится результат из работы [61]. Учитывая далее полярон-поляронные корреляции в приближении хаотических фаз (см. рис. 4, б), приходим к новому выражению:

$$\Pi_{iji'j'} = \Pi_{iji'j'}^{(0)} + \sum_{\mathbf{l}, \mathbf{p}} \Pi_{ijl}^{(0)} v(1 - \rho) \Pi_{ppl'i'j'}. \quad (4.39)$$

Для решения уравнения (4.39) перейдем к фурье-представлению функции  $\Pi$ :

$$\begin{aligned} \Pi_{iji'j'} = & \frac{1}{N^3} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{g}, \mathbf{k}'} \Pi(\mathbf{k}, \mathbf{k}', \mathbf{g}) \times \\ & \times \exp[-i\mathbf{k}(\mathbf{m}' - \mathbf{n}) + i\mathbf{k}'(\mathbf{n}' - \mathbf{m}) + i\mathbf{g}(\mathbf{m}' - \mathbf{n}')]. \end{aligned} \quad (4.40)$$

Фурье-компонента поляризационного оператора должна удовлетворять следующему уравнению:

$$\begin{aligned} \Pi(\mathbf{k}, \mathbf{k}', \mathbf{g}) = & \\ = & \Pi^{(0)}(\mathbf{k}, \mathbf{k}') [N\delta_{\mathbf{g},0} + v(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \sum_{\mathbf{g}'} \Pi(\mathbf{k} + \mathbf{g}' - \mathbf{g}, \mathbf{k}' + \mathbf{g}' - \mathbf{g}, \mathbf{g}')], \end{aligned} \quad (4.41)$$

где

$$\Pi^{(0)}(\mathbf{k}, \mathbf{k}') = 2(n_{\mathbf{k}} - n_{\mathbf{k}'}) / (i\omega_n + \xi_{\mathbf{k}} - \xi_{\mathbf{k}'}). \quad (4.42)$$

В уравнении (4.41) можно заменить  $\mathbf{k}$ ,  $\mathbf{k}'$  соответственно на  $\mathbf{k} + \mathbf{g}$ ,  $\mathbf{k}' + \mathbf{g}$  и получить

$$\Pi(\mathbf{k} + \mathbf{g}, \mathbf{k}' + \mathbf{g}, \mathbf{g}) = \Pi^{(0)}(\mathbf{k} + \mathbf{g}, \mathbf{k}' + \mathbf{g}) [N\delta_{\mathbf{g},0} + v(\mathbf{k} - \mathbf{k}')A(\mathbf{k}, \mathbf{k}')], \quad (4.43)$$

где

$$A(\mathbf{k}, \mathbf{k}') = \sum_{\mathbf{g}'} \Pi(\mathbf{k} + \mathbf{g}', \mathbf{k}' + \mathbf{g}', \mathbf{g}'). \quad (4.44)$$

Производя в уравнении (4.43) суммирование по  $\mathbf{g}$ , находим

$$A(\mathbf{k}, \mathbf{k}') = N\Pi^{(0)}(\mathbf{k}, \mathbf{k}')\varepsilon^{-1}(i\omega_n, \mathbf{k} - \mathbf{k}'). \quad (4.45)$$

Подстановка (4.45) в (4.41) приводит к выражению

$$\begin{aligned} \Pi(\mathbf{k}, \mathbf{k}', \mathbf{g}) = N\Pi^{(0)}(\mathbf{k}, \mathbf{k}') \times \\ \times [\delta_{\mathbf{g},0} + v(\mathbf{k} - \mathbf{k}')\Pi^{(0)}(\mathbf{k} - \mathbf{g}, \mathbf{k}' - \mathbf{g})\varepsilon^{-1}(i\omega_n, \mathbf{k} - \mathbf{k}')]. \end{aligned} \quad (4.46)$$

Чтобы произвести суммирование в уравнении (4.36),  $\Phi(\tau)$  можно представить в виде

$$\Phi(\tau) = \sigma_{mn}\sigma_{m'n'} + \tilde{\Phi}(\tau). \quad (4.47)$$

Определенная этим соотношением функция  $\tilde{\Phi}(\tau)$  характеризуется поведением

$$\tilde{\Phi}(\tau) \propto \exp(2g^2 e^{-\omega|\tau|}) - 1, \quad (4.48)$$

быстро изменяясь за характерное время  $\tau < E_p^{-1}$ . Поэтому ее фурье-образ  $\tilde{\Phi}(\omega_n)$  не зависит от частоты во всем рассматриваемом интервале значений  $\omega_n$ . Подстановка (4.47) в (4.36) дает

$$\Sigma_{ph}(\mathbf{q}, \omega_n) = \Sigma_{ph}^{res}(\mathbf{q}, \omega_n) - \Delta(\mathbf{q}), \quad (4.49)$$

где

$$\Sigma_{ph}^{res}(\mathbf{q}, \omega_n) = - \sum_{\substack{i,i', \\ j,j'}} (u_i^* - u_j^*)(u_{i'} - u_{j'}) \sigma_{mn}\sigma_{m'n'} \Pi_{iji'j'}(-\omega_n) \quad (4.50)$$

есть частотно зависящий резонансный вклад, а

$$\Delta(\mathbf{q}) = T \sum_{\substack{ii', \\ jj'}} (u_i^* - u_j^*)(u_{i'} - u_{j'}) \tilde{\Phi}_{ij'j'}^{i''j''}(\omega_n = 0) \sum_{\omega_n'} \Pi_{iji'j'}(\omega_n') \quad (4.51)$$

не зависит от частоты. Фурье-преобразование в (4.50), (4.51) приводит к следующим выражениям:

$$\begin{aligned} \Sigma_{ph}^{res}(\mathbf{q}, \omega_n) = \\ = \frac{\mathcal{P}^2(\mathbf{q})}{2N^2} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{g}} (\xi_{\mathbf{k}}\xi_{\mathbf{k}-\mathbf{q}-\mathbf{g}} + \xi_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}\xi_{\mathbf{k}-\mathbf{g}} - \xi_{\mathbf{k}-\mathbf{g}}\xi_{\mathbf{k}-\mathbf{q}-\mathbf{g}} - \xi_{\mathbf{k}}\xi_{\mathbf{k}-\mathbf{g}}) \times \\ \times \Pi(\mathbf{k}, \mathbf{k} - \mathbf{q}, \mathbf{g}; \omega_n), \end{aligned} \quad (4.52)$$

$$\Delta(\mathbf{q}) = \frac{\mathcal{P}^2(\mathbf{q})}{2N^2} \times$$

$$\begin{aligned} & \times \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}', \omega_n} \sum_{\mathbf{g}} \tilde{\Phi}(\mathbf{k}, \mathbf{k}' + \mathbf{q}, -\mathbf{g}) [\Pi(\mathbf{k}, \mathbf{k}', -\mathbf{g} - \mathbf{q}; \omega_n) - \Pi(\mathbf{k}, \mathbf{k}', -\mathbf{g}; \omega_n)] + \\ & + \tilde{\Phi}(\mathbf{k} - \mathbf{q}, \mathbf{k}', -\mathbf{g}) [\Pi(\mathbf{k}, \mathbf{k}', -\mathbf{g} + \mathbf{q}; \omega_n) - \Pi(\mathbf{k}, \mathbf{k}', -\mathbf{g}; \omega_n)], \end{aligned} \quad (4.53)$$

где

$$\begin{aligned} & \tilde{\Phi}_{ij}^{i'j'}(\omega_n = 0) = \\ & = \frac{1}{N^3} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}', \mathbf{g}} \tilde{\Phi}(\mathbf{k}, \mathbf{k}', \mathbf{g}) \exp[-i\mathbf{k}(\mathbf{m}' - \mathbf{n}) + i\mathbf{k}'(\mathbf{n}' - \mathbf{m}) + i\mathbf{g}(\mathbf{m}' - \mathbf{n}')]. \end{aligned} \quad (4.54)$$

Для вычисления частотно зависящего вклада  $\Sigma_{\text{ph}}^{\text{res}}$  простую поляризационную петлю можно разложить в ряд по малому параметру  $W/\omega$ :

$$\Pi^{(0)}(\mathbf{k}, \mathbf{k}') = 2 \left[ \frac{n_{\mathbf{k}} - n_{\mathbf{k}'}}{i\omega_n} - \frac{(n_{\mathbf{k}'} - n_{\mathbf{k}})(\xi_{\mathbf{k}} - \xi_{\mathbf{k}'})}{\omega_n^2} + \dots \right]. \quad (4.55)$$

Подстановка (4.55) в (4.46) и (4.62) приводит к результату

$$\Sigma_{\text{ph}}^{\text{res}}(\mathbf{q}, \omega_n) = -\beta(\mathbf{q})\omega_p^4(\mathbf{q}) / [\omega(\mathbf{q})(\omega_n^2 + \omega_p^2(\mathbf{q}))], \quad (4.56)$$

где

$$\beta(\mathbf{q}) = \omega(\mathbf{q})\mathcal{S}^2(\mathbf{q})/v(\mathbf{q}) \quad (4.57)$$

— безразмерная плазмон-фононная константа связи.

Для выделения главного вклада в  $\Delta(\mathbf{q})$  можно воспользоваться приближением полной локализации, в соответствии с которым

$$\begin{aligned} & \Pi(\mathbf{k}, \mathbf{k}', \mathbf{g}; \omega_n) \approx \\ & \approx -N\delta_{\omega_n, 0} \frac{(2 - n_e)n_e}{2T} \left[ \delta_{\mathbf{g}, 0} - \frac{v(\mathbf{k} - \mathbf{k}')(2 - n_e)n_e}{2T\varepsilon(0, \mathbf{k} - \mathbf{k}')} \right]. \end{aligned} \quad (4.58)$$

Второе слагаемое в фигурных скобках этого выражения не зависит от  $\mathbf{g}$ . Таким образом, прямое полярон-поляронное взаимодействие не дает вклада в смягчение фононов:

$$\Delta(\mathbf{q}) = \frac{1}{2}\mathcal{S}^2(\mathbf{q})(2 - n_e)n_e \sum_{\mathbf{a}} \tilde{\Phi}_{\mathbf{a}}(0) [1 - \cos(\mathbf{q}\mathbf{a})], \quad (4.59)$$

где

$$\tilde{\Phi}_{\mathbf{a}}(0) = \tilde{\Phi}_{ij}^{ji}(\omega_n = 0). \quad (4.60)$$

Разлагая экспоненту в выражении (4.33) в ряд, в соответствии с (4.38), (4.47) и (4.60) для случая бесдисперсионных фононов  $\omega(\mathbf{q}) = \omega_0$  получим

$$\tilde{\Phi}_{\mathbf{a}}(0) = \frac{2\sigma_{\text{mn}}^2}{\omega_0} \sum_{k=1}^{\infty} \sum_{p=0}^k \binom{k}{p} \frac{\text{sh}[(k - 2p)\omega_0/2T]}{2^k k! (k - 2p) \text{sh}^k(\omega_0/2T)} \times$$

$$\times \left\{ \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{q}'} \mathcal{J}^2(\mathbf{q}') [1 - \cos(\mathbf{q}'\mathbf{a})] \right\}^k. \quad (4.61)$$

Для температур  $T \ll \omega_0$  доминируют слагаемые с  $p = 0$  и  $p = k$ . В этом случае

$$\Phi_{\mathbf{a}}(0) = T^2(\mathbf{a}) / \omega_0 g^2(\mathbf{a}). \quad (4.62)$$

В многофононной диаграммной технике, в отличие от обычной, есть дополнительная возможность подключения внешних фононных линий к одной вершине петли, а не только к разным. Это ведет к компенсации большей части смягчения  $\Delta(\mathbf{q})$ , полученного в работах [61, 63]. С учетом этого обстоятельства окончательное выражение для смягчения приобретает вид

$$\Delta(\mathbf{q}) = \frac{\mathcal{J}^2(\mathbf{q})(2 - n_e)n_e}{2\omega_0} \sum_{\mathbf{a}} \frac{T^2(\mathbf{a}) [1 - \cos(\mathbf{q}\mathbf{a})]}{g^6(\mathbf{a})}. \quad (4.63)$$

**4.4. Новый тип колебательных возбуждений.** Сильное электрон-фононное взаимодействие  $\lambda > \lambda_c$  приводит к достаточно малой плазменной частоте, сравнимой с частотой фононов, а также к взаимодействию "голых" фононов с поляронными плазмонами (4.57). Поэтому реальное колебательное возбуждение представляет собой суперпозицию фонона и плазмона, называемую "плазфоном". Для получения закона дисперсии плазфона необходимо осуществить аналитическое продолжение  $\Sigma_{\text{ph}}^{\text{res}}(\mathbf{q}, \omega_n)$  в область реальных частот  $\Omega$ . Принимая во внимание, что  $\Sigma_{\text{ph}}^{\text{res}}$  имеет только простые полюса  $\omega_n = \pm i\omega_p$ , (4.56), это аналитическое продолжение можно получить путем тривиальной замены  $i\omega_n \rightarrow \Omega$  в выражении (4.56), приводящей к следующему уравнению на частоту плазфона:

$$\Omega = \omega(\mathbf{q}) + \Sigma_{\text{ph}}(\mathbf{q}, \Omega), \quad (4.64)$$

или

$$\Omega - \omega(\mathbf{q}) + \Delta(\mathbf{q}) - \frac{\beta(\mathbf{q})\omega_p^4(\mathbf{q})}{\omega(\mathbf{q})(\Omega^2 - \omega_p^2(\mathbf{q}))} = 0. \quad (4.65)$$

Уравнение (4.65) имеет три решения:

$$\Omega_1 = \frac{\tilde{\omega}}{3} + \frac{2}{3} \cos \frac{\alpha}{3} \cdot (\tilde{\omega}^2 + \omega_p^2)^{1/2}, \quad (4.66)$$

$$\Omega_2 = \frac{\tilde{\omega}}{3} - \frac{2}{3} \cos \left( \frac{\alpha}{3} + \frac{\pi}{3} \right) \cdot (\tilde{\omega}^2 + \omega_p^2)^{1/2}, \quad (4.67)$$

$$\Omega_3 = \frac{\tilde{\omega}}{3} - \frac{2}{3} \cos \left( \frac{\alpha}{3} - \frac{\pi}{3} \right) \cdot (\tilde{\omega}^2 + \omega_p^2)^{1/2}, \quad (4.68)$$

где



$$\cos \alpha = \frac{\tilde{\omega}^3 - 9\tilde{\omega}\omega_p^2 + (27\beta\omega_p^4/2\omega)}{(\tilde{\omega}^2 + 3\omega_p^2)^{3/2}} \quad (4.69)$$

и  $\tilde{\omega} = \omega - \Delta$ . В уравнениях (4.66) — (4.69) все параметры подразумеваются зависящими от  $q$ .

Только два решения  $\Omega_1$  и  $\Omega_2$  являются действительными и положительными. Последнее решение,  $\Omega_3$  (либо  $\Omega_2$ , в зависимости от выбора  $\alpha$ ) является отрицательным и не имеет физического смысла.

Таким образом, вместо "голых" фононов колебательный спектр решетки, сильно взаимодействующей с носителями, содержит две ветви возбуждений, отвечающих распространению перемешанных фонона и плазмона. В пределе слабого плазмон-фононного взаимодействия  $\beta \ll 1$  закон дисперсии плазмона имеет вид

$$\Omega_{1,2} = \frac{1}{2}\{\tilde{\omega} + \omega_p \pm [(\tilde{\omega} - \omega_p)^2 + (2\beta\omega_p^3/\omega)]^{1/2}\}. \quad (4.70)$$

В пределе  $\beta \rightarrow 0$   $\Omega_1(+)$  и  $\Omega_2(-)$  описывают фонон с перенормированной частотой  $\tilde{\omega}$  и плазмон соответственно. Отношение вкладов двух плазфонов в фононную функцию Грина

$$D(q, \Omega) = \sum_{i=1}^3 \frac{P_i(q)}{\Omega - \Omega_i(q)} \quad (4.71)$$

равно

$$\frac{P_2}{P_1} = \frac{(\Omega_2^2 - \omega_p^2)(\Omega_3 - \Omega_1)}{(\Omega_1^2 - \omega_p^2)(\Omega_3 - \Omega_2)}. \quad (4.72)$$

Даже в случае слабого взаимодействия это отношение может быть порядка единицы:

$$P_2/P_1 \approx (\Delta - \Delta_0)/(\Delta + \Delta_0), \quad (4.73)$$

если плазменная и фононная частоты достаточно близки друг к другу; здесь  $\Delta_0 = \tilde{\omega} - \omega_p$  является исходной, а

$$\Delta = [(\tilde{\omega} - \omega_p)^2 + (2\beta\omega_p^3/\omega)]^{1/2} \quad (4.74)$$

— перенормированной щелью между двумя ветвями возбуждений.

## 5. Биполярон малого радиуса. Биполяронная зона

Как уже отмечалось, при достаточно сильном электрон-фононном взаимодействии контактное или межцентровое притяжение малых поляронов может намного превзойти ширину поляронной зоны. В этом случае пара локализуется на узле (или соседних узлах) и биполяроны оказываются пространственно разделенными. Кооперативные свойства таких малых биполяронов качественно отличаются от свойств конденсата куперовских пар. В разделе 5 сформулирована теория малых биполяронов, которую можно представить в универсальной форме, не зависящей от числа участвующих в образовании одного локализованного биполярона узлов. Наличие малого параметра

$W/\Delta \ll 1$ , где  $\Delta$  — энергия связи биполярона (т.е. разность между энергиями биполяронного состояния и состояния, содержащего два изолированных полярона) позволяет последовательно учесть сильное притяжение поляронов на узле или в пределах ячейки и свести исходный гамильтониан (1.21) к биполяронному, описывающему взаимодействие и туннелирование пространственно разделенных электронных пар — малых биполяронов. Вследствие того, что парные корреляции внутри элементарной ячейки в этом пределе велики по сравнению с вкладом от перескоков между ячейками, удобно выделить часть гамильтониана  $H_p$ , отвечающую взаимодействию поляронов и их движение внутри ячейки ( $H_0$ ), а остальное взаимодействие ( $H_1$ ) рассматривать в качестве возмущения. В зависимости от структуры решетки и конкретного вида матричных элементов  $v_{ij}$  гамильтониан  $H_0$  может иметь различные собственные состояния, отвечающие одноузельному синглетному биполярону Андерсона, синглетному или триплетному двухузельному биполярону Гайтлера—Лондона [7]. Уровни энергии локализованного биполярона расщепляются в зоны вследствие взаимодействия  $H_1$ , которое стремится разрушить биполяроны в первом порядке теории возмущений и делокализовать их во втором. Перескоки биполяронов осуществляются посредством виртуальных переходов в распаренные поляронные состояния, а взаимодействие наряду с обычным кулоновским и обменным фононным включает также обмен виртуальными поляронами [7].

В дальнейшем для простоты ограничимся одноузельными биполяронами. Тогда после сдвига начала отсчета энергии на величину  $E_p$  разбиение гамильтониана (1.21) на  $H_0$  и  $H_1$  имеет вид

$$H_p = H_0 + H_1, \quad (5.1)$$

$$H_0 = v_0 \sum_{\mathbf{m}} c_{\mathbf{m}\uparrow}^+ c_{\mathbf{m}\uparrow} c_{\mathbf{m}\downarrow}^+ c_{\mathbf{m}\downarrow} + \sum_{\substack{i,j \\ (m \neq n)}} v_{ij} n_i n_j + \sum_q \omega(q) d_q^+ d_q,$$

$$H_1 = \sum_{\substack{i,j \\ (m \neq n)}} \hat{\sigma}_{ij} c_i^+ c_j,$$

где  $-v_0 = \Delta$  и есть энергия связи биполярона. Вследствие условия  $\Delta \gg W$ , приводящего к отсутствию при  $T = 0$  реальных поляронов, движение биполяронов может быть описано с помощью нового канонического преобразования  $S_2$ , аналогичного электрон-поляронному преобразованию  $S_1$ . Это преобразование выбирается так, чтобы исключить из гамильтониана  $H_p$  члены, разрушающие биполарон:

$$H_b = (\exp S_2) H \exp(-S_2), \quad (5.2)$$

где

$$(S_2)_{fv} = \sum_{i,j} [\langle f | \hat{\sigma}_{ij} c_i^+ c_j | v \rangle / (E_f - E_v)], \quad (5.3)$$

$E_f, E_v$  — энергетические уровни гамильтониана  $H_0$  для его собственных состояний  $\langle f |$  и  $| v \rangle$ .

Пренебрегая членами более высокого порядка, чем  $(W/\Delta)^2$ , получаем

$$H_b \approx H_p + [S_2, H_p]_- + \frac{1}{2}(S_2^2 H_0 + H_0 S_2^2) - S_2 H_0 S_2, \quad (5.4)$$

или, в явном виде,

$$(H_b)_{ff'} = (H_0)_{ff'} - \frac{1}{2} \sum_{\nu} (E_f + E_{f'} - 2E_{\nu}) \times \\ \times \sum_{\substack{i, i' \\ m \neq m'}} \sum_{\substack{j, j' \\ n \neq n'}} \frac{\langle f | \hat{\sigma}_{ii'} c_i^+ c_{i'} | \nu \rangle \langle \nu | \hat{\sigma}_{jj'} c_j^+ c_{j'} | f' \rangle}{(E_f - E_{\nu})(E_{\nu} - E_{f'})}. \quad (5.5)$$

Отличные от нуля матричные элементы  $S_2$  связывают состояние локализованного биполарона с состоянием двух поляронов в разных ячейках. Выражение (5.5) определяет матричные элементы гамильтониана  $H_b$  в подпространстве, в котором отсутствуют реальные поляроны. Таким образом,  $|f\rangle$  и  $|f'\rangle$  означают набор собственных состояний  $H_0$ , соответствующих локализации биполаронов в различных ячейках. Промежуточные состояния  $|\nu\rangle$  отвечают распаренным однополяронным состояниям, поэтому

$$E_f - E_{\nu} = -\Delta + \sum_q \omega(q)(n_f^{\Phi}(q) - n_{\nu}^{\Phi}(q)), \quad (5.6)$$

где  $n_f^{\Phi}(q)$  и  $n_{\nu}^{\Phi}(q)$  — фононные числа заполнения.

Низкоэнергетические состояния гамильтониана  $H_b$  лежат в подпространстве, содержащем только занятые биполароном  $(c_{m\uparrow}^+ c_{m\downarrow}^+ | 0 \rangle_m)$  или пустые  $(| 0 \rangle_m)$  ячейки. Зонное движение биполарона происходит путем перехода в виртуальное распаренное состояние с перескоком одного из поляронов на соседний узел и изменением фононного состояния решетки. Последующий перескок второго полярона восстанавливает исходное энергетическое состояние решетки и формирует биполаронное состояние на соседнем узле. Пренебрегая процессами туннелирования биполарона с узла на узел с испусканием либо поглощением реальных фононов, матричные элементы которых малы при условии малости характерной кинетической энергии биполарона

$$W^2/\Delta \ll \omega, \quad (5.7)$$

выражение (5.5) можно усреднить с фононной матрицей плотности

$$\rho = \exp(-H_{ph}/T) \text{Tr} \exp(-H_{ph}/T) \quad (5.8)$$

и получить эффективный фермионный гамильтониан следующего вида:

$$H_b = -\Delta \sum_m c_{m\uparrow}^+ c_{m\uparrow} c_{m\downarrow}^+ c_{m\downarrow} + \sum_{\substack{i, j \\ (m \neq n)}} v_{ij} n_i n_j - \\ - \sum_{\substack{i, i' \\ (m \neq m')}} \sum_{\substack{j, j' \\ (n \neq n')}} c_i^+ c_{i'} c_j^+ c_{j'}(i) \int_0^{\infty} d\tau \langle \hat{\sigma}_{ii'}(\tau) \hat{\sigma}_{jj'}(0) \rangle \exp[(-i\Delta + \delta)\tau], \quad (5.9)$$

где угловые скобки отвечают фононному усреднению,  $\delta \rightarrow +0$ , и

$$\hat{\sigma}(\tau) = \exp(iH_{\text{ph}}\tau)\hat{\sigma}\exp(-iH_{\text{ph}}\tau). \quad (5.10)$$

В отсутствие реальных поляронов, что справедливо, если

$$T \ll \Delta, \quad (5.11)$$

в гамильтониане (5.9) удобно перейти от поляронных операторов к биполярным, определяемым следующим образом:

$$b_{\mathbf{m}}^+ = c_{\mathbf{m}\uparrow}^+ c_{\mathbf{m}\downarrow}^+, \quad b_{\mathbf{m}} = c_{\mathbf{m}\downarrow} c_{\mathbf{m}\uparrow}, \quad (5.12)$$

и удовлетворяющим смешанным коммутационным соотношениям

$$[b_{\mathbf{m}}, b_{\mathbf{m}'}^+]_+ = 1, \quad [b_{\mathbf{m}}, b_{\mathbf{m}'}^+]_- = 0 \quad (\mathbf{m} \neq \mathbf{m}'). \quad (5.13)$$

В результате гамильтониан (5.9) преобразуется к виду

$$H_b = - \sum_{\mathbf{m}} (\Delta + \varepsilon^{(2)}) b_{\mathbf{m}}^+ b_{\mathbf{m}} + \sum_{\mathbf{m} \neq \mathbf{m}'} (\bar{v}_{\mathbf{m}\mathbf{m}'} b_{\mathbf{m}}^+ b_{\mathbf{m}} b_{\mathbf{m}'}^+ b_{\mathbf{m}'} - t_{\mathbf{m}\mathbf{m}'} b_{\mathbf{m}}^+ b_{\mathbf{m}'}); \quad (5.14)$$

здесь  $t_{\mathbf{m}\mathbf{m}'}$  — биполярный интеграл перескока с узла на узел

$$t_{\mathbf{m}\mathbf{m}'} = 2i \int_0^\infty d\tau \langle \hat{\sigma}_{\mathbf{m}\mathbf{m}'}(\tau) \hat{\sigma}_{\mathbf{m}\mathbf{m}'}(0) \rangle \exp[(-i\Delta + \delta)\tau], \quad (5.15)$$

$\bar{v}_{\mathbf{m}\mathbf{m}'}$  — матричный элемент взаимодействия двух биполяронов на соседних узлах

$$\begin{aligned} \bar{v}_{\mathbf{m}\mathbf{m}'} &= 4v_{\mathbf{m}\mathbf{m}'} + v_{\mathbf{m}\mathbf{m}'}^{(2)} \equiv \\ &\equiv 4v_{\mathbf{m}\mathbf{m}'} + 2i \int_0^\infty d\tau \langle \hat{\sigma}_{\mathbf{m}\mathbf{m}'}(\tau) \hat{\sigma}_{\mathbf{m}'\mathbf{m}}(0) \rangle \exp[(-i\Delta + \delta)\tau], \end{aligned} \quad (5.16)$$

а

$$\varepsilon^{(2)} = \sum_{\mathbf{m}'} v_{\mathbf{m}\mathbf{m}'}^{(2)},$$

— перенормировка собственной энергии биполарона.

В дальнейшем мы будем опускать первое слагаемое выражения (5.14), что соответствует отсчету энергии от уровня энергии биполарона, локализованного на узле. Второе слагаемое в (5.14) отвечает эффективному отталкиванию биполяронов, возникающему из-за невозможности виртуального перехода одного из образующих биполярон поляронов на соседний узел, если он занят другим биполярном.

Температурное усреднение по фононам в (5.15) и (5.16) можно выполнить стандартным образом [20]. В результате получим

$$\langle \hat{\sigma}_{\mathbf{m}\mathbf{m}'}(\tau) \hat{\sigma}_{\mathbf{m}\mathbf{m}'}(0) \rangle = T_{\mathbf{m}\mathbf{m}'}^2 \exp(-2g^2) \times$$

$$\times \exp \left[ -2 \sum_q \frac{|U(q)|^2}{\omega^2(q)} \{1 - \cos(\mathbf{q}[\mathbf{m} - \mathbf{m}'])\} \times \right. \\ \left. \times \frac{\cos\{\omega(q)[\tau + (i/2T)]\}}{\text{sh}(\omega(q)/2T)} \right], \quad (5.17)$$

где  $g^2$  — температурно зависящая эффективная константа электрон-фоонного взаимодействия (1.26). Аналогичное выражение для температурного среднего в матричном элементе  $\bar{v}_{\mathbf{m}\mathbf{m}'}$  отличается только знаком показателя второй экспоненты в (5.17).

При температуре  $T = 0$  в случае, когда электроны взаимодействуют только с одной бесдисперсной фоонной модой частоты  $\omega$ , матричные элементы  $t_{\mathbf{m}\mathbf{m}'}$  и  $v_{\mathbf{m}\mathbf{m}'}^{(2)}$  можно представить в более простой форме [10]:

$$t_{\mathbf{m}\mathbf{m}'} = \frac{2T_{\mathbf{m}\mathbf{m}'}}{\Delta} e^{-2g^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-2g^2)^n}{n!} \frac{1}{1 + (n\omega/\Delta)}, \quad (5.18)$$

$$v_{\mathbf{m}\mathbf{m}'}^{(2)} = \frac{2T_{\mathbf{m}\mathbf{m}'}}{\Delta} e^{-2g^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(+2g^2)^n}{n!} \frac{1}{1 + (n\omega/\Delta)}. \quad (5.19)$$

Соотношение (5.18) позволяет сделать оценки эффективной биполяронной массы  $m^{**}$ , связав ее с эффективной массой электрона в исходной неперенормированной зоне  $m$  и отношением соответствующих интегралов перескока

$$m/m^{**} = |t_{\mathbf{m}\mathbf{m}'}|/T_{\mathbf{m}\mathbf{m}'}. \quad (5.20)$$

При  $\Delta \ll \omega$  в сумме ряда (5.18) достаточно ограничиться первым слагаемым, что приводит к результату

$$m/m^{**} \approx (1/z)(D/\Delta)e^{-2g^2} \quad (\Delta \ll \omega), \quad (5.21)$$

где  $D = 2z|T_{\mathbf{m}\mathbf{m}'}|$  — ширина электронной зоны. В этом пределе движение биполярона с узла на узел осуществляется путем независимого туннелирования каждого из поляронов без испускания и поглощения виртуальных фоонов в промежуточном состоянии, что соответствует очевидному соотношению между матричным элементом биполяронного перескока и шириной поляронной зоны  $W = D \exp(-g^2)$

$$t_{\mathbf{m}\mathbf{m}'} \approx W^2/\Delta. \quad (5.22)$$

Эффективное отталкивание биполяронов (5.19) в этом случае имеет аналогичный вид:

$$v_{\mathbf{m}\mathbf{m}'}^{(2)}/T_{\mathbf{m}\mathbf{m}'} \approx (1/z)(D/\Delta)e^{-2g^2} \quad (\Delta \ll \omega). \quad (5.23)$$

В обратном пределе  $\Delta \gg \omega$  в результате возможности излучать виртуальные фооны в промежуточном распаренном состоянии биполяроны становятся намного тяжелее:

$$m/m^{**} \approx (1/z)(D/\Delta)e^{-4g^2} \quad (\Delta \gg \omega). \quad (5.24)$$

Одновременно с этим значительно возрастает и эффективное отталкивание биполяронов на соседних узлах:

$$v_{mm}^{(2)}/T_{mm} \approx (1/z)D/\Delta \quad (\Delta \gg \omega). \quad (5.25)$$

Приближенные выражения (5.21) и (5.22) были получены ранее в работе [7] и, как нетрудно видеть, отвечают замене в формулах (5.15), (5.16) температурного среднего произведения двух сомножителей на произведение температурных средних каждого из них, что равносильно первоначальному усреднению с фоновой матрицей плотности поляронного гамильтониана (5.1). После такого усреднения этот гамильтониан становится эквивалентным гамильтониану Хаббарда с притяжением ( $U_{\text{хаб}} < 0$ ) с зависящей от температуры узкой зоной  $W$ . Таким образом, феноменологический подход, основанный на гамильтониане Хаббарда с притяжением, становится применимым к поляронной системе, но только в пределе  $\omega \gg |U_{\text{хаб}}| = \Delta$ . В обратном пределе  $\omega \ll \Delta$  биполяронный гамильтониан не может быть параметризован как гамильтониан Хаббарда с притяжением и сильной связью.

Подводя краткий итог предыдущим разделам, суммируем качественно картину существенных изменений электронного спектра, происходящих по мере увеличения эффективной константы связи  $\lambda$ .

Электрон, "сидящий" на узле (рис. 5, а), при  $\lambda \geq 1$  формирует статическую деформацию решетки с размером порядка ее периода. Основное состояние решетки перестает быть вакуумом для неперенормированных фононов. Центр электронной зоны (атомный уровень) опускается на величину поляронного сдвига  $E_p$ , а электрон движется в экспоненциально узкой поляронной зоне вместе с локальной деформацией решетки (рис. 5, б). Эта деформация приводит также к спариванию поляронов на одном либо соседних узлах в зависимости от величины кулоновского отталкивания (рис. 5, в). Если энергия связи пары  $\Delta$  мала по сравнению с шириной поляронной зоны  $W$  ( $\Delta \leq W$ ), основное состояние может быть конденсатом куперовских пар по типу БКШ. Если же, напротив,  $\Delta > W$ , основное состояние отвечает конденсату заряженных бозе-частиц (биполяронов), движущихся в узкой биполяронной зоне (рис. 5, г).

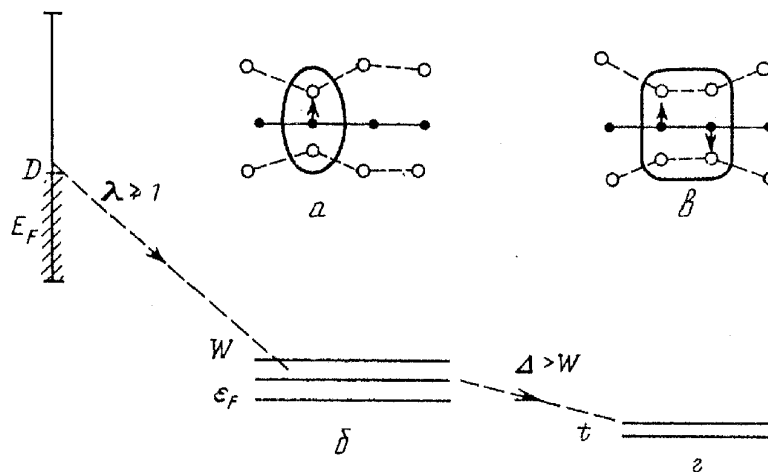


Рис. 5. Схема формирования поляронной и биполяронной зон

## 6. Биполяронные сверхпроводники. Спектр возбуждений и термодинамика

**6.1. Основное состояние.** Согласно анализу, проведенному в предыдущем разделе, низкоэнергетические собственные состояния узкозонного кристалла могут быть описаны с помощью биполяронного гамильтониана, который при отсчете энергии от уровня биполярона, локализованного на узле, имеет вид

$$H_b = -\mu \sum_{\mathbf{m}} b_{\mathbf{m}}^+ b_{\mathbf{m}} + \sum_{\mathbf{m} \neq \mathbf{m}'} (\bar{v}_{\mathbf{m}\mathbf{m}'} b_{\mathbf{m}}^+ b_{\mathbf{m}} b_{\mathbf{m}'}^+ b_{\mathbf{m}'} - t_{\mathbf{m}\mathbf{m}'} b_{\mathbf{m}}^+ b_{\mathbf{m}'}), \quad (6.1)$$

где  $\mu$  — химический потенциал системы, не содержащей неспаренных поляронов. Для изучения этого гамильтониана, так же как и в теории БКШ, весьма полезной оказывается псевдоспиновая аналогия, опирающаяся на эквивалентность биполяронных операторов спиновым матрицам Паули:

$$b_{\mathbf{m}}^+ = S_{\mathbf{m}}^x - iS_{\mathbf{m}}^y, \quad b_{\mathbf{m}} = S_{\mathbf{m}}^x + iS_{\mathbf{m}}^y, \quad b_{\mathbf{m}}^+ b_{\mathbf{m}} = (1/2) - S_{\mathbf{m}}^z, \quad (6.2)$$

$$S^x = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad S^y = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad S^z = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}. \quad (6.3)$$

В рамках этой аналогии каждый узел решетки обладает псевдоспином  $1/2$ , проекция которого на ось  $z$  равна  $-1/2$ , если узел занят биполяроном, и  $+1/2$ , если узел пуст. Псевдоспиновые операторы, сохраняя бозевский характер биполяронов, локализованных на разных узлах, в то же время гарантируют выполнение принципа Паули и невозможность двум биполяронам находиться на одном узле.

Замена биполяронных операторов на псевдоспиновые в гамильтониане (6.1) переводит последний в анизотропный гамильтониан Гейзенберга:

$$H_b = \mu \sum_{\mathbf{m}} S_{\mathbf{m}}^z + \sum_{\mathbf{m} \neq \mathbf{m}'} [\bar{v}_{\mathbf{m}\mathbf{m}'} S_{\mathbf{m}}^z S_{\mathbf{m}'}^z - t_{\mathbf{m}\mathbf{m}'} (S_{\mathbf{m}}^x S_{\mathbf{m}'}^x + S_{\mathbf{m}}^y S_{\mathbf{m}'}^y)], \quad (6.4)$$

в котором биполяронный химпотенциал  $\mu$  играет роль внешнего магнитного псевдополя и определяется числом электронов на ячейку  $n_e$ :

$$\frac{1}{N} \sum_{\mathbf{m}} \langle S_{\mathbf{m}}^z \rangle = \frac{1 - n_e}{2}. \quad (6.5)$$

Ниже, как правило, предполагается, что  $n_e < 1$ . Если  $1 < n_e < 2$ , то следует перейти к дыркам, при этом все результаты будут тождественны.

Анизотропный гамильтониан Гейзенберга (6.4) хорошо изучен в теории магнетизма. Он также применялся для описания квантовых кристаллов [64] (модель бозонной решеточной жидкости для  $^4\text{He}$ ). В этом случае операторы  $b_{\mathbf{m}}$  описывают атом гелия на узле  $\mathbf{m}$ , а паулиевская статистика эквивалентна большому отталкиванию на узле. Однако если в упомянутых выше случаях независимыми термодинамическими переменными являются соответственно магнитное поле или давление, то в биполяронном кристалле условие электронейтральности (6.5) фиксирует полную "намагниченность". Кроме того, взаимодействие между биполяронами предполагается отталкивательным, в то время как в квантовых кристаллах дальнodelствующее взаимодействие соответствует притяжению ( $^4\text{He}$ ). Как показано ниже, эти два обстоятельства

приводят к появлению наряду с однородными (сверхпроводящей и нормальной) также неоднородных зарядово-упорядоченных фаз, в одной из которых существует биполярный конденсат.

Для отыскания фазовых состояний псевдоспинового гамильтониана (6.4) применим обычный "полуклассический" подход теории магнетизма. Псевдополе  $\mathbf{H}_m$  на узле  $m$  определим выражением

$$\mathbf{H}_m = -(\mu + 2\bar{v}S_{m'}^z)\mathbf{e}_z + 2t\mathbf{S}_m^\perp, \quad (6.6)$$

где  $\bar{v} = z\bar{v}_{mm'}$ ,  $t = zt_{mm'}$ ,  $m'$  — индекс, отвечающий ближайшим соседним узлам к узлу  $m$ ,  $\mathbf{e}_z$  — единичный вектор вдоль оси  $z$ ,  $\mathbf{S}_m^\perp$  — перпендикулярная к оси  $z$  компонента псевдоспина на узле  $m'$ .

Полагая без ограничения общности  $S_m^y = 0$ , при  $T = 0$  имеем

$$S_{m0}^z = \frac{1}{2}\cos\theta, \quad S_{m0}^x = \frac{1}{2}\sin\theta, \quad (6.7)$$

где  $\theta$  — угол между  $\mathbf{S}_m$  и осью  $z$ , который фиксируется условием  $\mathbf{S}_m \parallel \mathbf{H}_m$ , отвечающим минимуму энергии. В результате для угла  $\theta$  и химпотенциала  $\mu$  с учетом условия (6.5) получаем следующую систему уравнений:

$$\begin{aligned} \sin\theta &= \frac{t \sin\theta'}{[(\mu + \bar{v} \cos\theta')^2 + t^2 \sin^2\theta']^{1/2}}, \\ \cos\theta &= \frac{-(\mu + \bar{v} \cos\theta')}{[(\mu + \bar{v} \cos\theta')^2 + t^2 \sin^2\theta']^{1/2}}, \end{aligned} \quad (6.8)$$

$$\cos\theta + \cos\theta' = 2(1 - n_e),$$

где  $\theta'$  — угол для ближайших соседей.

Комбинируя два первых уравнения (6.8), исключаем химпотенциал  $\mu$ :

$$\mu = -(\bar{v} \cos\theta + t \sin\theta \cdot \operatorname{ctg}\theta'), \quad (6.9)$$

а для углов  $\theta$  и  $\theta'$  получаем следующее уравнение:

$$\begin{aligned} 0 &= (\cos\theta - \cos\theta') \times \\ &\times [1 + \cos\theta \cdot \cos\theta' - (\bar{v}/t) \sin\theta \cdot \sin\theta']. \end{aligned} \quad (6.10)$$

Вместе с последним из уравнений (6.8) оно позволяет определить  $\theta$  и  $\theta'$ .

Получающаяся таким образом система имеет два решения.

Первое решение является однородным ("ферромагнитным"), для него все узлы эквивалентны:

$$\cos\theta = \cos\theta' = 1 - n_e, \quad (6.11)$$

$$\mu = -(\bar{v} + t)(1 - n_e).$$

В этом случае биполярны распределены равномерно по узлам:

$$n_b = n_e/2,$$

где



$$n_b = \langle b_m^+ b_m \rangle = (1 - \cos \theta)/2. \quad (6.12)$$

Второе решение — "антиферромагнитное", для которого  $\cos \theta \neq \cos \theta'$ , отвечает образованию двух подрешеток, заселенность которых биполяронами неодинакова,  $n_b \neq n'_b$ :

$$n_b = \frac{1}{2}(1 - \cos \theta) = \frac{1}{2}\{n_e + [1 + (1 - n_e)^2 + 2\bar{v}(1 - n_e)(\mu')^{-1}]^{1/2}\}, \quad (6.13)$$

$$n'_b = \frac{1}{2}(1 - \cos \theta') = \frac{1}{2}\{n_e - [1 + (1 - n_e)^2 + 2\bar{v}(1 - n_e)(\mu')^{-1}]^{1/2}\}, \quad (6.14)$$

$$\mu' = -(\bar{v}^2 - t^2)^{1/2}. \quad (6.15)$$

Из этих соотношений следует, что "антиферромагнитное" решение существует в области достаточно больших концентраций электронов:

$$n_e \geq n_c = 1 - [(\bar{v} - t)/(\bar{v} + t)]^{1/2}. \quad (6.16)$$

Таким образом, отталкивание между биполяронами приводит при  $n_e \geq n_c$  к образованию волны зарядовой плотности (ВЗП),

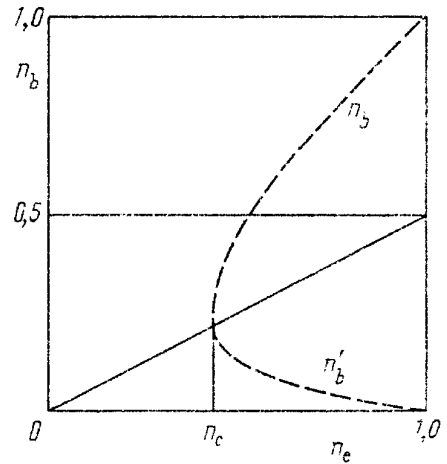


Рис. 6. Зависимость средней биполяронной заселенности на узле от концентрации электронов в феррофазе (наклонная прямая) и антиферрофазе (штриховая)

На рис. 6 представлено изменение населенности ячеек в ферро- и антиферросостояниях с ростом концентрации электронов  $n_e$ . Энергия системы равна

$$E = \frac{1}{4}N[2\mu(1 - n_e) + \bar{v} \cos \theta \cdot \cos \theta' - t \sin \theta \cdot \sin \theta']. \quad (6.17)$$

Подставляя (6.11) и (6.13) — (6.15) в (6.17), получаем энергию ферромагнитной ( $E$ ) и антиферромагнитной ( $E'$ ) фаз:

$$E = -\frac{1}{4}N[t + (t + \bar{v})(1 - n_e)^2], \quad (6.18)$$

$$E' = -\frac{1}{4}N\bar{v}.$$

Из выражений (6.18) следует, что в области  $n_e \geq n_c$  основное состояние малых биполяронов — антиферромагнитное (ВЗП). Обе полученные фазы обладают недиагональным дальним порядком:

$$\langle b_m \rangle = \langle S_m^x \rangle = \frac{1}{2} \sin \theta \neq 0. \quad (6.19)$$

Исключение составляет лишь  $n_e = 1$ , где  $\sin \theta' = 0$ . Ферро- и антиферроупорядочение псевдоспинов означает фиксацию фазы многоэлектронной волновой функции. Таким образом, основное состояние биполяронного кристалла — это либо однородный конденсат биполяронов (К) при  $n_e < n_c$ , либо волна зарядовой плотности, сосуществующая с конденсатом (КВЗП — конденсированная волна зарядовой плотности) при  $n_e > n_c$ . Анализ спектра возбуждений конденсированных фаз, проведенный ниже, показывает, что эти фазы могут быть сверхпроводящими.

**6.2. Фазовая ( $T-n$ )-диаграмма биполяронного кристалла.** Повышение температуры приводит к испарению конденсата, который при определенной температуре исчезает полностью. Таким образом, ( $T-n$ )-фазовая диаграмма биполяронного кристалла, как впервые отмечено в [9], должна содержать четыре фазы: две низкотемпературные с недиагональным дальним порядком (К, КВЗП) и две высокотемпературные: нормальную (Н) и волну зарядовой плотности (ВЗП). Качественно вид фазовой диаграммы можно понять, применив к анизотропному гамильтониану Гейзенберга (6.4) приближение среднего поля (ПСП) при конечной температуре.

Полагая

$$\mathbf{H}_m = -(\mu + 2 \sum_{m'} \bar{v}_{mm'} \langle S_m^z \rangle) \mathbf{e}_z + 2 \sum_{m'} t_{mm'} \langle S_m^x \rangle \mathbf{e}_x, \quad (6.20)$$

получаем для среднего псевдоспина на узле

$$\langle \mathbf{S}_m \rangle = (\mathbf{H}_m / 2 |\mathbf{H}_m|) \text{th}(|\mathbf{H}_m| / 2T). \quad (6.21)$$

Рассмотрим однородные фазы, для которых

$$\langle \mathbf{S}_m \rangle = \mathbf{S}_0, \quad S_0^z = (1 - n_e) / 2. \quad (6.22)$$

Из (6.21) найдем

$$\mu = -2(\bar{v}_0 + t_0) S_0^z, \quad (6.23)$$

где

$$\bar{v}_k = \sum_m \bar{v}_{m0} e^{ikm}, \quad t_k = \sum_m t_{m0} e^{ikm} \quad (6.24)$$

— фурье-компоненты взаимодействия и эффективного интеграла перескока соответственно ( $\bar{v}_0 = \bar{v}$ ,  $t_0 = t$ ).

Линейное приближение по  $S_0^x \neq 0$  в (6.21) дает критическую температуру перехода из конденсированной (К) в нормальную (Н) фазу:

$$T_c = t(1 - n_e) / \ln[(2 - n_e) / n_e]. \quad (6.25)$$

Согласно (6.25)  $T_c$  обращается в нуль при  $n_e = 0$  и достигает максимального значения  $T_c^{\max} = t$  при  $n_e = 1$ .

В продолжение работ [7,8] фазовая диаграмма, учитывающая ВЗП для биполяронной системы, описываемой псевдоспиновым гамильтонианом (6.4) с условием (6.5), была численно рассчитана Кубо и Такадой [65] с помощью ПСП (6.20). Эти авторы рассмотрели также взаимодействие со второй координационной сферой, которое при определенной величине может приводить к появлению двух новых фаз — несоизмеримой ВЗП и несоизмеримой КВЗП.

На рис. 7 представлена полная  $(T-n)$ -фазовая диаграмма гамильтониана (6.4) вместе с условием (6.5), полученная Робашкевичем и др. [66] для  $\bar{v}/t = 2$ .

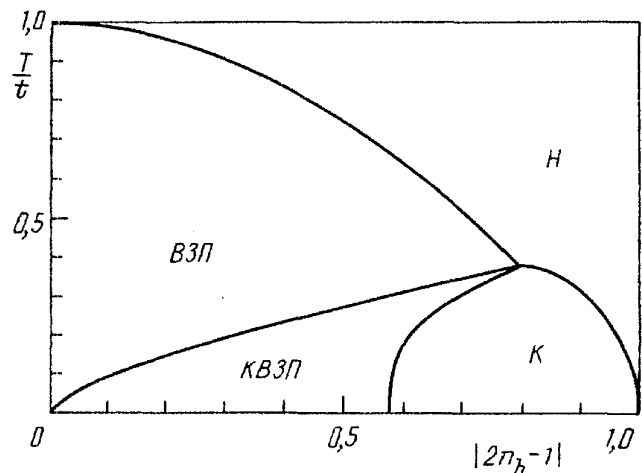


Рис. 7. Фазовая  $(T-n)$ -диаграмма биполяронного кристалла, рассчитанная с помощью ПСП для  $\bar{v}/t = 2$  [66]

Заметим, что в рамках феноменологической модели Хаббарда с сильным контактным притяжением переход в зарядово-упорядоченное состояние при  $n_e = 1$  обсуждался ранее в работах Ионова с сотрудниками [67, 68], а однородное конденсированное состояние рассмотрели Кулик и Педан [69], которые, используя ПСП, получили для  $T_c$  выражение (6.25). В биполяронном кристалле выполняется условие  $t \ll \bar{v}$  вследствие того, что  $t$  содержит экспоненциальную малость  $\exp(-2g^2)$ , и поэтому однородный конденсат существует лишь в области концентраций

$$n_e \leq n_c \approx t/\bar{v}. \quad (6.26)$$

Однако, как было показано в работе [8], в этой области существенны флуктуации в спиновом гамильтониане (6.4) — псевдомагноны и зависимость  $T_c(n_e)$  отличается от (6.25).

В области концентраций  $n_e \approx 1$  ПСП также неприменимо вследствие существенной роли динамической корреляции между парами, обусловленной их взаимодействием  $\bar{v}$ , что было установлено ранее при рассмотрении зарядово-упорядоченного состояния в модели Хаббарда [70]. В частности, учет динамических корреляций приводит к понижению  $T_c$  при  $n_e \approx 1$  и ограничивает область существования ВЗП по концентрации снизу ( $n_e \geq 1/z$  [70]). Таким образом, выражению (6.25) для  $T_c$ , как и всей фазовой диаграмме, полученной с помощью ПСП, следует придавать лишь качественный смысл.

**6.3. Спектр возбуждений низкотемпературных когерентных фаз.** Спектр возбуждений гамильтониана (6.4) был получен как при нулевой температуре [7,8], так и при температуре, отличной от нуля [65,66]. Он имеет магنونный характер с линейным законом дисперсии в длинноволновом пределе как в К-фазе, так и в КВЗП (смешанной)-фазе. В последнем случае ПСП—ПХФ [65, 66] предсказывают линейный закон для КВЗП-фазы во всем температурном интервале, кроме точки  $T = 0$  [7]. Однако, если учесть квантовые нулевые флуктуации, можно получить линейный закон дисперсии для спектра возбуждений смешанной фазы и при  $T = 0$  [65].

Применение ПСП для получения спектра возбуждений с классическим исевдополем  $\mathbf{H}_m$  вида (6.20) приводит к щели в спектре пропорциональной величине  $t$  [69], которая связана с локальным переворотом спина. Этот результат является артефактом приближения среднего поля, приводящим к экспоненциальной температурной зависимости теплоемкости. Настоящими возбуждениями являются псевдомагноны с бесщелевым законом дисперсии.

Перейдем к обсуждению результатов обобщения ПСП для спектра возбуждений с учетом квантовых флуктуаций, а также термодинамики сверхпроводящей фазы в рамках такого подхода. Как оказывается, при этом возникают качественные отличия в фазовой диаграмме по сравнению с ПСП (рис. 7).

С помощью уравнений движения для двухвременных запаздывающих функций Грина в приближении ПХФ можно получить [11] следующий температурно-зависимый спектр возбуждений в К-фазе:

$$\omega_k = R[(t - t_k \cos^2 \theta + \bar{v}_k \sin^2 \theta)(t - t_k)]^{1/2}, \quad (6.27)$$

где  $R$  — вероятность заполнения, которая удовлетворяет следующему уравнению:

$$R^{-1} = \frac{1}{N} \sum_k \frac{A_k}{\omega_k} \operatorname{cth} \frac{\omega_k}{2T}; \quad (6.28)$$

здесь

$$A_k = R[t - t_k \cos^2 \theta - (1/2)(t_k - \bar{v}_k) \sin^2 \theta], \quad (6.29)$$

и

$$\cos \theta = (2n_b - 1)/R \quad (6.30)$$

определяет угол между  $\mathbf{S}_m$  и  $\mathbf{H}_m$ . Сверхпроводящий параметр порядка имеет вид

$$S^x = \langle S_m^x \rangle, \quad S^x = (1/2)R \sin \theta = (1/2)[R^2 - (2n_b - 1)^2]^{1/2}. \quad (6.31)$$

Величина  $R$  определена таким образом, что она включает как квантовые, так и тепловые флуктуации. Заметим, что ПСП дает значение  $R = 1$  при  $T = 0$ .

В приближении ближайших соседей из (6.27) нетрудно получить

$$\omega_k^2 = (Rt)^2 [1 - \gamma_k(t \cos^2 \theta - \bar{v} \sin^2 \theta)t^{-1}] (1 - \gamma_k), \quad (6.32)$$

где

$$\gamma_{\mathbf{k}} = t_{\mathbf{k}}/t = \frac{1}{z} \sum_{|\mathbf{m}|=a} e^{i\mathbf{k}\mathbf{m}}, \quad (6.33)$$

так что

$$\omega_{\mathbf{k}} \approx s k + O(k^2) \text{ при } k \rightarrow 0. \quad (6.34)$$

Скорость "звука" является температурно зависимой:

$$s(T) = R \sin \theta \delta [t(\bar{v} + t)]^{1/2}, \quad (6.35)$$

$$\delta^2 = \frac{1}{6z} \sum_{|\mathbf{m}|=a} [(k\mathbf{m})/k]^2.$$

Кривая, играющая роль границы между сверхпроводящей и нормальной фазами и определяющая зависимость  $T_c(n_b)$ , задается условием

$$s(T_c) = 0, \quad (6.36)$$

которое эквивалентно условию  $S^x = 0$ . Граница между смешанной КВЗП-фазой и К-фазой определяется из условия неустойчивости спектра (6.32) относительно удвоения периода решетки, т.е.

$$\omega_{\mathbf{Q}} = 0, \quad (6.37)$$

где  $2\mathbf{Q}$  — наименьший вектор обратной решетки.

Вместе с уравнением (6.32) условие (6.37) сводится к соотношению

$$\frac{R^2 + (2n_b^c - 1)^2}{R^2 - (2n_b^c - 1)^2} = \frac{\bar{v}}{t}, \quad (6.38)$$

где  $R(T, n, \bar{v}/t)$  определяется из уравнений (6.28) — (6.30). Отметим, что  $s$  становится мнимой при  $\bar{v} < -t$ , указывая на неустойчивость системы относительно перехода в фазу биполяронных "капель".

Определим критическую концентрацию  $n_b^c$  как функцию  $\bar{v}/t$  при  $T = 0$ . Подставляя

$$R(0) = (1 + 2\psi_0)^{-1} \quad (6.39)$$

в уравнение (6.28), с учетом (6.30) получим самосогласованное уравнение для вклада нулевых флуктуаций  $\psi_0$ :

$$2\psi_0 + 1 = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} \frac{1 - \{1 + [(2n_b - 1)^2(1 + 2\psi_0)^2(1 + \bar{v}t^{-1}) - \bar{v}t^{-1}] \gamma_{\mathbf{k}}\} / 2}{\{[1 - \gamma_{\mathbf{k}}[(2n_b - 1)^2(1 + 2\psi_0)^2(1 + \bar{v}t^{-1}) - \bar{v}t^{-1}]](1 - \gamma_{\mathbf{k}})\}^{1/2}}. \quad (6.40)$$

Численное решение уравнений (6.38) — (6.40) для простой кубической решетки показано на рис. 8. На нем видно качественное различие в поведении  $n_b^c$ , вычисленной этим способом, от того, что предсказывается в приближении среднего поля [7, 66]. Квантовые флуктуации увеличивают область стабильности однородной сверхпроводящей К-фазы. Таким образом, в случае простой

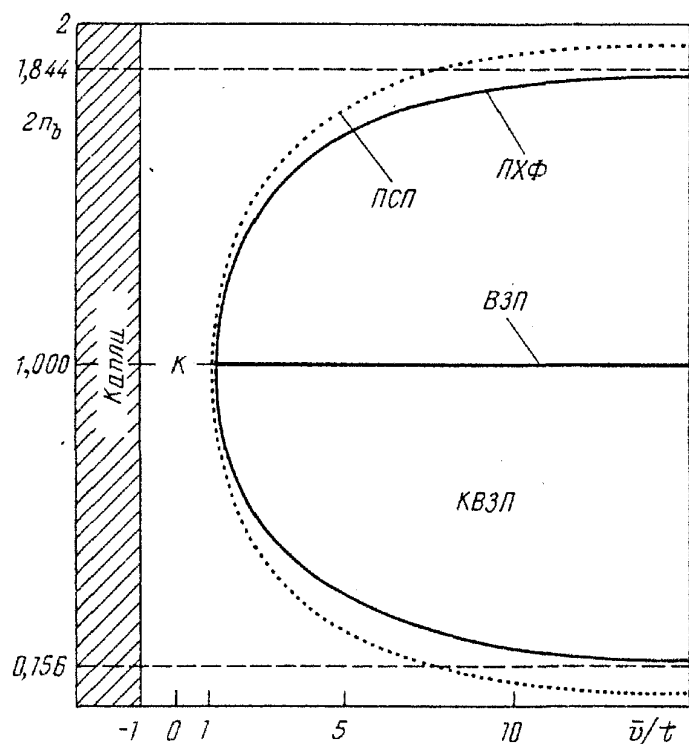


Рис. 8. Фазовая диаграмма основного состояния ( $T = 0$ ). Сплошная линия — ПХФ, пунктирная линия — ПСП

кубической решетки эта фаза существует даже в пределе  $\bar{v}/t \rightarrow \infty$ , если

$$2n_b < 0,156, \quad (6.41)$$

что расходится с результатом ПСП, предсказывающим  $n_b^c = 0$  в том же пределе. Поведение параметра порядка  $S^x$  в зависимости от отношения  $\bar{v}/t$ , рассчитанное с помощью уравнений (6.31), (6.39) и (6.40), представлено на рис. 9. Нетрудно видеть, что взаимодействие биполяронов подавляет параметр порядка в отличие от ПСП, в котором параметр порядка не зависит от  $\bar{v}$ .

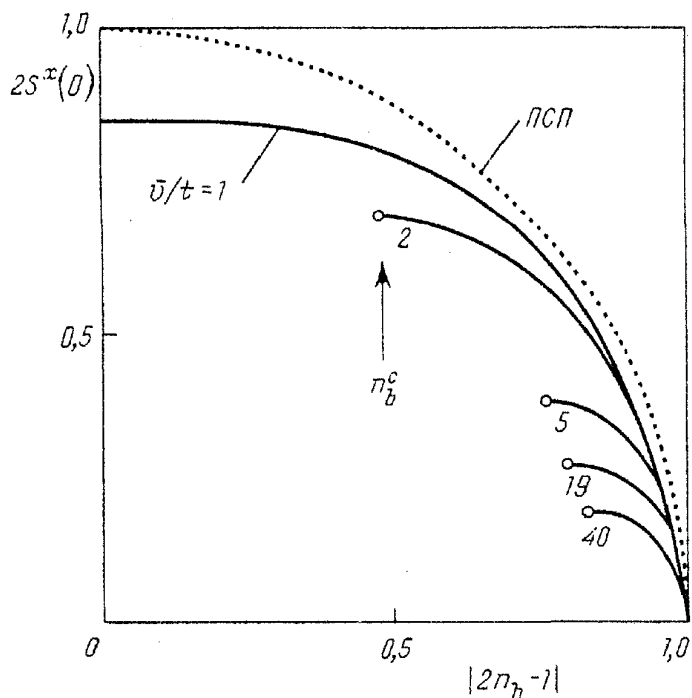


Рис. 9. Зависимость параметра порядка сверхпроводящей фазы от концентрации при  $T = 0$ . При  $n_b > n_b^c$  существует смешанная фаза с двумя параметрами порядка

Из уравнения (6.28) можно получить следующее температурное разложение для  $R(T)$ :

$$R(T) = [4(S^x(0))^2 + (2n_b - 1)^2]^{1/2} - (T^2/6^{5/2})(1 + \bar{v}t^{-1})^{1/2}t^2(S^x(0))^2 + O(T^4). \quad (6.42)$$

Рассмотрим низкотемпературное поведение внутренней энергии и теплоемкости  $C_s$ . В приближении хаотических фаз внутренняя энергия при низкой температуре имеет вид

$$E \approx E_0 + \sum_{\mathbf{k}} \omega_{\mathbf{k}} [\exp(\omega_{\mathbf{k}}/T) - 1]^{-1}, \quad (6.43)$$

где  $E_0$  — энергия основного состояния. Для простой кубической решетки прямое вычисление дает

$$E - E_0 \approx \pi^2 T^4 \frac{1 + 18T^2[S^x(0)t(t + \bar{v})]^{-1}}{240\delta^{3/2}S^x(0)[t(t + \bar{v})]^{3/2}}. \quad (6.44)$$

При получении этого результата использовано разложение для  $R$  (6.42). Таким образом, мы приходим к степенной зависимости теплоемкости от температуры:

$$C_s = \pi^2 [S^x(0)t(t + \bar{v})]^{-3/2} (60\delta^{3/2})^{-1} \times \{T^3 + [27T^5/S^x(0)t(t + \bar{v})]\}. \quad (6.45)$$

Следует отметить, что область применимости выражения (6.45) по температуре уменьшается при  $n_b \rightarrow 0$ . При фиксированной величине  $n_b$  и достаточно высокой температуре квадратичное слагаемое в выражении (6.34) станет доминировать, что приведет к зависимости вида

$$C_s \propto T^{3/2}. \quad (6.45)$$

В завершение этого подраздела получим выражение для  $T_c$ . С этой целью подставим  $S^x = 0$  в уравнения (6.28) — (6.30). В результате получим

$$\frac{1}{2n_b - 1} = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} \operatorname{cth} \left[ \frac{2n_b - 1}{2T_c} (t - t_{\mathbf{k}}) \right]. \quad (6.47)$$

Зависимость критической температуры биполяронного сверхпроводника от концентрации, полученная численным решением уравнения (6.47) для простой кубической решетки, представлена на рис. 10.

В случае разреженной системы ( $n_b \ll 1$ ) из (6.47) можно получить следующее аналитическое разложение:

$$T_c \approx \frac{3,31(n_b a^{-3})^{3/2}}{m^{**}} (1 - 0,54n_b^{2/3}), \quad (6.48)$$

где  $m^{**} = 3/ta^2$  — эффективная биполяронная масса (простая кубическая решетка). В обратном случае высокой плотности, при  $|2n_b - 1| \ll 1$  уравнение (6.47) дает

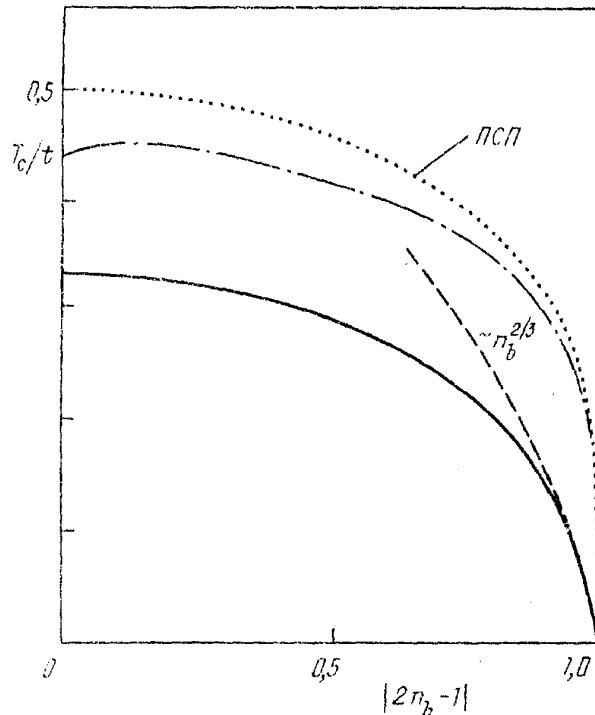


Рис. 10. Критическая температура биполярного сверхпроводника как функция концентрации. Сплошная линия — ПХФ, пунктирная линия — ПСП, штрихпунктирная линия — кластерное приближение при  $\bar{v}/t = 1$ , штриховая линия  $T_c$  для идеального бозе-газа

$$T_c \approx \frac{t}{2} \left[ c^{-1} - \frac{(2n_b - 1)^2}{3} \right], \quad (6.49)$$

где  $c = 1,5164, 1,393$  и  $1,345$  для простой кубической, базоцентрированной и гранецентрированной решеток соответственно. Из рис. 10 видно, что область  $0 \leq n_b \leq 2$  практически идентична случаю идеального бозе-газа. Напротив, результат ПСП (6.25), так же как и кластерное приближение [70], предсказывает качественно отличную зависимость критической температуры  $T_c \propto [\ln(1/n_b)]^{-1}$  от концентрации при низких плотностях и дает завышенное (примерно в 1,5 раза) значение  $T_c$  при  $2n_b = 1$ . Более того, в кластерном приближении кривая зависимости  $T_c(n_b)$  пересекает ось  $n_b$  не в точке  $n_b = 0$ , а при  $n_b = \exp(-z)$ .

В то же время следует подчеркнуть, что приближение хаотических фаз оказалось весьма плодотворным в проблемах теории магнетизма [71—74]. В частности, оно предсказывает отсутствие дальнего порядка в одномерном и двумерном случаях с короткодействующим взаимодействием при конечных температурах, что находится в согласии с точными теоремами.

**6.4. Свойства биполярной системы в нормальном состоянии.** Одной из наиболее характерных особенностей системы биполяронов является то, что выше  $T_c$  она представляет собой ансамбль частиц бозевского типа на решетке с очень узкой биполяронной зоной. Это коренным образом отличает биполяронные сверхпроводники от сверхпроводников БКШ-типа, которые переходят выше  $T_c$  в металлическое состояние, отвечающее ансамблю электронов на решетке с достаточно широкой электронной зоной.

Ниже проанализированы некоторые термодинамические свойства системы биполяронов в нормальном состоянии, что нетрудно сделать, если концентрация биполяронов мала. В этом случае несущественны ни жесткий кор,



ни эффективное взаимодействие биполяронов на разных узлах. Исходный гамильтониан (6.1) при этом преобразуется к виду

$$H_b = - \sum_{m \neq m'} t_{mm'} b_m^+ b_{m'}, \quad (6.50)$$

где операторы  $b$  можно считать чисто бозонными. Действительно, в подпространстве физически существенных состояний с пустыми либо однократно заполненными узлами они удовлетворяют коммутационным соотношениям

$$[b_m, b_m^+]_- = 1 - 2n_b, \quad (6.51)$$

которые сводятся с бозевским при малых концентрациях ( $n_b \ll 1$ ). Ниже показано, что для температурной зависимости теплоемкости биполяронов получается практически тот же результат, что и в случае фермионов (электронов) со сравнительно узкой зоной. В рассмотрение включены электроны ( $s = 1/2$ ), синглетные биполяроны ( $s = 0$ ) и триплетные биполяроны ( $s = 1$ ) ( $s$  — спин).

Выражения для теплоемкости и химпотенциала, подлежащих определению, имеют вид

$$\begin{aligned} C_{b,e} &= -2(s+1) \int d\epsilon N(\epsilon) \partial f_{b,e}(\epsilon) / \partial T = \\ &= -2(s+1) T \int_{-t-\mu}^{t-\mu} d\xi N(\xi + \mu) \partial f_{b,e}(\xi) / \partial \xi \left[ (\xi/T)^2 + (\xi/T) \frac{\partial \mu}{\partial T} \right], \end{aligned} \quad (6.52)$$

$$\begin{aligned} n &= 2(s+1) \int d\epsilon N(\epsilon) f_{b,e}(\epsilon) = \\ &= 2(s+1) \int_{-t-\mu}^{t-\mu} d\xi N(\xi + \mu) f_{b,e}(\xi), \end{aligned} \quad (6.53)$$

где  $f_{b,e}(\epsilon)$  обозначает, соответственно, бозе- и ферми-функцию распределения  $f_{b,e}(\epsilon) = 1 / \{ \exp[(\epsilon - \mu)/T] \mp 1 \}$  с химпотенциалом  $\mu$ , а  $N(\epsilon)$  — энергетическую плотность состояний.

Нас будет интересовать температурная зависимость термодинамических величин в интервале температур порядка ширины зоны (т.е. нескольких или десятка мэВ). Более того, мы ограничимся обсуждением свойств нормального состояния в области выше  $T_c$  — точки перехода в сверхтекучую фазу. В этих условиях детали поведения функции  $N(\epsilon)$  в области низколежащих состояний не играют существенной роли. По этой причине мы выберем постоянную плотность состояний

$$N(\xi) = 1/2t, \quad (6.54)$$

для которой  $T_c = 0$  и которая допускает последовательный анализ нормальной фазы. Таким образом, мы сможем провести сравнение термодинамического поведения электронов и бозонов в нормальной фазе вплоть до нулевых температур.

Вводя безразмерные параметры  $\beta = t/T$  и  $\mu^* = \mu/T$ , с помощью уравнений (6.52) — (6.54) получим для случая бозонов

$$C_b = \frac{2s+1}{8\beta} \int_{-\beta-\mu^*}^{\beta-\mu^*} dx \left[ x^2 + x \left( \mu^* - \beta \frac{\partial \mu^*}{\partial \beta} \right) \right] \text{sh}^{-2} \frac{x}{2}, \quad (6.55)$$

$$\mu^* = \ln \frac{1 - \exp(-2n^*\beta)}{\exp \beta - \exp[(-2n^* + 1)\beta]}, \quad n^* = \frac{n_b}{2s+1}. \quad (6.56)$$

В пределе высоких температур ( $\beta \leq 1$ ) из (6.56) имеем

$$\mu^* \approx \ln[n^*/(n^* + 1)] - \beta^2 [(1 + 2n^*)/6]. \quad (6.57)$$

Подставляя выражение (6.57) в (6.55), получим

$$C_b \approx n_b [1 + n_b(2s+1)^{-1}] \beta^2/3, \quad \beta \leq 1. \quad (6.58)$$

Коэффициент при факторе  $1/T^2$  в последнем выражении физически вполне понятен. Теплоемкость связана с вероятностью поглощения тепловой энергии, которая пропорциональна числу занятых начальных состояний ( $n^*$ ), умноженному на фактор ( $n^* + 1$ ), отражающий число конечных состояний, что отвечает наличию двух характерных для бозе-системы вкладов от спонтанного и индуцированного излучения.

Рассмотрим далее поведение теплоемкости в области низких температур, При  $\beta n, \beta \gg 1$  с помощью уравнения (6.57) имеем

$$\mu^* \approx -\beta - \exp(-2n^*\beta). \quad (6.59)$$

Это выражение показывает, что химпотенциал при низкой температуре локализован вблизи дна зоны ( $\mu \approx -t$ ) и практически не зависит от температуры. Подставляя далее (6.59) в выражение (6.55), получим для теплоемкости

$$C_b = (2s+1)\pi^2/6\beta \quad (\beta n, \beta \gg 1). \quad (6.60)$$

Отсюда следует, что бозоны в узкой зоне при низкой температуре имеют подобно электронам не зависящий от температуры коэффициент  $\gamma = C/T$ . Одинаковая линейная  $T$ -зависимость для бозонных и фермионных систем связана с наличием почти фиксированного химпотенциала. Для сравнения приведем результаты вычисления электронной теплоемкости в тех же предельных случаях. Вводя, как и прежде, постоянную плотность состояний, можно получить

$$C_e \approx n[1 - (n/2)]\beta^2/3 \quad (\beta \leq 1), \quad (6.61)$$

$$C_e \approx \pi^2/3\beta \quad (\beta n, \beta > 1).$$

Если  $n \ll 1$ , то существует промежуточная область температур  $1/n \gg \beta \geq 1$ , в которой теплоемкость бозонов и фермионов имеет логарифмический характер

$$C_{b,e} \approx -2n \ln(n\beta). \quad (6.62)$$

Таким образом, бозоны и электроны, находящиеся в узкой зоне, имеют сходную температурную зависимость теплоемкости в нормальной фазе (см. рис. 11, а и б) с отношением коэффициентов  $\gamma$  в области низких температур, равным  $\gamma_b/\gamma_e = s + (1/2)$ . Необходимо отметить, что температурная область,

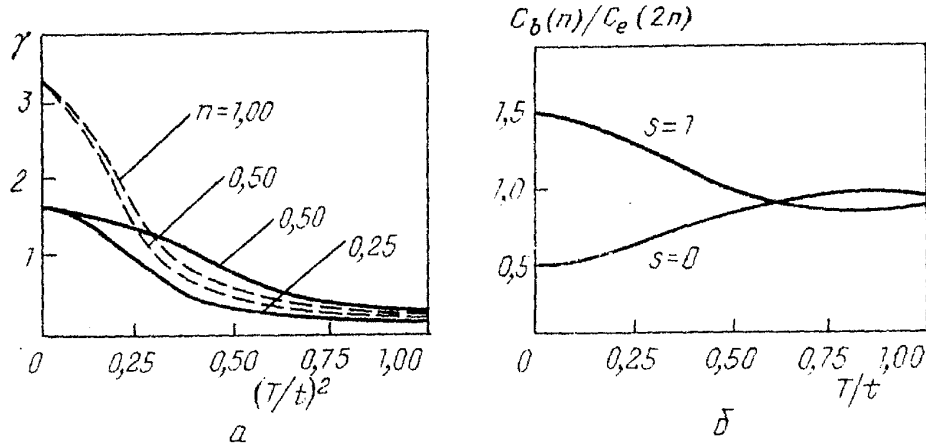


Рис. 11. *a* — Температурная зависимость  $\gamma = C\beta$  для электронов (пунктир) и синглетных бозонов (сплошная кривая). *б* — Отношение теплоемкостей триплетных ( $s = 1$ ) и синглетных ( $s = 0$ ) бозонов к теплоемкости электронов ( $n = 0,25$ )

в которой ожидается линейное поведение теплоемкости, может оказаться весьма малой, если  $n \ll 1$ . В этом случае для постоянной Зоммерфельда имеет место достаточно резкое возрастание при приближении к  $T=0$ , которое скачкообразно выходит на константу в области сверхнизких температур ( $T \leq nt$ ). У реальных систем, демонстрирующих переход в сверхпроводящее состояние, область линейной  $T$ -зависимости теплоемкости может оказаться практически исчезающей, если критическая температура достаточно высока. В частности, для системы идеальных бозонов [8]  $T_c \propto n^{2/3}t$  при  $n \ll 1$ . В этом случае низкотемпературное поведение вплоть до  $T_c$  описывается выражением (6.62).

**Закон  $1/T^2$**  для поведения теплоемкости при высоких температурах, одинаковый для бозонов и фермионов, отражает конечную ширину зоны, т.е. дискретный характер решетки. Классический ход теплоемкости имеет место только в континуальном пределе, соответствующем бесконечно широкой зоне.

Обсудим кратко магнитную восприимчивость биполяронов в нормальной фазе. Для синглетных биполяронов спиновая восприимчивость, очевидно, равна нулю благодаря достаточно большой биполяронной энергии связи (типичные значения  $\Delta \approx 0,1 - 1$  эВ). В случае же триплетных биполяронов магнитное поле взаимодействует с их спином, и магнитная восприимчивость находится из линейного члена индуцированной намагниченности

$$M(H) = 2\mu_B \int d\epsilon N(\epsilon) [f_b(\epsilon - \mu_B H) - f_b(\epsilon + \mu_B H)], \quad (6.63)$$

где  $H$  обозначает магнитное поле, а  $\mu_B$  — магнетон Бора. Таким образом получаем

$$\chi_t = -\frac{4\mu_B^2}{t} \int_{-t-\mu}^{t-\mu} d\xi \partial f_b(\xi) / \partial \xi = -(4\mu_B^2/t) [f_b(t-\mu) - f_b(-t-\mu)], \quad (6.64)$$

что вместе с выражением для химпотенциала триплетных биполяронов (6.56) позволяет получить окончательный ответ:

$$\chi_t = \frac{4\mu_B^2}{t} \frac{(e^{2n\beta/3} - 1)(e^{2\beta} - e^{-2n\beta/3})}{e^{2\beta} - 1}. \quad (6.65)$$

При высоких температурах ( $\beta n, \beta \leq 1$ ) из соотношения (6.65) получаем закон Кюри (в точности, как и для узкозонных электронов [47], результат для которых также приводится ниже):

$$\chi_t \approx (8\mu_B^2/3T)n[1 + (n/3)], \quad (6.66)$$

$$\chi_e \approx (\mu_B^2/T)n[1 - (n/2)].$$

При низких температурах ( $\beta n, \beta \gg 1$ ) поведение восприимчивости триплетных бозонов существенно отличается от ее поведения для электронов (рис. 12):

$$\chi_t = (4\mu_B^2/t)\exp(2n\beta/3) \propto \exp(2nt/3T), \quad (6.67)$$

$$\chi_e = \mu_B^2/t \propto \text{const.}$$

Таким образом, продемонстрированное выше одинаковое поведение теплоемкости узкозонных систем бозонов и фермионов не распространяется на магнитную восприимчивость, что наглядно иллюстрируют рис. 11 и 13.

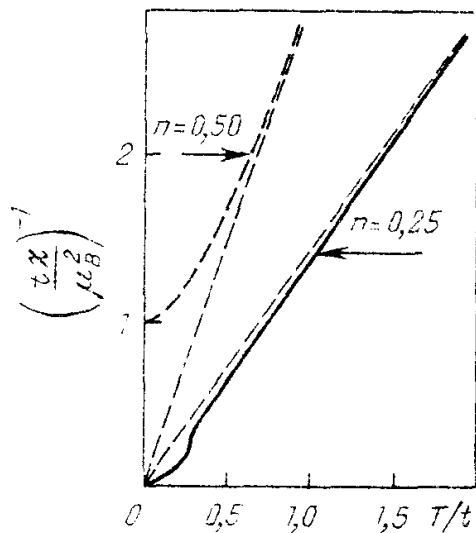


Рис. 12. Температурная зависимость обратной магнитной восприимчивости для электронов (пунктир) и для триплетных бозонов (сплошная кривая)

## 7. Электродинамика биполярных сверхпроводников

В этом разделе мы рассмотрим уравнения электродинамики биполярных сверхпроводников [11, 13].

Сделаем преобразование биполярного гамильтониана, перейдя от паулиевских биполярных операторов к бозонным операторам по аналогии с процедурой, используемой в теории экситонов [75]:

$$b_m = \sum_{v=0}^{\infty} \beta_v (a_m^+)^v (a_m)^{v+1}, \quad (7.1)$$

$$b_{\mathbf{m}}^+ = \sum_{\nu=0}^{\infty} \beta_{\nu} (a_{\mathbf{m}}^+)^{\nu+1} (a_{\mathbf{m}})^{\nu},$$

где операторы  $a_{\mathbf{m}}$  и  $a_{\mathbf{m}}^+$  удовлетворяют бозе-статистике:  $[a_{\mathbf{m}}, a_{\mathbf{m}'}^+] = \delta_{\mathbf{m}\mathbf{m}'}$ . Запишем первые несколько коэффициентов  $\beta_{\nu}$ , которые определяются путем подстановки соотношений (7.1) в (5.13):

$$\beta_0 = 1, \quad \beta_1 = -1, \quad \beta_2 = (1/2)[1 + (\sqrt{3}/3)], \dots \quad (7.2)$$

Перейдем далее к полевым биполярным и бозонным операторам, которые определим следующим образом:

$$\hat{\varphi}(\mathbf{r}) = \frac{1}{N^{1/2}} \sum_{\mathbf{m}} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{m}) b_{\mathbf{m}}, \quad \hat{\varphi}^+(\mathbf{r}) = \frac{1}{N^{1/2}} \sum_{\mathbf{m}} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{m}) b_{\mathbf{m}}^+, \quad (7.3)$$

$$\hat{\psi}(\mathbf{r}) = \frac{1}{N^{1/2}} \sum_{\mathbf{m}} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{m}) a_{\mathbf{m}}, \quad \hat{\psi}^+(\mathbf{r}) = \frac{1}{N^{1/2}} \sum_{\mathbf{m}} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{m}) a_{\mathbf{m}}^+;$$

здесь  $N$  — число элементарных ячеек, а  $\delta(\mathbf{r} - \mathbf{m})$  — собственная функция оператора  $\hat{\mathbf{r}}$  в координатном представлении.

Преобразование (7.1) для полевых операторов записывается в виде

$$\begin{aligned} \hat{\varphi}(\mathbf{r}) = & \hat{\psi}(\mathbf{r}) - \frac{1}{N} \hat{\psi}^+(\mathbf{r}) \hat{\psi}(\mathbf{r}) \hat{\psi}(\mathbf{r}) + \\ & + \frac{1}{2} \left( 1 + \frac{1}{\sqrt{3}} \right) \frac{1}{N^2} \hat{\psi}^+(\mathbf{r}) \hat{\psi}^+(\mathbf{r}) \hat{\psi}(\mathbf{r}) \hat{\psi}(\mathbf{r}) \hat{\psi}(\mathbf{r}) + \dots \end{aligned} \quad (7.4)$$

Подстановка операторов  $b_{\mathbf{m}}$  и  $b_{\mathbf{m}}^+$ , выраженных с помощью соотношений (7.3) и (7.4) в терминах  $\hat{\psi}(\mathbf{r})$  и  $\hat{\psi}^+(\mathbf{r})$ , приводит к гамильтониану взаимодействующего бозонного поля

$$\begin{aligned} \hat{H} = & \int d^2 r d^3 r' \psi^+(\mathbf{r}) t(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \hat{\psi}(\mathbf{r}') + \\ & + \frac{1}{2} \int d^3 r d^3 r' \{ \bar{v}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \hat{\psi}^+(\mathbf{r}) \hat{\psi}^+(\mathbf{r}') \hat{\psi}(\mathbf{r}) \hat{\psi}(\mathbf{r}') - \\ & - \frac{2}{N} [\hat{\psi}^+(\mathbf{r}) t(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \hat{\psi}^+(\mathbf{r}') \hat{\psi}(\mathbf{r}') \hat{\psi}(\mathbf{r}) + \\ & + \hat{\psi}^+(\mathbf{r}) \hat{\psi}^+(\mathbf{r}') \hat{\psi}(\mathbf{r}) t(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \hat{\psi}(\mathbf{r}') ] \} + \hat{H}_{UP}, \end{aligned} \quad (7.5)$$

где

$$t(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = -\frac{1}{N} \sum_{\mathbf{m} \neq \mathbf{m}'} t(\mathbf{m} - \mathbf{m}') \delta(\mathbf{r} - \mathbf{m}) \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{m}'), \quad (7.6)$$

$$\bar{v}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = \frac{2}{N^2} \sum_{\mathbf{m} \neq \mathbf{m}'} \bar{v}(\mathbf{m} - \mathbf{m}') \delta(\mathbf{r} - \mathbf{m}) \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{m}'),$$

а  $\hat{H}_{UP}$  содержит члены со степенями операторов  $\hat{\psi}$  выше четвертой (непарные взаимодействия). В импульсном представлении

$$t(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = - \sum_{\mathbf{k}} t_{\mathbf{k}} \exp[i\mathbf{k}(\mathbf{r} - \mathbf{r}')], \quad (7.7)$$

$$\bar{v}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = \frac{2}{N} \sum_{\mathbf{k}} \bar{v}_{\mathbf{k}} \exp[i\mathbf{k}(\mathbf{r} - \mathbf{r}')],$$

$$t_{\mathbf{k}} = \sum_{\mathbf{m} \neq 0} t(\mathbf{m}) \exp(-i\mathbf{k}\mathbf{m}), \quad (7.8)$$

$$\bar{v}_{\mathbf{k}} = \sum_{\mathbf{m} \neq 0} \bar{v}(\mathbf{m}) \exp(-i\mathbf{k}\mathbf{m}).$$

Таким образом, мы имеем бозе-газ со сложными непарными взаимодействиями между частицами, включающими динамический  $\bar{v}(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$  и кинетический  $t(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$  вклады. Поскольку в системах с сильным электрон-фононным взаимодействием  $t$  содержит экспоненциальный фактор подавления  $\exp(\sim 2g^2)$ , то имеет место неравенство  $\bar{v} \gg t$ . Это позволяет ограничиться учетом только динамической части взаимодействия.

Поскольку реальные поля малы по сравнению с характерными атомными:  $eNa^2 \ll 1$  ( $a$  — постоянная решетки), для магнитного поля можно использовать квазиклассическое приближение.

Если изменение векторного потенциала является достаточно медленным, биполяронный интеграл перескока перенормируется следующим образом:

$$\tilde{t}(\mathbf{m}, \mathbf{m}') = t(\mathbf{m} - \mathbf{m}') \exp[-2ie\mathbf{A}(\mathbf{m})(\mathbf{m} - \mathbf{m}')]. \quad (7.9)$$

Динамическое взаимодействие  $\bar{v}(\mathbf{m} - \mathbf{m}')$  в магнитном поле остается неизменным, а для  $\tilde{t}(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$  с учетом перенормировки (7.9) получим

$$\tilde{t}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = - \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} t_{\mathbf{k}+2e\mathbf{A}} \exp[i\mathbf{k}(\mathbf{r} - \mathbf{r}')]. \quad (7.10)$$

Разлагая  $t_{\mathbf{k}+2e\mathbf{A}}$  вблизи  $\mathbf{k} = 0$  и используя слабую зависимость  $\mathbf{A}$  от координат, имеем

$$\tilde{t}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = - \left[ t_0 + \frac{(\nabla - 2ie\mathbf{A}(\mathbf{r}))^2}{2m^{**}} \right] \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'), \quad (7.11)$$

где

$$\frac{1}{m^{**}} = - \left. \frac{\partial^2 t_{\mathbf{k}}}{\partial \mathbf{k}^2} \right|_{\mathbf{k}=0}. \quad (7.12)$$

Как показано в предыдущем разделе, пространственно однородное состояние биполяронного гамильтониана реализуется только в пределе низкой атомной концентрации частиц:

$$n_b < t/\bar{v}. \quad (7.13)$$

В противном случае возникает биполяронная волна зарядовой плотности. Ниже мы ограничимся анализом магнитных свойств пространственно однородной сверхпроводящей фазы.

Для представления результатов в аналитической форме рассмотрим об-

ласть малых значений газового параметра:

$$\eta = n^{1/3}l \ll 1, \quad (7.14)$$

где

$$l = \frac{m^{**}}{4\pi} \int d^3r \bar{v}(r) \quad (7.15)$$

есть длина рассеяния в борновском приближении, а  $n = n_b/a^3$  — плотность частиц. В результате гамильтониан сильно связанной ( $\lambda > 1$ ) электрон-фонной системы на решетке сводится к гамильтониану слабо неидеального заряженного бозе-газа:

$$\begin{aligned} \hat{H} = & -\mu \int d^3r \hat{\psi}^+(r) \hat{\psi}(r) - \frac{1}{2m^{**}} \int d^3r \hat{\psi}^+(r) [\nabla - 2ieA(r)]^2 \hat{\psi}(r) + \\ & + \frac{1}{2} \int d^3r d^3r' \bar{v}(r - r') \hat{\psi}^+(r - r') \hat{\psi}^+(r) \hat{\psi}^+(r') \hat{\psi}(r) \hat{\psi}(r'), \end{aligned} \quad (7.16)$$

где  $\mu$  — химический потенциал.

Ниже мы рассмотрим короткодействующее взаимодействие.

**7.1. Нижнее критическое поле.** Уравнение эволюции для гейзенберговского полевого оператора  $\hat{\psi}(r, t)$  в случае гамильтониана (7.16) имеет вид

$$\begin{aligned} i \frac{\partial \hat{\psi}(r, \tau)}{\partial \tau} = & - \left[ \mu + \frac{(\nabla - 2ieA(r))^2}{2m^{**}} \right] \hat{\psi}(r, \tau) + \\ & + \int d^3r' \hat{\psi}^+(r', \tau) \bar{v}(r - r') \hat{\psi}(r', \tau) \hat{\psi}(r, \tau). \end{aligned} \quad (7.17)$$

Представим полевой оператор в форме  $\hat{\psi} = \psi_0 + \tilde{\psi}$ , где  $\psi_0$  — с-числовая функция, имеющая смысл макроскопической волновой функции, нормированной на плотность частиц в конденсате. Она определяется как часть оператора  $\hat{\psi}$ , которая уменьшает число частиц в конденсате на единицу, не меняя остальную часть системы:

$$\psi_0(r, \tau) = \langle m, N | \hat{\psi} | m, N + 1 \rangle \text{ при } N \rightarrow \infty, \quad N/V = \text{const}, \quad (7.18)$$

где  $N$  — полное число частиц,  $V$  — объем системы, а  $\tilde{\psi}(r, \tau)$  — оператор, описывающий надконденсатную часть.

Система уравнений для  $\psi_0$  и  $\tilde{\psi}$  имеет вид

$$\begin{aligned} i \frac{\partial \psi_0}{\partial \tau} = & - \left[ \mu + \frac{(\nabla - 2ieA(r))^2}{2m^{**}} \right] \psi_0(r, \tau) + \\ & + \int d^3r' \bar{v}(r - r') (|\psi_0(r', \tau)|^2 \psi_0(r, \tau) + \\ & + \langle \tilde{\psi}^+(r', \tau) \tilde{\psi}(r', \tau) \rangle \psi_0(r, \tau) + \langle \tilde{\psi}^+(r', \tau) \tilde{\psi}(r, \tau) \rangle \psi_0(r', \tau)). \end{aligned} \quad (7.19)$$

$$i \frac{\partial \tilde{\psi}}{\partial \tau} = - \left[ \mu + \frac{(\nabla - 2ieA(r))^2}{2m^{**}} \right] \tilde{\psi}(r, \tau) +$$

$$\begin{aligned}
& + \int d^3r' \bar{v}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') [ |\psi_0(\mathbf{r}', \tau)|^2 \tilde{\psi}(\mathbf{r}, \tau) + \\
& + \tilde{\psi}^+(\mathbf{r}', \tau) \tilde{\psi}(\mathbf{r}', \tau) \tilde{\psi}(\mathbf{r}, \tau) + \\
& + \psi_0^*(\mathbf{r}', \tau) \psi_0(\mathbf{r}, \tau) \tilde{\psi}(\mathbf{r}', \tau) + \psi_0(\mathbf{r}', \tau) \psi_0(\mathbf{r}, \tau) \tilde{\psi}^+(\mathbf{r}', \tau) ].
\end{aligned} \quad (7.20)$$

$$\text{rot rot } \mathbf{A}(\mathbf{r}) = 4\pi \mathbf{J}_s, \quad (7.21)$$

где  $\mathbf{J}_s$  — плотность сверхпроводящего незатухающего тока. Последний определяется параметром порядка  $\psi_s = n_s^{1/2} \exp(i\varphi)$ , нормированным на плотность сверхтекучей (сверхпроводящей) компоненты  $n_s = \rho_s / m^{**}$ . Однако в приближении слабой неидеальности (7.14) можно считать, что  $\psi_s$  и  $\psi_0$  совпадают, и выразить  $\mathbf{J}_s$  через макроскопическую волновую функцию  $\psi_0$ . Тогда с учетом градиентной инвариантности

$$\mathbf{J}_s = - \frac{ie}{m^{**}} [\psi_0^* \nabla \psi_0 - \psi_0 \nabla \psi_0^*] - \frac{4e^2}{m^{**}} |\psi_0|^2 \mathbf{A}. \quad (7.22)$$

Рассмотрим теперь уравнение (7.19) для  $\psi_0$ . В стационарном случае величина  $\psi_0$  от времени не зависит:  $\partial \psi_0 / \partial \tau = 0$ . Выбирая короткодействующий потенциал в виде  $\bar{v}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = v_0 \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$ , перепишем уравнение для  $\psi_0$  следующим образом:

$$\left[ \mu + \frac{(\nabla - 2ie\mathbf{A}(\mathbf{r}))^2}{2m^{**}} \right] \psi_0(\mathbf{r}) - v_0 |\psi_0(\mathbf{r})|^2 \psi_0(\mathbf{r}) = 0. \quad (7.23)$$

Здесь также использовано условие (7.14), благодаря которому вблизи  $T = 0$  можно пренебречь плотностью надконденсатных частиц по сравнению с  $|\psi_0|^2$ .

При низких температурах слабонеидеальный бозе-газ обладает сверхтекучестью. В рассматриваемом случае заряженного бозе-газа мы можем, таким образом, определить критические магнитные поля, разрушающие сверхпроводимость (сверхтекучесть) этой системы. Прежде всего обратим внимание на аналогию между системой уравнений (7.21) — (7.23) и уравнениями феноменологической теории Гинзбурга—Ландау.

Если учесть, что химический потенциал однородного слабонеидеального бозе-газа равен  $\mu \approx n v_0$  [76], то характерными длинами задачи будут

$$\lambda_H = (m^{**}/16\pi e^2 n)^{1/2}, \quad \xi = (2m^{**} n v_0)^{-1/2}, \quad (7.24)$$

т.е. соответственно глубина проникновения поля и характерный масштаб изменения  $\psi_0$ . Параметр Гинзбурга—Ландау  $\kappa = m^{**}(v_0/16\pi e^2)^{1/2}$ . Большая масса биполяронов дает основание полагать, что выполняется условие сверхпроводимости второго рода

$$\kappa \gg 1. \quad (7.25)$$

Используя уравнения (7.21) — (7.23), вычислим нижнее критическое поле  $H_{c1}$ , при котором в сверхпроводящем бозе-газе появляется нормальный вихрь.



При больших  $\kappa$ , как и в обычной теории сверхпроводимости,

$$H_{c1}(T \approx 0) \approx (\Phi_0/4\pi\lambda_H^2)\ln(\lambda_H/\xi), \quad (7.26)$$

где  $\Phi_0 = \pi/|e|$  — квант потока магнитного поля. Подставляя вместо  $\lambda_H$  и  $\xi$  выражения (7.24), получаем

$$H_{c1}(0) \approx \frac{4\pi en}{m^{**}} \ln \left[ m^{**} \left( \frac{v_0}{8\pi e^2} \right)^{1/2} \right]. \quad (7.27)$$

Вычислим термодинамическое критическое поле  $H_c$  — поле, при котором однородные сверхпроводящая и нормальная фазы находятся в термодинамическом равновесии.

Будем считать, что энергия основного состояния  $E(0)$  определяется энергией взаимодействия частиц. Пренебрежение кинетической энергией сверхпроводящей фазы, которая представляет собой однородный конденсат, означает пренебрежение надконденсатной частью, дающей вклад малый по параметру (7.14). Нормальная фаза представляет собой однородное состояние, в котором частицы находятся на нижнем уровне Ландау, вырожденном по положению центров орбит частиц. Учет в этом состоянии только энергии взаимодействия означает пренебрежение восприимчивостью.

Таким образом, для сверхпроводящей (s) фазы получим

$$E_s(0) \approx n^2 v_0 V/2. \quad (7.28)$$

Для нормального (N) состояния

$$E_N(0) \approx v_0 \sum_{i,k} n_i n_k \int d^3r |\varphi_i(r)|^2 |\varphi_k(r)|^2, \quad (7.29)$$

где  $n_i$  — плотность частиц в состоянии  $i$ . В силу однородности

$$\sum_i n_i |\varphi_i(r)|^2 = n, \quad (7.30)$$

и мы получим

$$E_N(0) \approx n^2 v_0 V. \quad (7.31)$$

Удвоение энергии по сравнению со сверхпроводящим состоянием связано с дополнительным обменным взаимодействием частиц, находящихся на нижнем уровне. В результате

$$H_c(0)^2/8\pi = F_N(0) - F_s(0) \approx n^2 v_0 V/2, \quad (7.32)$$

и критическое поле равно

$$H_c(0) \approx (4\pi v_0)^{1/2} n. \quad (7.33)$$

Ранее Шафрот [77] уже вычислил термодинамическое критическое поле заряженного бозе-газа. Он рассматривал идеальный заряженный бозе-газ как модель сверхпроводника и для термодинамического критического поля получил результат  $H_0 = 4\pi n \mu_0$ , где  $\mu_0 = e/2m^{**}$ . Сравнивая результат (7.33) с результатом Шафрота:

$$H_c/H_0 \approx \kappa, \quad (7.34)$$

мы видим, что при выполнении условия (7.25) термодинамическое поле определяется исключительно взаимодействием, а вклад вследствие диамагнетизма заряженного бозе-газа пренебрежимо мал.

**7.2. Верхнее критическое поле. "Грязный" предел.** Как известно [77], идеальный заряженный бозе-газ в однородном магнитном поле не конденсируется. Здесь мы покажем, что взаимодействие между частицами приводит к конечному значению критического магнитного поля конденсации, и определим критическую кривую  $H_{c2}(T)$  [11].

Сначала мы вычислим верхнее критическое поле  $H_{c2}$  заряженного бозе-газа, принимая во внимание рассеяние на примесях. Мы покажем, что длина когерентности  $\xi$  значительно отличается как от расстояния между частицами, так и от межатомного расстояния.

Как обычно, мы определяем  $H_{c2}$  как поле, в котором появляется первое ненулевое решение уравнения (7.23) для  $\psi_0$ . Используя аппроксимацию (7.23) в низшем порядке по  $\psi_0$ , получим

$$\tilde{\mu}\psi_0(\mathbf{r}) = \left\{ -\frac{[\nabla - 2ie\mathbf{A}(\mathbf{r})]^2}{2m^{**}} + U_{\text{прим}}(\mathbf{r}) \right\} \psi_0(\mathbf{r}), \quad (7.35)$$

где  $\tilde{\mu} = \mu - \bar{v}n$ . При выводе уравнения (7.35) мы ограничились рассмотрением короткодействующего взаимодействия между частицами

$$\bar{v}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = v_0\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \quad (7.36)$$

и использовали приближение эффективной массы.

Рассмотрим случайный потенциал примесей  $U_{\text{прим}}(\mathbf{r})$ , описывающий рассеяние бозонов. Приближение эффективной массы ( $\epsilon(\mathbf{k}) = -t + (k^2/2m^{**})$ ) остается справедливым, если  $H_{c2}$  меньше, чем внутриатомные поля. Поэтому нужно рассматривать только низколежащие состояния в зоне ( $\epsilon \ll \omega^*$ ):

$$\omega^* = 2eH_{c2}/m^{**} \ll t. \quad (7.37)$$

Химический потенциал  $\tilde{\mu}$  в низшем порядке по  $\psi_0$  определяется уравнением

$$\int d\epsilon \frac{N(\epsilon, H_{c2})}{\exp[(\epsilon - \tilde{\mu})/T] - 1} = n, \quad (7.38)$$

где  $N(\epsilon, H_{c2})$  — зависящая от поля одночастичная плотность состояний. Однако более удобным оказывается выразить  $\tilde{\mu}$  непосредственно из (7.35) и подставить в (7.38). Таким способом мы получим при  $H = H_{c2}$

$$\tilde{\mu} = \epsilon_0(H_{c2}), \quad (7.39)$$

где  $\epsilon_0(H_{c2})$  — наименьшее собственное значение уравнения Шредингера (7.35).

Рассмотрим вначале случай идеального заряженного бозе-газа без рассеяния,  $U_{\text{прим}} \equiv 0$ . Тогда

$$N(\varepsilon, H) = \frac{\sqrt{2}}{4\pi^2} \omega^* (m^{**})^{3/2} \sum_{N=0}^{\infty} \left[ \varepsilon - \omega^* \left( N + \frac{1}{2} \right) \right]^{-1/2}, \quad (7.40)$$

$$\tilde{\mu} = \omega^*/2. \quad (7.41)$$

Подставляя выражения (7.40) и (7.41) в уравнение (7.38), получим

$$\omega^* = \left[ \frac{\sqrt{2}(m^{**})^{3/2}T}{4\pi^2 n} \int_0^{\infty} d\varepsilon \varepsilon^{-3/2} \right]^{-1} = 0, \quad (7.42)$$

так что верхнее критическое поле идеального заряженного бозе-газа

$$H_{c2} = 0. \quad (7.43)$$

Этот результат был уже давно получен Шафротом, который впервые показал, что заряженный идеальный бозе-газ не конденсируется в однородном магнитном поле по аналогии с одномерным нейтральным бозе-газом.

Чтобы получить ненулевое значение  $H_{c2}$ , необходимо учесть рассеяние бозонов, обусловленное как взаимодействием частиц между собой, так и взаимодействием частиц с примесями. Оба взаимодействия разрушают одномерный характер низкоэнергетических возбуждений в магнитном поле и сглаживают одномерные сингулярности идеальной плотности состояний (7.40). Для достаточно "грязных" и разреженных бозе-систем можно пренебречь рассеянием частиц друг на друге по сравнению с рассеянием на примесях. Более того, если средняя длина свободного пробега  $l$  достаточно велика

$$l \gg n^{-1/3}, \quad (7.44)$$

как это обычно бывает в сверхпроводниках типа БКШ, для нахождения  $N(\varepsilon, H)$  можно воспользоваться аналитическим лестничным приближением, которое было предложено для полупроводников в магнитном поле [78, 79]. При низких энергиях оно дает [79]

$$N(\tilde{\varepsilon}, H) = \frac{\sqrt{6}\omega^*(m^{**})^{3/2}}{8\pi^2\Gamma_0^{3/2}} \times \left\{ \left[ \frac{\tilde{\varepsilon}^3}{27} + \frac{\Gamma_0^3}{2} + \left( \frac{\Gamma_0^6}{4} + \frac{\tilde{\varepsilon}^3\Gamma_0^3}{27} \right)^{1/2} \right]^{1/3} - \left[ \frac{\tilde{\varepsilon}^3}{27} + \frac{\Gamma_0^3}{2} - \left( \frac{\Gamma_0^6}{4} + \frac{\tilde{\varepsilon}^3\Gamma_0^3}{27} \right)^{1/2} \right]^{1/3} \right\}, \quad (7.45)$$

где

$$\tilde{\varepsilon} = \varepsilon - (\omega^*/2), \quad \Gamma_0 = (8\pi n_{\text{прим}} f^2 eH)^{2/3} / 2m^{**}, \quad (7.46)$$

$n_{\text{прим}}$  — концентрация примесей,  $f$  — амплитуда рассеяния и

$$\mu = \varepsilon_0 = [\omega^* - (3\Gamma_0/\sqrt{2})]/2. \quad (7.47)$$

Рассмотрим достаточно широкий температурный интервал  $\omega^* \ll T \leq T_c$ . В этом случае существенный вклад в интервал (7.38) дают две области. Первая отвечает низким энергиям  $\varepsilon \leq \omega^*$ , и в ней необходимо пользоваться выражением (7.45), в то время как вторая отвечает высоким энергиям  $\omega^* < \varepsilon \leq T$ , при которых применимо классическое выражение для плотности состояний:

$$N_{\text{кл}}(\varepsilon) = (\varepsilon/2)^{1/2} (m^{**})^{3/2} / \pi^2. \quad (7.48)$$

Разделив область интегрирования в (7.38) на низкоэнергетическую часть с плотностью состояний (7.45) и высокоэнергетическую часть с плотностью состояний (7.48), окончательно получим

$$H_{c2} = \Phi_0 / 2\pi \xi^2(T), \quad (7.49)$$

где

$$\xi(T) = K \left( \frac{l}{n} \right)^{1/4} \left\{ \frac{T_c}{T} \left[ 1 - \left( \frac{T}{T_c} \right)^{3/2} \right] \right\}^{-3/4} \quad (7.50)$$

есть длина когерентности,

$$K^{4/3} = \frac{3,31\sqrt{3}}{2^{8/3}\pi^2} \int_0^\infty \frac{dx}{x} \left[ [x^3 + 2 + 2(1 + x^3)^{1/2}]^{1/3} - [x^2 + 2 - 2(1 + x^3)^{1/2}]^{1/3} \right]^{1/2}, \quad (7.51)$$

$$K \approx 0,8, \quad l^{-1} = 4\pi n_{\text{прим}} f^2, \quad T_c = 3,31 n^{2/3} / m^{**}.$$

Из уравнения (7.50) следует, что величина  $\xi(T)$  оказывается много больше, чем межатомное расстояние и ее температурная зависимость отличается от ожидаемой в теории БКШ. В частности,  $H_{c2}(T)$  для заряженного бозе-газа имеет положительную вторую производную

$$d^2 H_{c2} / dT^2 > 0 \quad (7.52)$$

и нелинейное поведение вблизи  $T_c$  (см. ниже рис. 14). Интересно отметить, что межатомное расстояние ( $\approx n^{-1/3}$ ) для заряженного бозе-газа является прямым аналогом длины когерентности  $\xi_0$  в теории БКШ:

$$\xi_0 = v_c / T_c \approx n^{-1/3}, \quad (7.53)$$

если вместо фермиевской скорости взять  $v_c = 2(T_c / m^{**})^{1/2}$ . В рассматриваемом случае слабого рассеяния физическая длина когерентности  $\xi$ , даваемая выражением (7.50), оказывается больше, чем  $\xi_0$  из уравнения (7.53):

$$\xi \approx (\xi_0^3 l)^{1/4} \gg \xi_0. \quad (7.54)$$

В работе [8] был рассмотрен эффект Мейсснера для биполярных сверхпроводников и вычислена глубина проникновения

$$\lambda \hat{H} = (m^{**}/16\pi n e^2)^{1/2}, \quad (7.55)$$

которая значительно (на фактор  $(m^{**}/m)^{1/2}$ ) превышает лондоновскую глубину проникновения  $\lambda_L$ .

Теперь мы можем оценить параметр Гинзбурга—Ландау  $\kappa$  для заряженного бозе-газа в "грязном" пределе:

$$\kappa \approx \frac{1}{4\sqrt{\pi}} \frac{1}{(n^{1/3} l)^{1/4}} \left( \frac{m^{**}}{e^2 n^{1/3}} \right)^{1/2}, \quad (7.56)$$

который оказывается много больше единицы при всех реалистичных значениях  $n$  и  $l$ .

Таким образом, мы приходим к выводу, что заряженный бозе-газ является сверхпроводником второго рода. При  $T \rightarrow 0$  уравнение (7.49) формально дает  $H_{c2} = \infty$ . Однако для очень низких температур,  $T\tau \leq 1$  ( $\tau$  обозначает время рассеяния) необходимо учитывать локализацию бозонов в случайном потенциале, что приводит к конечным значениям  $H_{c2}$ . Лестничное приближение, приводящее к выражению (7.45), в этой области не работает.

**7.3. Верхнее критическое поле. "Чистый" предел.** Будем теперь рассматривать взаимодействие частиц друг с другом с помощью температурных гриновских функций.

Возьмем в качестве невозмущенных волновых функций решение Ландау уравнения Шрёдингера в однородном магнитном поле

$$\varphi(r) = \varphi_\nu(r), \quad \nu = (k, p_x, p_y) \quad (k = 0, 1, \dots), \quad (7.57)$$

$$\epsilon_\nu^0 = \frac{p_z^2}{2m^{**}} + \omega \left( k + \frac{1}{2} \right), \quad \omega = \frac{2eH}{m^{**}}.$$

Невозмущенная взаимодействием температурная функция Грина в магнитном поле равна

$$G_\nu^0(\omega_j) \doteq [i\omega_j - (\epsilon_\nu^0 - \mu)]^{-1}, \quad (7.58)$$

где  $\omega_j = 2\pi jT$ ,  $j = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$ . Полное число частиц в системе определяется как

$$N = T \lim_{\tau \rightarrow 0-} \sum_\nu \sum_{\omega_j} G_\nu(\omega_j) \exp(-i\omega_j \tau). \quad (7.59)$$

Если подставить в (7.59) функцию Грина (7.58), то видно, что из-за расходимости интеграла по  $p_z$  бозе-конденсация отсутствует при любых температурах. Это связано с квазиодномерностью движения в магнитном поле. Запишем уравнение Дайсона

$$\hat{G}^{-1} = \hat{G}_0^{-1} - \hat{\Sigma}. \quad (7.60)$$

Для расчета собственно энергетической части ограничимся петельным приближением (рис. 13). Отброшенные диаграммы будут малы по параметру  $\Sigma/\omega$ , который мал вследствие слабости взаимодействия. В представлении волновых функций (7.57) уравнение (7.60) можно переписать в виде

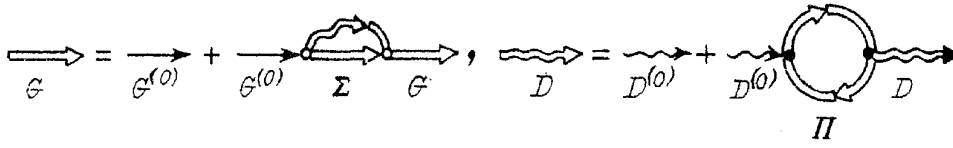


Рис. 13. Диаграммы петельного приближения для функции Грина взаимодействующего заряженного бозе-газа

$$G_{vv'}^{-1} = (G_v^0)^{-1} \delta_{vv'} - \Sigma_{vv'}. \quad (7.61)$$

Малость взаимодействия (7.14) позволяет ограничиться диагональным приближением. Удобно записать уравнение Дайсона (7.60) в координатном представлении

$$G(x, x') = G^0(x, x') + \int dz dz' G^0(x, z) D(z - z') G(z, z') G(z', x'), \quad (7.62)$$

где  $x = (x, \tau)$ ,  $\tau$  — "мнимое время",

$$G(x, x') = T \sum_{v, \omega_j} G_v(\omega_j) \psi_v^*(x) \psi_v(x') \exp[i\omega_j(\tau - \tau')], \quad (7.63)$$

$$D(z - z') = T \sum_{q, \omega_j} D(q, \omega_j) \exp[i\omega_j(\tau - \tau')] \exp[iq(z - z')], \quad (7.64)$$

$$D(q, \omega_j) = \frac{v_0}{1 + v_0 \Pi(q, \omega_j)}. \quad (7.65)$$

Если подставить соотношения (7.63) и (7.64) в (7.62), получим уравнение для собственно энергетической части:

$$\Sigma_v(\omega_j) = T \sum_{v', k} \sum_{\omega_j} D(k, \omega_j) G_{v'}(\omega_j - \omega_j') |I_{vv'}'|^2, \quad (7.66)$$

где  $I_{vv'}' = \langle v | \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}) | v' \rangle$ . Достаточно рассмотреть перенормировку взаимодействием спектра нижнего уровня Ландау, который дает сингулярный вклад в (7.59) при  $\omega_j = 0$ . Точка бозе-конденсации определяется условием

$$\mu = \Sigma_0(0) + (\omega/2), \quad (7.67)$$

где  $\Sigma_0(0)$  — значение  $\Sigma_v$  при  $k = p_z = 0$ .

Статическая компонента собственно энергетической части  $\Sigma_0$  зависит от перенормированного взаимодействия  $D(k, 0)$ , которое определяется поляризационным оператором

$$\Pi(k) = T \sum_{v, v'} \sum_{\omega, \omega'} G_v(\omega_j) G_{v'}(-\omega_j') |I_{vv'}'(k)|^2. \quad (7.68)$$

Будем искать энергию нижнего уровня в виде

$$\varepsilon(p_z) = \varepsilon_0(p_z) - \mu = (p_z^2/2m^{**}) + J|p_z|^\sigma \quad (7.69)$$

и ограничимся областью температур  $T \gg \omega$ . Вместо размерных  $p_z$  и  $\varepsilon$  введем соответственно безразмерные импульс и энергию

$$p_z = (2m^{**}J)^{1/(2-\sigma)} p, \quad (7.70)$$

$$\varepsilon(p_z) = [(2m^{**})^\sigma J^2]^{1/(2-\sigma)} \varepsilon(p).$$

Уравнение (7.66), определяющее  $\varepsilon(p)$  в низшем порядке по  $\eta$ , сводится к одному сингулярному нелинейному интегральному уравнению:

$$\begin{aligned} \varepsilon(p) = p^2 + \frac{v_0(m^{**}\omega)^2 T^2}{16\pi^4 J^{6/(2-\sigma)}} (2m^{**})^{(2-4\sigma)/(2-\sigma)} \times \\ \times \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dk}{\varepsilon(k)} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dq}{\varepsilon(q)} \left( \frac{1}{\varepsilon(q+k+p)} - \frac{1}{\varepsilon(q+k)} \right). \end{aligned} \quad (7.71)$$

Подставляя  $\varepsilon(p_z)$  в виде (7.69) и пренебрегая членом  $p_z^2$ , найдем  $\sigma = 1/2$  и

$$J^4 = (v_0/4\pi^3)(m^{**}\omega)^2 T^2. \quad (7.72)$$

Суммирование в (7.59) по всем уровням, кроме нижнего, можно выполнить без учета квантования вследствие того, что  $T \gg \omega$ . Для нижнего уровня следует использовать спектр (7.69). В результате для верхнего критического поля  $H_{c2}$  получим

$$n(1 - t^{3/2}) = \frac{m^{**}\omega}{2\pi^2} T \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dp_z}{\varepsilon(p_z)}, \quad \omega = \frac{2eH_{c2}}{m^{**}}. \quad (7.73)$$

Вычисление интеграла дает

$$H_{c2}(T) = 0,18\psi_0 m^{**} T_c \eta^{1/2} (1 - t^{3/2})^{3/2} / t, \quad (7.74)$$

где  $t = T/T_c$

Выражение (7.74) отличается от  $H_{c2}$  обычных сверхпроводников знаком второй производной (она положительна) и нелинейным ростом вблизи  $T_c$  (рис. 14).

Выражение для  $J$  получается прямой подстановкой (7.74) в (7.72):

$$J = 1,09 [\eta^3 (1 - t^{3/2})^3 T_c^3 / m^{**}]^{1/4}. \quad (7.75)$$

Отсюда видно, что область применения формулы (7.74) ( $\Sigma \ll \omega$ ) ограничена по температуре сверху:  $(1 - t)/\eta \gg 0,03$ . При  $t \rightarrow 0$  выражение (7.74) формально расходится. Следует, однако, заметить, что при  $t \rightarrow 0$  использованное при получении (7.71) разложение по степеням  $\eta$  ошибочно ввиду возможной локализации бозонов в самосогласованном потенциале взаимодействия, аналогичной локализации в хаотическом потенциале примесей.

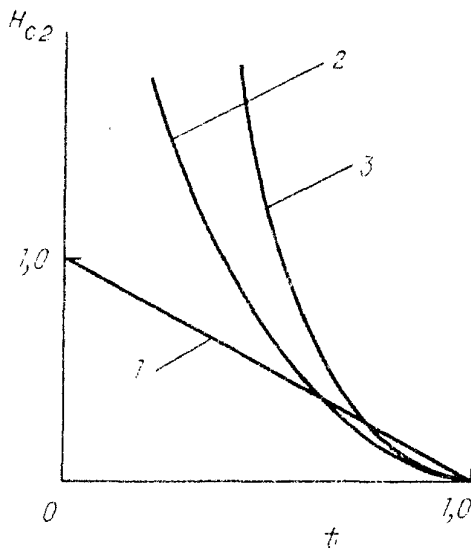


Рис. 14. Температурная зависимость верхнего критического магнитного поля для обычного сверхпроводника БКШ (1), короткодействующих бозонов (2), а также бозонов, взаимодействующих с примесями (3)

## 8. Переход от сверхпроводимости БКШ-типа к поляронной сверхпроводимости и биполяронной сверхпроводимости

Как было впервые отмечено в работах [9, 12, 15], резкое сужение электронной зоны приводит к существенному увеличению  $T_c$  вследствие возрастания плотности состояний. Переход от стандартной сверхпроводимости БКШ к поляронной сверхпроводимости (ПС) с увеличением  $\lambda$  может быть непрерывным или разрывным в зависимости от величины  $g^2$  и типа электрон-фононного взаимодействия.

Если электрон-фононное взаимодействие приводит к непрерывному переходу полярона из состояния с большим радиусом в состояние с малым радиусом, то можно ожидать, что переход от сверхпроводимости БКШ широкозонных электронов к биполяронной сверхпроводимости (БС) тоже непрерывен (рис. 15). Максимальное значение  $T_c^*$  температуры перехода достигается в области ПС при  $\lambda \approx 1$ . Для оценки  $T_c^*$  можно воспользоваться выражением (3.17), имея в виду, что масса двухузельного малого биполярона может быть того же порядка величины, что и масса малого полярона. Эта оценка справедлива для "крабоподобного" туннелирования двухузельного (гайтлер-лондонского) биполярона (рис. 16).

Можно показать, что в этом случае выражение для предела слабой связи (3.17) хорошо работает при любых  $\lambda$ .

Для наполовину заполненной зоны,  $\mu = 0$ ,  $n_e = 1$ ,

$$T_c \approx 1,14(W/2)\exp(-W/2v_0). \quad (8.1)$$

Для оценки  $T_c^*$  возьмем  $v_0 = g^2\omega$ , считая кулоновское отталкивание слабым. Тогда  $T_c^*$  достигается при величине неперенормированной зоны

$$D^* = 2g^2\omega \exp g^2 \quad (8.2)$$

и оказывается равной



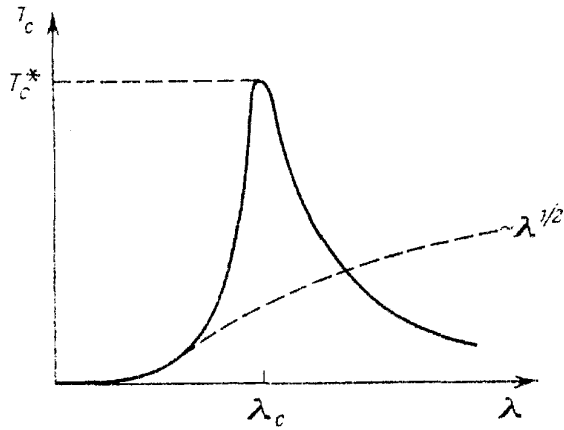


Рис. 15. Непрерывное изменение критической температуры как функции  $\lambda$  (промежуточные значения  $g^2$ ). Штриховая кривая отвечает теории Элиашберга

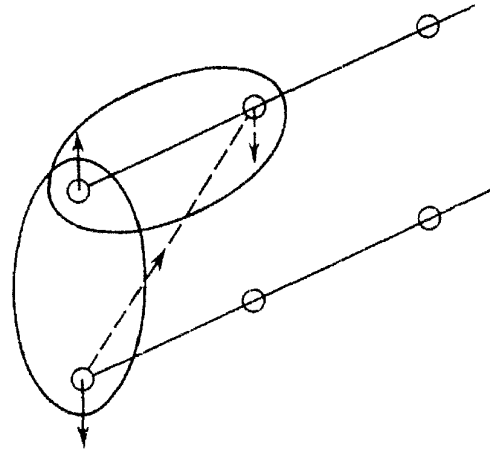


Рис. 16. "Крабоподобное" движение двухузельного биполарона

$$T_c^* = 1,14g^2\omega/e. \quad (8.3)$$

Величина  $D^*$  (или  $g^2$ ) ограничена условием существования малого полярона (2.10), так что в выражении (8.3)

$$g^2 \leq 0,5 \ln(2z). \quad (8.4)$$

Подставляя (8.4) в (8.3), получим

$$T_c^* \leq 1,14(\omega/2e)\ln(2z), \quad (8.5)$$

что в случае простой кубической решетки ( $z = 6$ ) переходит в неравенство вида

$$T_c^* \leq 0,5\omega. \quad (8.6)$$

Учитывая, что  $\omega$  может быть больше, чем частота оптических фононов (см. раздел 2), можно допустить возможность  $T_c^* \approx 500\text{K}$ .

Рассмотрим теперь ситуацию, когда переход полярона из состояния с большим радиусом в состояние с малым радиусом носит неаналитический характер (рис. 17). Здесь имеется две возможности. Если константа взаимодействия не очень велика,  $g^2 \approx 1$ , т.е. адиабатический параметр  $\omega/D$  не очень мал, поляронная зона будет сравнительно широкой вблизи перехода при  $\lambda \geq \lambda_c$ . В этом случае сразу за переходом возможна ПС со скачком  $T_c$  (см. рис. 17, кривая 1) при условии, что энергия связи меньше ширины поляронной зоны:

$$\Delta_c \leq W_c. \quad (8.7)$$

При увеличении  $\lambda > \lambda_c$  происходит плавный переход от поляронной к биполяронной сверхпроводимости.

С другой стороны, если адиабатический параметр мал и  $g^2 \gg 1$ , или энергия связи сразу за переходом велика:

$$\Delta_c \gg W_c, \quad (8.8)$$

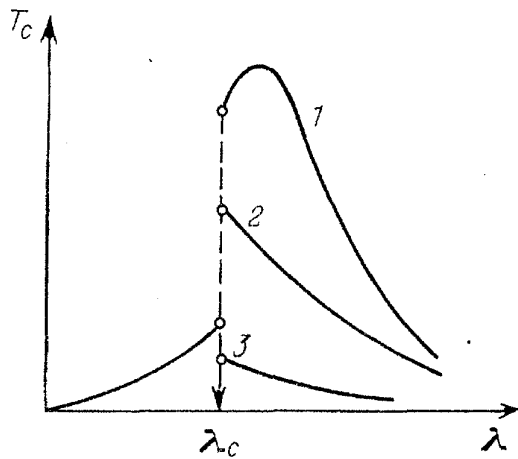


Рис. 17. Переход от сверхпроводимости БКШ-типа к биполяронной сверхпроводимости при больших значениях  $g^2$

происходит скачкообразный переход от сверхпроводимости БКШ непосредственно к БС с более высоким или низким значением  $T_c$  в зависимости от величины константы  $g^2$  и электронной концентрации (см. рис. 17, 2, 3). В этом случае ПС отсутствует.

Насу [80] была предпринята попытка компьютерного вычисления зависимости  $T_c(\lambda)$  путем применения комбинации вариационного метода и приближения среднего поля к гамильтониану (1.1). Вариационный параметр  $\rho$  был введен в каноническое преобразование Ланг—Фирсова в следующем виде (ср. с (1.20)):

$$S_1 = \rho \sum_{i,q} \frac{n_i}{\omega(q)} (U(q) e^{-i\mathbf{q}\mathbf{m}} d_q - \text{э.с.}). \quad (8.9)$$

С физической точки зрения параметр  $\rho$  определяет "толщину" фононного облака, окружающего полярон. Преобразованный гамильтониан усредняется с фононной матрицей плотности, как в разделе 1. Численные результаты находятся в качественном согласии с рис. 15 при промежуточных значениях  $D/\omega \approx 2$  и с рис. 17 при  $D/\omega \approx 10$ . Следует, однако, заметить, что при  $\rho < 1$  в трансформированном гамильтониане остается существенная часть электрон-фононного взаимодействия:

$$\tilde{H}_{e-ph} = (1 - \rho) \sum_{i,q} c_i^\dagger c_i (U(q) e^{-i\mathbf{q}\mathbf{m}} d_q + \text{э.с.}), \quad (8.10)$$

которая в результате усреднения по фононным переменным оказывается неучтенной.

## 9. Поляронная теория сверхпроводимости и физические свойства высокотемпературных металлооксидов

При условии, что  $\lambda \geq 1$ , потенциальная энергия электрона, связанная с локальной деформацией решетки, по порядку величины равна или превышает затравочную ширину зоны  $D$ . Следовательно, начиная приблизительно с этой величины эффективной константы связи, обычное туннелирование носителя по решетке становится невозможным, и происходит экспоненциальная пере-

нормировка массы, приводящая, как было показано в предыдущих разделах, к сверхпроводимости малых поляронов или биполяронов с высокими значениями  $T_c$ .

Поляронные сверхпроводники характеризуются сильным электрон-фононным взаимодействием  $\lambda \geq 1$ , высокой эффективной массой носителей и очень узкой энергетической зоной. В случае биполяронного сверхпроводника к этому необходимо добавить наличие в нормальной фазе (выше  $T_c$ ) электронных возбуждений бозе-типа с двойным зарядом.

Ниже мы покажем, что имеется ряд экспериментальных указаний на эти свойства в высокотемпературных металлооксидах.

**9.1. Существенная роль электрон-фононного взаимодействия.** К настоящему времени уже получено достаточно опытных данных, свидетельствующих о сильном электрон-фононном взаимодействии в новых сверхпроводниках. Среди них нужно отметить обнаружение смягчения определенных фононных мод в точке перехода [81 — 83], которое проанализировано в работе [84], а также наблюдение методами нейтронной спектроскопии [85] важных различий в фононных спектрах сверхпроводящих и несверхпроводящих образцов  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  и  $\text{YBa}_2(\text{CuZn})\text{O}_{7-x}$  с различным кислородным содержанием. Сюда же следует отнести и обсуждаемое ниже прямое наблюдение образования поляронов в опытах по фотогенерации носителей в несверхпроводящих образцах с измерением спектров инфракрасного поглощения.

Таблица I

Соединение	$T_c$ , К	Изотопический сдвиг, К	Сдвиг БКШ, К <sup>*)</sup>	$\text{O}^{18}$ , %	$\alpha = -\frac{\partial \ln T_c}{\partial \ln M}$
$\text{BaPb}_{0.75}\text{Bi}_{0.25}\text{O}_3$	11	0,6	0,63	60	0,8!
$\text{La}_{1.85}\text{Ca}_{0.15}\text{CuO}_4$	20,6	1,6	1,14	75	$\approx 1$ !
$\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$	37,0	1,0	2,10	75	0,31
$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$	91,1	0,9	5,21	67	$\leq 0,1$
*) Сдвиг $T_c$ , предсказываемый в теории БКШ при $\alpha = 0,5$ и 100%-ном замещении $\text{O}^{18}$					

Сейчас уже ясно, что во всех открытых высокотемпературных металлооксидах имеет место изотопический эффект по кислороду. Известны соединения (табл. I), в которых его величина даже превышает предсказание БКШ ( $\alpha = 0,5$ ) [86].

В недавней работе [87] для керамики  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  была исследована зависимость  $\alpha$  от степени допирования, которая характеризуется максимумом  $\alpha \approx 0,7$  при  $x = 0,12$ . Одно из возможных объяснений авторы связывают с сильным взаимодействием носителей с мягкой оптической модой, которое и отвечает за сверхпроводимость. Значительный изотоп-эффект ( $\alpha \approx 0,35$ ) обнаружен также и в системе  $\text{Ba-K-B-O}$  [88], слишком большой, по мнению авторов работы, чтобы считать его всего лишь "паразитным эффектом", не имеющим прямого отношения к сверхпроводимости.

Что касается оксидов со структурой "1-2-3", то здесь ситуация не до конца выяснена. В некоторых экспериментах с керамикой  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  [89] образцы с высокой степенью замещения ( $\approx 90\%$ ) кислорода  $\text{O}^{16} \rightarrow \text{O}^{18}$  также де-

монстрировали изотопическое смещение  $\delta T_c \approx 1,5$  К, сравнимое с теорией БКШ.

Малые значения  $\alpha$  в экспериментах по замещению  $O^{16}$  на  $O^{18}$  могут быть связаны с тем, что  $O^{16}$  не покидает тех кристаллографических позиций, изотопическое состояние которых влияет на  $T_c$ . Эти выводы нашли подтверждение в первых опытах с образцами YBCO, синтезированными из исходных оксидов, изначально не содержащих изотоп кислорода  $O^{16}$  [90]:

$$\alpha \approx 2,5. \quad (9.1)$$

Этот результат, почти на два порядка превышающий результаты первоначальных опытов по частичному замещению, соответствует уменьшению  $T_c$  от 92 К в образцах с кислородом  $O^{16}$  до 59 и 77 К в образцах, которые были синтезированы одинаковым образом из изотопов  $O^{14}$  и  $O^{17}$ , соответственно. Гигантский изотопический эффект (9.1) в пять раз превышает предельное значение теории БКШ для слабого и сильного электрон-фононного взаимодействия.

Для объяснения изотоп-эффекта на основе поляронной теории, согласно которой достаточно сильное ( $\lambda \geq 1$ ) электрон-фононное взаимодействие ведет к образованию тяжелых малых биполяронов с эффективной массой  $m^{**}$ , которые конденсируются в заряженную сверхтекучую бозе-жидкость, запишем выражение для критической температуры в виде

$$T_c = f(n)/m^{**}, \quad (9.2)$$

где  $f(n)$  — функция концентрации бозонов  $n$  (в расчете на единицу объема), которая не зависит от массы изотопа. При низких концентрациях

$$f(n) \approx 3,31 n^{2/3}. \quad (9.3)$$

Согласно работе Александрова и Кабанова [10], в простом случае взаимодействия с бесдисперсионной колебательной модой частоты  $\omega$  выражение для массы биполарона может быть представлено в форме

$$m/m^{**} = [2J \exp(-4g^2)/\Delta] M[1, 1 + (\Delta/\omega) \cdot 2g^2]; \quad (9.4)$$

здесь  $\Delta$  — биполяронная энергия связи, которая не зависит от массы изотопа  $M$ , а функция  $M(\alpha, \beta, z)$  — вырожденная гипергеометрическая функция, разложение в ряд которой приводит к выражениям для биполяронной массы, полученным ранее в разделе 5. Предполагая, что  $\omega \propto M^{-1/2}$  и  $g^2 \propto M^{1/2}$ , из (9.2), (9.4) находим

$$\alpha = g^2 F(\Delta/\omega, 2g^2); \quad (9.5)$$

здесь

$$F(x, y) = 1 + \left( M(1, 1 + x, y) - \frac{x}{y} \frac{\partial M(1, 1 + x, y)}{\partial x} \right) M^{-1}(1, 2 + x, y) \quad (9.6)$$

изменяется от  $F(0, y) = 1$  до  $F(\infty, y) = 2$ .

Как видно из выражения (9.5), биполяронная теория дает возможность объяснить изотоп-эффект с  $\alpha > 0,5$ , если  $g^2 \geq 1$ . Из соотношения (9.5) также следует, что  $\alpha$  монотонно возрастает с  $g^2$  или  $\lambda$ . В то же время  $T_c$  уменьшается

с 1. Таким образом, биполярная теория предсказывает более сильный изотоп-эффект для сверхпроводников с меньшими значениями  $T_c$ , что и выполняется в металлооксидах (см. табл. I). Вблизи максимума зависимости  $T_c(\lambda)$  изотоп-эффект стремится к нулю.

Одним из наиболее интересных проявлений сильного электрон-фононного взаимодействия является обсуждавшееся в разделе 4 смешивание фононов с поляронными плазмонами с образованием колебательных возбуждений нового типа ("плазфонов"). В то же время в эксперименте по рассеянию нейтронов [91] была обнаружена "лишняя" колебательная мода высокой частоты (экстра-мода), свидетельствовавшая, по мнению авторов работы, о сильном взаимодействии носителей с решеткой. Интерпретируя эту колебательную моду вместе с другой высоколежащей колебательной модой как плазфонные ветви возбуждений с наблюдаемыми частотами [91]

$$\Omega_1/2\pi = 22 \text{ ТГц}, \quad \Omega_2/2\pi = 14 \text{ ТГц} \quad (9.7)$$

и относительным весом вкладом  $P_1/P_2 \approx 1$ , с помощью выражений (4.70) и (4.73) нетрудно определить величину плазменной частоты:

$$\omega_p/2\pi \approx \tilde{\omega}/2\pi \approx 18 \text{ ТГц}. \quad (9.8)$$

Положив для оценки исходную частоту фононов равной перенормированной  $\omega \approx \tilde{\omega}$ , находим величину эффективной константы  $\beta \approx 0,1$ , которую нужно рассматривать в качестве нижней границы, так как, вообще говоря,  $\omega > \tilde{\omega}$ .

Экстрामода исчезает в пределе больших длин волн  $q \rightarrow 0$  [91]. Это выполняется для внутримолекулярных и акустических фононов и не выполняется в случае длинноволновых оптических фононов, для которых в этом пределе  $\beta = (\epsilon_0 \epsilon_d^{-1} - 1)$ . Она исчезает также и в пределе малых длин волн, что можно связать с короткодействующим притяжением поляронов  $u(\mathbf{q}) < 0$ , приводящим к исчезновению коротковолнового плазмона в соответствии с выражением (4.29).

Для сравнения с (9.8) приведем обычную оценку плазменной частоты по формуле (4.30). Подстановка в нее экспериментально полученных значений  $\epsilon = \epsilon_d = 50$  [92],  $m^* = 25m_e$  [93], а также  $n_e = 1$  (наполовину заполненная зона) дает для  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  величину  $\omega_p \approx 100 \text{ ТГц}$ , которая находится в удивительном согласии с оценкой (9.8) и может служить подтверждением плазфонной природы экстрамоды.

Завершая обсуждение этого подраздела, отметим, что точечноконтактные и туннельные спектры сверхпроводящих оксидов [94] содержат те же фононные максимумы, которые наблюдаются в нейтронной спектроскопии. Этот факт указывает на сильное неупругое рассеяние электронов фононами.

Следует также добавить, что практическое отсутствие зависимости от температуры в области выше  $T_c$  коэффициента теплопроводности вместе с резким его ростом в области ниже  $T_c$  тоже указывает на сильное взаимодействие носителей с решеткой в ВТСП [95].

**9.2. Тяжелые носители.** Чтобы получить  $T_c \approx 100 \text{ К}$  из соотношения (9.2) при концентрации дырок  $n_p = (0,5 - 1) \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$  (холловские

измерения для  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ ), необходимо принять

$$m^{**}/m \leq 40 - 100. \quad (9.9)$$

Для кислородной зоны в Cu—O-плоскостях с  $D = 1$  эВ и  $z = 4$  согласно уравнению (2.10) малые поляроны можно получить при  $\omega \approx 0,1$  эВ, если  $g^2 > 3$ . При такой величине  $g$

$$m^*/m \gtrsim 20, \quad (9.10)$$

где  $m$  — зонная масса электрона. Как отмечалось ранее, для межузельных биполяронов эффективная масса может быть того же порядка величины, что и  $m^*$ , благодаря процессам, когда только один из двух малых поляронов, образующих биполарон, туннелирует между двумя узлами. Поэтому эффективная биполаронная масса может быть существенно меньше, чем при одновременном переносе двух поляронов, описываемом уравнением (9.4). Кроме того, необходимо иметь в виду, что в кристаллах с большой постоянной решетки  $a$  зонная масса может быть меньше массы свободного электрона  $m_e$ , даже для достаточно узких зон с шириной  $D \approx 1$  эВ:

$$m = z/2Da^2. \quad (9.11)$$

Таким образом, массы малых поляронов и биполяронов порядка десятков  $m_e$  являются вполне вероятными и могут приводить к достаточно высоким значениям  $T_c$  ( $\geq 100$  К) даже при сравнительно малых концентрациях носителей таких, как  $\approx 10^{21} \text{ см}^{-3}$ . В этой связи следует подчеркнуть, что большое число измерений глубины проникновения магнитного поля как в керамических, так и в монокристаллических образцах  $\text{LaSr}(\text{Ba})\text{CuO}$  [96],  $\text{BaBiPbO}$  [97],  $\text{YBaCuO}$  [98, 99] при перпендикулярной к меднокислородным плоскостям ориентации поля указывает на огромную величину

$$\lambda_H \geq 2000 \text{ \AA}, \quad (9.12)$$

которая согласуется со значительным увеличением массы.

Оценки удельной электронной теплоемкости  $\gamma_N = C_e/T$  в нормальном состоянии ( $T \geq T_c$ ) путем вычитания фононного вклада из полной теплоемкости [100] дают очень большое значение

$$\gamma_N \geq 40 \text{ мДж/моль} \cdot \text{К}^2 \text{ для } \text{LaBa}(\text{Sr})\text{CuO}, \quad (9.13)$$

которое превышает значение  $\gamma_N$  для соединений А-15. Для  $\text{YBaCuO}$   $\gamma_N$  можно оценить с помощью известного соотношения теории БКШ для скачка теплоемкости  $\Delta C$  при  $T = T_c$ , который согласно [101] очень велик:

$$\Delta C \geq 5 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}. \quad (9.14)$$

Результат практически совпадает с (9.13). Принимая во внимание, что  $\gamma_N \approx m^*$  для свободных фермионов или используя значение  $\gamma_N$  для узкозонного решеточного бозе-газа [11], можно получить

$$m^*, m^{**} \geq 30m_e, \quad (9.15)$$

что тоже хорошо согласуется с гипотезой поляронного увеличения массы. В этой связи укажем также, что оценки, основанные на оптических измерениях [102] приводят к несколько меньшим значениям  $m^* \approx 10m_e$ .

**9.3. Узкая зона.** Скачок теплоемкости (9.14) в расчете на один носитель оказывается удивительно большим:

$$\Delta C/n_p \approx k_B, \quad (9.16)$$

тогда как согласно теории БКШ

$$\Delta C/n_p = 7k_B T_c / E_F. \quad (9.17)$$

Соотношения (9.16), (9.17) недвусмысленно указывают на неадиабатический характер движения носителей

$$E_F \leq 0,05 \text{ эВ} \leq \omega \quad (9.18)$$

и подтверждают тот факт, что все носители участвуют в образовании бозе-конденсата, как и предсказывается поляронной теорией сверхпроводимости.

Локализационные эффекты, практическое отсутствие зависимости термо-э.д.с.  $S$  от температуры, а также отличие в энергии активации для  $S$  и электросопротивления в полупроводниковой фазе  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  ( $\delta > 0,5$ ) являются типичными для узких зон и полярного транспорта.

Электронные фотоэмиссионные спектры вместе с измерениями эффекта Холла показывают, что в высокотемпературных оксидах на основе La, Y, Bi и Tl носителями заряда являются дырки, движущиеся в кислородной зоне. Таким образом, энергетическую структуру можно представить в виде рис. 18, согласно которому узкая поляронная "кислородная" зона располагается внутри кулоновской щели  $U$  между двумя "медными" хаббардовскими подзонами.

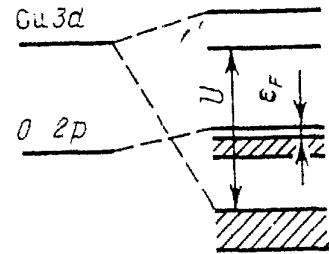


Рис. 18. Зонная структура металлооксидов

**9.4. Заряженные бозоны.** Однозначным доказательством биполярной природы ВТСП оксидов стало бы обнаружение заряженных частиц со спином ноль или единица в области  $T > T_c$ . Согласно работе [103] отсутствие зависимости термо-э.д.с. от величины магнитного поля вплоть до 30 Тл делает предпочтительными модели, в которых носители имеют бозе-статистику, образуя пары с полным спином, равным нулю.

В экспериментах по измерению туннельных спектров для переходов нормальный металл-высокотемпературный сверхпроводник [104 — 110] наблюдается асимметрия в проводимости. В работе [111] отмечалось, что для одного знака разности потенциалов проводимость линейно растет, тогда как для противоположного знака она, по-видимому, насыщается на определенном значении. Такое поведение было ранее предсказано в работе [112] как следствие различной статистики носителей по разные стороны туннельного барьера, а именно бозевских биполяронов, с одной стороны, и обычных электронов — с другой (см. также [113]).

Интерпретация данных по туннельной проводимости остается весьма противоречивой. Эксперименты [114] с переходом типа  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  (тонкая пленка) /барьер/  $\text{Pb(In)}$  с хорошей воспроизводимостью показали наличие щелевой структуры в проводимости, отражающей свойства спектра квазичастичных возбуждений в  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ . При этом было обнаружено две щели (рис. 19).

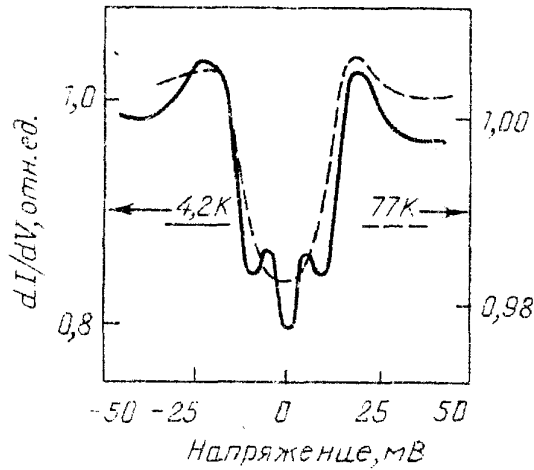


Рис. 19. Сравнение формы туннельных характеристик контакта нормальный металл—высокотемпературный сверхпроводник (Y—Ba—Cu—O) при  $T = 4,2$  К (левая шкала) и при  $T = 77$  К (правая шкала)

Меньшая из них имеет величину  $2\Delta/T_c \leq 1$  и исчезает при  $T < T_c$ . В то же время вторая щель (бóльшая по величине) исчезает при  $T = T_c$  главным образом путем ослабления, а не сдвига пика в область меньших значений напряжения, как предсказывается в теории БКШ. Можно было бы предположить, что эта температурно независимая щель отражает энергию связи биполярона  $\Delta$ , тогда как первая представляет собой щель в плотности состояний сверхтекучего бозе-газа, обусловленную дальнодействующим кулоновским взаимодействием между заряженными бозонами (плазменная щель). С другой стороны, если взаимодействие между бозонами является короткодействующим вследствие экранирования, с помощью соотношения (6.34) можно получить

$$N(\epsilon) \propto \epsilon^2 \quad (9.19)$$

для сверхтекучего состояния, что при низких энергиях много меньше, чем  $N(\epsilon) \propto \epsilon^{1/2}$  в нормальном состоянии.

В экспериментах по фотоэмиссии с высоким разрешением в соединениях типа Bi—Sr—Ca—Cu—O [115] вблизи химпотенциала был наблюден аномальный пик, проинтерпретированный как щель в спектре с величиной

$$\Delta \approx 8T_c \quad (T_c \approx 90 \text{ К}, k_B = 1), \quad (9.20)$$

по-видимому, не зависящая от температуры в области  $T \leq 100$  К. Аналогичные результаты с такой же величиной щели, возможно, существующей даже выше  $T_c$  и не зависящей от содержания кислорода, были получены в опытах по инфракрасному поглощению в соединениях Y—Ba—Cu—O [116 — 118], а также путем анализа спектров электронных потерь с высоким энергетическим разрешением [119]. Если, как предложено выше, отождествить эту аномальную щель с энергией связи биполярона, то последняя окажется равной

$$\Delta \approx 720 \text{ К}. \quad (9.21)$$

Полагая энергию связи биполярона совпадающей с величиной притяжения между поляронами  $|U_c| \approx \Delta \approx 720$  К (см. раздел 4), оценим характерную температуру  $T_b$  образования биполяронов (4.27) для наполовину заполненной зоны ( $n_e = 1$ ):

$$T_b \approx 360 \text{ К}. \quad (9.22)$$



Она попадает в интервал структурного фазового тетра-ортоперехода, который в таком подходе отвечает образованию межузельных биполяронов. При температурах выше  $T_b$  носители являются малыми поляронами с характерной активационной температурной зависимостью подвижности.

Некоторые изменения температурной зависимости  $\lambda_H(T)$ , включая низкотемпературную область [120], указывают на качественные отличия от предсказаний теории БКШ.

Для заряженных бозонов с короткодействующим взаимодействием температурная зависимость  $\lambda_H(T)$  может быть вычислена стандартным методом с помощью температурных функций Грина [121]. В первом порядке по газовому параметру  $\eta = ln^{1/3}$  ( $l$  — длина рассеяния частиц друг на друге) нетрудно получить

$$\left( \frac{\lambda_H(0)}{\lambda_H(T)} \right)^2 = 1 + \frac{1}{3nm^{**}} \int \frac{d^3p}{(2\pi)^3} p^2 \frac{\partial f_b}{\partial \epsilon}, \quad (9.23)$$

где  $f_b(\epsilon) = 1/\{\exp[\epsilon(p)/T] - 1\}$ . В том же приближении спектр квазичастиц  $\epsilon(p)$  определяется известным выражением:

$$\epsilon(p) = \left[ \frac{4\pi ln_0}{(m^{**})^2} p^2 + \left( \frac{p^2}{2m^{**}} \right)^2 \right]^{1/2}; \quad (9.24)$$

здесь  $n_0 = n(1 - t^{3/2})$  — плотность числа частиц в конденсате и  $t = T/T_c$ . Подстановка (9.24) в (9.23) дает

$$\left( \frac{\lambda_H(0)}{\lambda_H(T)} \right)^2 = 1 - \frac{1}{6} \frac{t^{3/2}}{\Gamma(3/2)\zeta(3/2)} \int_0^\infty \frac{x^{3/2} dx}{\text{sh}^2(\xi/2)}, \quad (9.25)$$

где  $\Gamma(x)$  — гамма-функция,  $\zeta(x)$  — дзета-функция Римана, а

$$\xi = [x(x + \delta)]^{1/2}, \quad \delta = 4[\zeta(3/2)]^{2/3} \eta (1 - t^{3/2})/t. \quad (9.26)$$

Несколько слов о том, как скажется на полученных результатах анизотропия кристалла. Вводя тензор обратных масс  $(1/m^{**})_{ik}$ , в котором массы частиц в плоскости  $(x, y)$  будем считать равными и обозначать через  $m_{\parallel}^{**}$ , а в направлении оси  $z$  — через  $m_{\perp}^{**}$ , мы получим для глубин проникновения  $\lambda_{H\parallel}, \lambda_{H\perp}$  результат, аналогичный (9.23), в котором вместо массы  $m^{**}$  нужно подставлять  $m_{\parallel}^{**}$  и  $m_{\perp}^{**}$  соответственно; здесь  $\lambda_{H\parallel}$  — глубина проникновения в плоскости  $(x, y)$ , а  $\lambda_{H\perp}$  — та же величина в направлении оси  $z$ . Температурная зависимость отношения  $\lambda_H(0)/\lambda_H(T)$  останется такой же, как в соотношении (9.25).

Для сравнения с экспериментом были использованы результаты работы [120], причем из приведенных в ней данных были выбраны полученные на образцах с наибольшим размером зерен и наибольшей диамагнитной экранировкой, как наиболее надежные. На рис. 20 представлено сравнение низкотемпературных данных с теоретической кривой ( $\eta = 0,02$ ), а на рис. 21 —

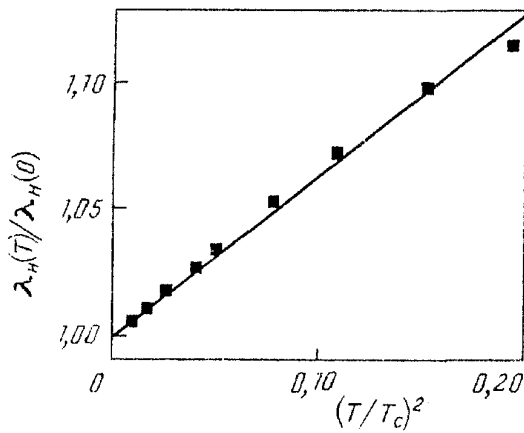


Рис. 20. Зависимость глубины проникновения магнитного поля от температуры вблизи нуля при  $\eta = 0,02$

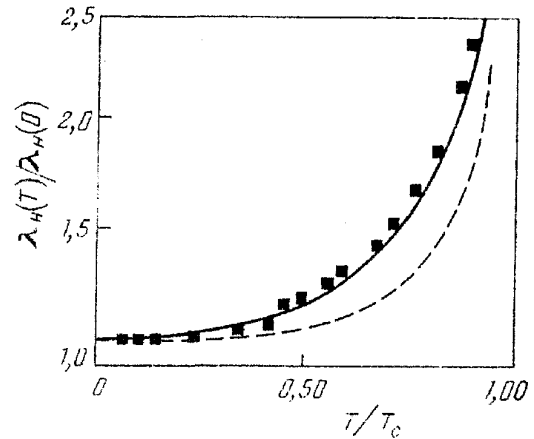


Рис. 21. Зависимость глубины проникновения магнитного поля по всем температурном интервале

сравнение приведено для всего интервала температур. Степенной характер зависимости в области низких температур качественно отличается от закона  $[1 - (T/T_c)^4]^{-1/2}$ , интерполирующего эксперимент для обычных сверхпроводников типа БКШ (пунктирная кривая) и может быть удовлетворительно описан в модели заряженного короткодействующего бозе-газа.

Дальнодействующий кулоновский потенциал в высокотемпературных сверхпроводниках может быть подавлен экранировкой легкими носителями при наличии в этих соединениях широкой электронной зоны. Такая экранировка может быть связана с огромной величиной статической диэлектрической проницаемости порядка  $\epsilon_0 = 10^5$ , как в  $\text{BaBiPbO}$ . При этом плазменная частота для такой тяжелой заряженной бозе-жидкости будет достаточно малой:

$$\omega_p = c/\lambda_H \epsilon^{1/2} < 20 \text{ К.} \quad (9.27)$$

Тем не менее существование плазменной щели, как и отсутствие согласия между различными измерениями  $\lambda_H$ , затрудняют интерпретацию результатов этих измерений в терминах зависимости  $\lambda_H(T)$ .

Особенность типа  $\lambda$ -точки в поведении теплоемкости, аналогичная  $^4\text{He}$  [122, 123], а также положительная вторая производная верхнего критического поля [124] вблизи  $T_c$ , предсказанная в работе [11], служат важными независимыми аргументами в пользу биполярной картины ВТСП. Для ряда соединений 1-2-3 нелинейный характер поведения  $H_{c2}$  при подходе к критической точке в первых опытах был не столь очевидным в силу относительной узости интервала температур, доступных для измерения. С другой стороны, в "низкотемпературных" металлооксидах, как, например,  $\text{BiKBaO}$  и "электронный" сверхпроводник  $\text{NdCeCuO}$ , положительный знак второй производной  $H_{c2}$  проявляется в широкой области температур [125].

Согласно теоретическому анализу в разделе 7 вблизи точки перехода в нормальную фазу

$$H_{c2} \propto (T_c - T)^{2\nu}, \quad 2\nu \approx 1,5. \quad (9.28)$$

Параметризация опытных данных с помощью этого выражения приводит к величинам показателя  $\nu$ , меняющимся от значения 0,65 (для магнитного поля

параллельного оси  $c$ ) до значения 0,8 (для магнитного поля перпендикулярного оси  $c$ ). Отметим, что величина  $\nu$ , а также температурный интервал  $\Delta T$ , в котором вторая производная верхнего критического поля остается положительной, существенно превышают ожидаемые в флуктуационной теории ( $2\nu = 4/3$ ,  $\Delta T = 0,2$  К).

Детальное сравнение предсказаний поляронной теории для  $H_{c2}$  с экспериментом проведено в работах [126, 127]. На рис. 22 из работы [127] для соединений типа 1-2-3 представлены результаты измерений в непосредственной близости от  $T_c$  (для поля, ориентированного вдоль плоскостей Cu—O), которые, как видно, хорошо ложатся на теоретическую кривую. Для соединения K—Ba—Bi—O с более низкой  $T_c$ , а также для соединения Eu—Ba—Cu—O (при перпендикулярной к плоскостям ориентации поля) на рис. 23 из работы [126] аналогичное сравнение дано в существенно более широком интервале значений отношения  $T/T_c$ . В сильном магнитном поле при низких температурах большая величина биполяронной массы может приводить к локализации носителей и, как следствие, к конечному значению  $H_{c2}(0)$ , что, возможно, и имеет место в случае Eu—Ba—Cu—O.

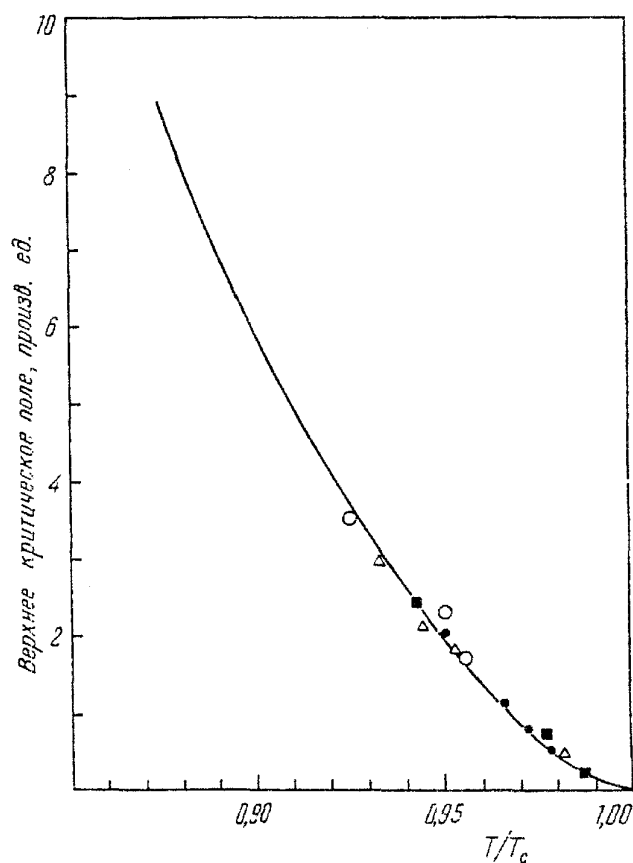


Рис. 22. Зависимость верхнего критического поля от температуры вблизи  $T_c$  для металлооксидов типа 1-2-3 при ориентации поля вдоль плоскостей (рисунок из работы [127]). Сплошная кривая — предсказание биполяронной теории

В последнее время были опубликованы результаты исследований, проведенных группой из Аргоннской Национальной лаборатории на монокристаллах Y—Ba—Cu—O [128, 129], в которых ставится под сомнение надежность резистивного метода определения  $H_{c2}$  в сравнении с измерениями по поведению намагниченности. Полученные двумя способами зависимости отличаются друг от друга, но аномальное поведение (хотя и в разной степени) можно обнаружить в обоих случаях. Не исключено, что дальнейшее более широкое

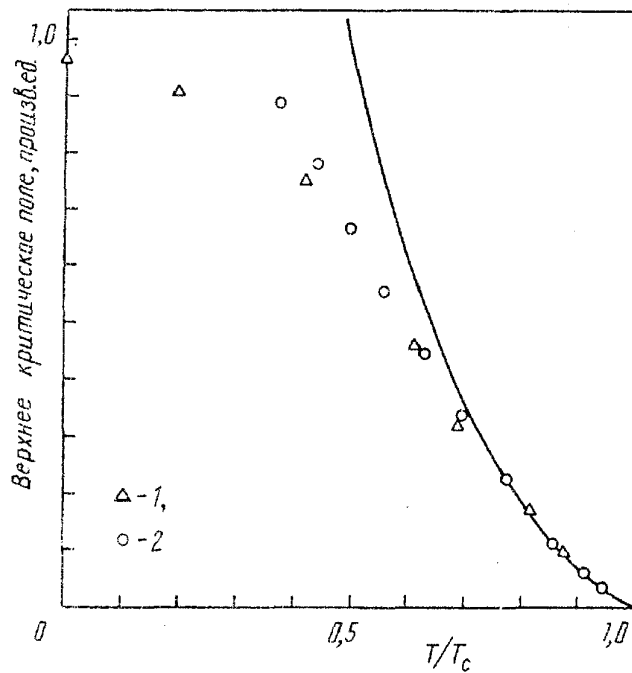


Рис. 23. Зависимость верхнего критического поля от температуры для  $\text{EuBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  (1) (поле параллельно оси  $c$ ) и  $\text{Ba}_{0.63}\text{K}_{0.37}\text{BiO}_3$  (2) (рисунок из работы [126]). Сплошная кривая — предсказание биполяронной теории

изучение этого вопроса может привести к необходимости уточнения или даже модификации наших оценок, но для этого, как нам кажется, нужны дополнительные экспериментальные исследования.

Связь  $T_c$  с глубиной проникновения [125] и плазменной частотой [130] в  $\text{LaSrCuO}$  и  $\text{YBaCuO}$ , имеющая вид

$$T_c \propto \lambda_L^{-2} \propto \omega_p^2, \quad (9.29)$$

согласуется с ожидаемой для двумерного заряженного бозе-газа

$$T_c \propto n/m^{**}. \quad (9.30)$$

Как было показано в работе [131], аномальная зависимость от давления  $T_c(p)$  для лантановой и иттриевой керамик исключают теорию БКШ, а также модель Андерсона резонирующих валентных связей [132], но может быть описана в рамках биполяронного подхода. Используя соотношение (9.2), нетрудно получить очень большую величину производной  $dT_c/dp$  для биполяронных сверхпроводников и гораздо меньшую величину для поляронных сверхпроводников (3.15).

Перейдем к обсуждению особенностей распространения звука в ВТСП [133]. Как обнаружено в измерениях температурной зависимости скорости звука [134 — 136], при уменьшении температуры из области несверхпроводящего в область сверхпроводящего состояния происходит скачок производной  $ds(T)/dT$ , указывающий на резкое увеличение жесткости решетки сразу за переходом. Опытные данные были получены как на керамических образцах, так и на монокристаллах. Ниже показано, как биполяронная теория может объяснить наблюдаемые результаты.

Рассмотрим систему заряженных бозонов на решетке, слабо связанных с длинноволновыми акустическими колебаниями. Выражая собственную энергию акустических фононов через поляризацию носителей, получим для перенормированной фононной частоты:

$$\bar{\omega}_q \approx \omega_q \left( 1 - \frac{g_{ac}^2(\omega_q)}{\varepsilon_0 \omega_q} \Pi(q, \omega_q) \right), \quad (9.31)$$

где  $\omega_q = sq$ ,  $g_{ac}(\omega_q)$  обозначает константу связи носителей с деформационным потенциалом, а  $\varepsilon_0$  — статическая диэлектрическая проницаемость,

$$\Pi(q, \omega) = \sum_k \frac{f_b(\varepsilon_k) - f_b(\varepsilon_{k-q})}{\omega + \varepsilon(k-q) - \varepsilon(k)} \quad (9.32)$$

представляет собой неприводимую поляризуемость для заряженных носителей в простейшем приближении хаотических фаз. Исходя из изотропного приближения эффективной массы, в котором  $\varepsilon(k) = k^2/2m^{**}$ , оценим относительное изменение скорости звука  $\Delta s(T)/s$  и поглощение звука  $\Gamma(\omega_q)$

$$\frac{\Delta s(T)}{s} = -(g_{ac}^2(\omega_q)/\omega_q \varepsilon_0) \operatorname{Re} \Pi(q, \omega_q), \quad (9.33)$$

$$\Gamma(\omega_q) = (g_{ac}^2(\omega_q)/\varepsilon_0) \operatorname{Im} \Pi(q, \omega_q).$$

Вычислим в первую очередь перенормировку скорости звука  $\Delta s = s(T) - s$ . Для свободных бозонов при  $0 < T \leq T_c$  химпотенциал  $\mu \equiv 0$ , а при  $T > T_c$  он определяется из соотношения

$$n = \left( \frac{m^{**}T}{2\pi} \right)^{3/2} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{\varphi^j}{j^{3/2}}, \quad (9.34)$$

где  $\varphi = \exp(\beta\mu)$ , а  $\beta = 1/T$ . Вблизи перехода  $(T - T_c)/T_c \equiv (t - 1) \ll 1$   $\beta\mu \approx 0,5429(t^{3/2} - 1)^2$ .

Выделяя в сумме по  $k$  уравнения (9.32) часть, отвечающую конденсатному состоянию ( $k = 0$ ,  $k - q = 0$ ) и заменяя суммирование по  $k$  интегрированием, для термически возбужденных бозонов имеем

$$\begin{aligned} \frac{\Delta s(T)}{s} &= \frac{g_{ac}^2(\omega_q)}{\omega_q \varepsilon_0} \left[ \frac{n(1 - t^{3/2})}{m^{**}s^2} \theta(1 - t) - \sum_k \frac{\partial f_b(\varepsilon_k)}{\partial \varepsilon_k} \frac{(qk)^2}{(m^{**}\omega_q)^2 - (qk)^2} \right] = \\ &= \gamma \left[ (1 - t^{3/2})\theta(1 - t) + \frac{2t^{1/2}}{\sqrt{\pi}\zeta(3/2)} \frac{T^*}{T_c} \int_0^{\infty} \frac{x^{1/2} dx}{(\varphi e^x - 1)(T^*/T - x)} \right]; \quad (9.35) \end{aligned}$$

здесь  $\theta$  обозначает ступенчатую  $\theta$ -функцию,  $T^* = m^{**}s^2/2$ , а фактор  $\gamma = g_{ac}^2(\omega_q)n/\omega_q \varepsilon_0 m^{**}s^2$  не зависит от частоты, поскольку  $g_{ac}^2(\omega_q)$  пропорционально  $\omega_q$ . Для типичных значений скорости  $s = 5 \cdot 10^5$  см/с нетрудно оценить, что  $T^* = 0,8m^{**}/m_e$  К.

В сверхпроводящем состоянии ( $T < T_c$ )  $\Delta s(T)$  сначала растет с увеличением  $T$ , а затем начинает уменьшаться. При  $T = T_c$  кривая  $\Delta s(T)$  имеет "излом", связанный с исчезающим в точке перехода вкладом конденсированных бозонов. При последующем увеличении  $T$  температурная зависимость второго слагаемого в выражении (9.35) существенно определяется поведением хим-

потенциала. Наличие разрыва во второй производной  $\mu$  по  $T$  ведет к быстрому падению  $\Delta s(T)$  с увеличением  $T$ , которая становится отрицательной, достигает минимума, а затем стремится к нулю по закону  $\Delta s/\gamma s \approx -2T^*/T$  при  $T \gg T^*$ .

Полученное температурное поведение перенормировки скорости звука в случае бозонов оказывается существенно отличным от поведения аналогичной величины для фермионов (электронов). Для бозонов  $\Delta s$  растет с уменьшением  $T$ , характеризуясь скачкообразным увеличением производной при переходе из нормального в сверхпроводящее состояние. Для фермионов

$$\Delta s/\gamma s \approx (3/2)(T^*/T_F)[1 - (\pi^2/12)(T/T_F)^2] \quad (9.36)$$

( $T_F$  — фермиевская температура). При  $T = T_c^{\text{БКШ}}$  скорость звука тоже меняет наклон производной, который, однако, имеет меньшую величину в сверхпроводящем состоянии, чем в нормальном. Степень перенормировки скорости звука оказывается большей для бозонов, чем для фермионов, отличаясь на фактор  $(T_c/T_F)^3$ , если  $g_{ac}$  в обоих случаях примерно одинакова. Более того, температурные изменения  $\Delta s$ , имеющие для фермионов очень малую относительную величину порядка  $(T/T_F)^2$ , оказываются практически недоступными для экспериментального изучения. Напротив, в случае бозонов зависимость  $\Delta s(T)$  должна быть легко измеримой. Вид этой зависимости при разных значениях  $T^*/T_c$  показан на рис. 24. Для наблюдения скачка в наклоне скорости звука на рис. 25 представлены те же результаты в очень узком температурном интервале вблизи  $T_c$ . При  $T^*/T_c = 1$  имеется заметное изменение наклона. Качественно аналогичное поведение наблюдается и при  $T^*/T_c = 0,5$  и  $0,1$ , но в масштабе рис. 25 оно трудно различимо.

Обсудим кратко поглощение звуковой волны  $\Gamma(\omega_q)$ , (9.33), имеющее вид

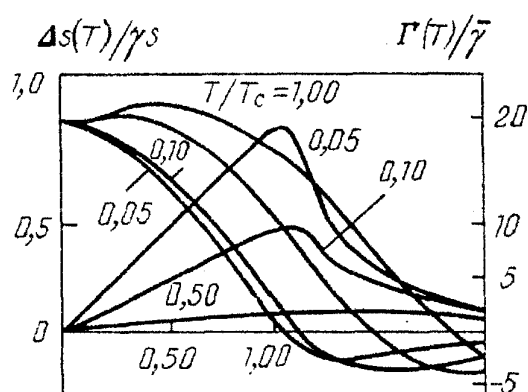


Рис. 24. Температурная зависимость перенормировки скорости звука и поглощения в системе заряженных бозонов на решетке для различных значений  $T^*/T_c = 0,05; 0,1; 0,5$  и  $1,0$

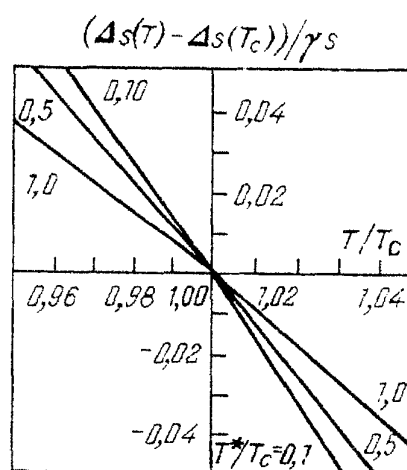


Рис. 25. Температурная зависимость перенормировки скорости звука вблизи  $T_c$  для различных значений  $T^*/T_c = 0,1; 0,5$  и  $1,0$

$$\frac{\Gamma(\omega_q)}{\bar{\gamma}} = \left( \exp \frac{T^* - \mu}{T} - 1 \right)^{-1}, \quad (9.37)$$

где

$$\bar{\gamma} = \frac{g_{ac}^2(\omega_q) x V(m^{**})^2}{4\pi\epsilon_0}. \quad (9.38)$$

При низкой температуре  $T \ll T^*$  оно имеет экспоненциально малую величину  $\Gamma(\omega_q) \propto \exp(-T^*/T)$  и демонстрирует линейное поведение

$$\Gamma(\omega_q)/\bar{\gamma} = T/T^* \quad (9.39)$$

с ростом  $T$ . Сразу выше  $T_c$  оно проходит через максимум и при дальнейшем увеличении температуры убывает по закону  $\Gamma(\omega_q)/\bar{\gamma} \propto t^{-3/2} \zeta(3/2)$  (см. рис. 24). Это убывание  $\Gamma(\omega_q)$  связано с тем фактом, что в невырожденном бозе-газе процессы испускания и поглощения фононов при  $T \rightarrow \infty$  имеют одинаковую вероятность. Поглощение  $\Gamma(\omega_q)$  линейно зависит от частоты и не имеет сингулярностей при  $T_c$ , потому что вклад в него дают только нормальные процессы.

Суммируем кратко полученные результаты.

1) Заряженные бозоны на решетке дают температурно зависимую скорость звука с отрицательным градиентом и скачком первой производной  $s(T)$  при  $T = T_c$ , указывающим на увеличение жесткости решетки в сверхпроводящей фазе. Это противоречит тому, что ожидается в случае фермионов.

2) Поглощение ультразвука ведет себя линейно практически во всей сверхпроводящей области, проходит через максимум выше  $T_c$  и уменьшается при дальнейшем увеличении температуры.

3) Экспериментальные результаты по поглощению ультразвука, по-видимому, отдают предпочтение заряженным носителям бозе-типа (биполяронам). Для этих материалов мы ожидаем  $0,1 < T^*/T_c < 1$  согласно величине  $m^{**}$  и концентрации носителей  $n_p$ . Выбирая  $T^*/T_c = 1$ , путем подгонки кривых рис. 25 под экспериментальные данные при  $T < T_c$  [133], находим:  $\gamma s \approx 10^{-2}$  см/с. Фиксация этих параметров позволяет получить следующее предсказание нашей теории:

$$\left. \frac{d\Delta s(T)}{dT} \right|_{T=T_c} \approx -0,8 \cdot 10^{-4} \text{ см/с} \cdot \text{К}, \quad (9.40)$$

которое хорошо согласуется с опытом:  $(-0,6 - 0,8) \cdot 10^{-4}$  см/с · К. Уменьшение  $T^*/T_c$  понижает величину скачка в наклоне  $\Delta s(T)$  в точке сверхпроводящего перехода.

Общий характер температурной зависимости скорости звука и его поглощения не зависит от точной формы закона дисперсии  $\epsilon(\mathbf{p})$  при  $T < T_c$ . Только при  $T \gg T_c$  конечность ширины зоны носителей может заметно изменить температурную зависимость.

**9.5. Прямое наблюдение поляронов (биполяронов) в ВТСП.** Изучение фотоиндуцированных носителей в "родительских" полупроводниковых оксидах позволяет глубже понять природу заряженных носителей и характер их взаимодействия с кристаллической решеткой. Измерения фотоиндуцированного инфракрасного (ИК) поглощения на трех высокотемпературных маталлооксидах  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ ,  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  ( $\delta = 0,75$ ) и  $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_{(1-x)}\text{Gd}_x\text{Cu}_2\text{O}_8$  ( $x = 0,02$ ) [93, 137, 138] продемонстрировали образование автолокализованных поляронных (либо биполяронных) состояний (см. также [139, 140]).

В эксперименте [93] производилась накачка образца лазерным пучком с энергией квантов  $\approx 2,5$  эВ. Исследование инфракрасного поглощения производилось с помощью интерферометра с разрешением  $2 - 4 \text{ см}^{-1}$  в спектральном интервале  $120 - 8000 \text{ см}^{-1}$  ( $0,015 - 1$  эВ). Результирующее изменение коэффициента поглощения определялось по фотоиндуцированному изменению пропускания. Для трех исследованных систем были зарегистрированы фотоиндуцированные инфракрасно активные колебательные моды, а также фононные блики, указывающие на формирование локальных структурных деформаций вблизи фотоиндуцированного носителя заряда. В дополнение к этому во всех системах наблюдался широкий пик фотоиндуцированного электронного поглощения, свидетельствующий об образовании локализованных электронных состояний глубоко внутри полупроводниковой энергетической щели. отождествление внутрищелевого состояния с локализованной структурной деформацией опирается на общую зависимость соответствующих спектральных характеристик от температуры и интенсивности. Эти две особенности экспериментальных данных служат подтверждением образования автолокализованных поляронных состояний; после фотовозбуждения носителя вокруг него формируется локальная деформация решетки, результатом чего и является появление локализованного электронного состояния внутри энергетической щели. Столь недвусмысленное наблюдение поляронов служит прямым подтверждением важности электрон-фононного взаимодействия в этих системах.

Во всех трех системах была определена динамическая поляронная масса ( $M_d$ ), которая оказалась скоррелированной с критической температурой соответствующей сверхпроводящей фазы:  $T_c$  увеличивается пропорционально  $1/M_d$  [93]. Сильная корреляция  $T_c$  с  $M_d$  указывает на наличие связи между образованием поляронов и высокотемпературной сверхпроводимостью.

Наличие пика электронного поглощения при низкой энергии ( $\approx 0,095$  эВ для таллиевой системы) по мнению авторов работы [93] указывает на необычно большую низкочастотную поляризуемость образующегося автолокализованного поляронного состояния. В результате синглетный биполярен может быть стабилизирован за счет ван-дер-ваальсовского взаимодействия, возникающего вследствие большой электронной поляризуемости, как возможного механизма спаривания в реальном пространстве.

Завершая обсуждение этого раздела, остановимся кратко еще на двух вопросах, которые возникают в связи с поляронным подходом и возможностью его применения к описанию высокотемпературной сверхпроводимости.

Первый вопрос касается известного возражения Б.К. Шакраверти [141] о том, что в биполяронной теории невозможно получить высокие значения



$T_c$  из-за большой требуемой величины константы  $\lambda > 3$  (и, как следствие, большой массы биполарона). В работе [142] нам уже приходилось отвечать на это возражение. Вопрос об области значений  $\lambda$ , в которой применима поляронная и биполаронная картина, является одним из наиболее важных и в то же время сложных для теории. Наша точка зрения, основанная на анализе большого количества работ разных авторов, посвященных расчетам поляронных характеристик, достаточно подробно аргументирована во втором разделе, а также выше в данном разделе. Согласно упомянутым работам, а также нашим собственным оценкам, поляронный подход может быть реализован уже при  $\lambda \approx 1$ . Как отмечено нами в разделе 8 статьи, масса малого биполарона может оказаться того же порядка, что и масса неспаренного полярона, что при умеренной величине  $\lambda$ , как было показано выше, отвечает разумным значениям  $T_c$ , совпадающим с наблюдаемыми.

Второй вопрос связан с экспериментальными наблюдениями поверхности Ферми и интерпретацией этих наблюдений в рамках поляронной теории. Вообще говоря, малые поляроны имеют такую же поверхность Ферми, как и электроны, хотя энергия Ферми у них намного ниже. Это, тем не менее, не означает, что здесь нет никакой проблемы. В находящейся сейчас в печати работе А.С. Александрова и Дж. Раннингера рассчитаны фотоэмиссионные спектры, связанные с фотовозбуждением электронов из поляронной зоны, и обнаружено их близкое по форме сходство с данными рентгеновской фотоэмиссионной спектроскопии с угловым разрешением в системе Bi—Sr—Ca—Cu—O. Хотя это обстоятельство и является обнадеживающим, остается вопрос о согласованности данного описания с описанием всей совокупности экспериментальной информации в рамках рассматриваемого подхода. Вместе с тем мы хотели бы отметить, что с подобными трудностями общего согласования встречаются практически все развиваемые в настоящее время теории ВТСП.

## 10. Ферми- или бозе-жидкость?

Природа основного состояния носителей в высокотемпературных оксидах является одним из принципиальных вопросов. Классическая теория нормального и сверхпроводящего состояния металлов, основанная на предположении, что энергия Ферми много больше, чем любая энергия корреляции, приводит к хорошо известным предсказаниям, часть из которых вместе с предсказаниями биполаронной теории приводится в табл. II.

Классическими проявлениями ферми-жидкостного поведения являются температурно независимая паулиевская восприимчивость, линейный ход теплоемкости, а также квантовые осцилляции восприимчивости, сопротивления и термо-э.д.с. в сильных магнитных полях (см. табл. II).

С другой стороны, заряженный бозе-газ демонстрирует диамагнитное поведение в нормальной фазе, не зависящие от поля сопротивление и термо-э.д.с. вплоть до очень сильных полей  $\mu_B H^* \approx \Delta$ , разрушающих биполарон. Теплоемкость двумерного бозе-газа имеет линейную зависимость от температуры.

Фотоэмиссионные спектры аналогичны для ферми- и бозе-жидкости при энергиях электронов  $|E - \mu| \geq \Delta$ . В случае бозе-жидкости в фотоэмиссии должен быть сдвиг в сторону меньших энергий порядка  $\Delta$  вблизи химпотенциала  $\mu$ .

В синглетной бозе-жидкости релаксация ядерного спина может происходить в результате его взаимодействия с термически активированными одиночными поляронами либо триплетными биполаронами, зоны которых должны быть расположены выше зоны синглетных биполаронов. Число тех и других зависит от температуры экспоненциально. По этой причине закон Корринги нарушается в такой системе.

Таблица II

Физические свойства	Основное состояние	
	Ферми-жидкость	Бозе-жидкость
Нормальная фаза:		
Магнитная восприимчивость $\chi$	$\chi = \text{const} > 0$	$\chi < 0$
Теплоемкость $C_e$	$C_e = \gamma_e T$	$C_e = \gamma_B T$ (2-мерн.)
Сопротивление $R$	Зависит от $H$	Не зависит от $H$ (синглетные биполяроны)
Термо-э.д.с. $S$	$S \propto T$ , зависит от $H$	Не зависит от $H$ (синглетные биполяроны)
Фотоэмиссионные спектры	Ферми-край	Сдвиг вблизи $\mu$ на величину $\Delta \leq 0,1$ эВ
Скорость релаксации ядерного спина $T_1^{-1}$	$T_1^{-1} \propto T$	Нелинейная температурная зависимость
Сверхпроводящая фаза:		
Энергетическая щель $\Delta$	$3,5 \leq 2\Delta_{\text{БКШ}}/T_c \leq 6$	Две щели: $2\Delta_{\text{min}}/T_c \leq 1$ , $2\Delta_{\text{max}}/T_c \gg 1$
Длина когерентности $\xi$	$\xi \gg n^{-1/3}$	$\xi \approx n^{-1/3}$
Скачок теплоемкости $\Delta C$	$\Delta C/nk_B \ll 1$	$\Delta C/nk_B \approx 1$ ( $\lambda$ -типа)
$T_1^{-1}$	$\propto \exp(-\Delta_{\text{БКШ}}/T)$ , $T \rightarrow 0$	$\propto \exp(-\Delta/T)$
$H_{c2}$	$\propto (T_c - T)$ вблизи $T_c$	$\propto (T_c - T)^{3/2}$
Скорость $s$ и поглощение $\Gamma$ ультразвука	$\Delta s(T) < 0$ , $\Gamma \propto \exp(-\Delta_{\text{БКШ}}/T)$	$\Delta s(T) > 0$ , $\Gamma \propto T$

Основное отличие биполярной сверхпроводимости от сверхпроводимости БКШ-типа состоит в том, что все электроны, а не только их малая часть порядка  $T/E_F$ , принимают участие в формировании сверхтекучего конденсата. Это приводит к значительным флуктуациям во всей области  $\delta T \approx T_c$ .

Решающим подтверждением применимости биполярной картины к высокотемпературным оксидам было бы обнаружение электронных (дырочных) возбуждений с зарядом  $2e$  и нулевым либо единичным спином при температурах выше  $T_c$ . В этой связи следует еще раз обратить внимание на результаты работы [103], в которой сообщалось о не зависящей от величины магнитного поля термо-э.д.с. вплоть до значений  $H \approx 30T$ , а также на отсутствие в ряде экспериментов сигнала ЭПР выше  $T_c$ .

Анализ большого числа других экспериментов, который можно найти в подробных обзорах [24] и [28], также указывает на возможность описания свойств известных высокотемпературных металлооксидов в рамках теории малых биполяронов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Bednorz J.G., Müller K.A. // Zs. Phys. K1. B. 1986. Bd. 64. S. 189.
- [2] Мигдал А.Б. // ЖЭТФ. 1958. Т. 34. С. 1438.
- [3] Элиашберг Г.М. // ЖЭТФ. 1960. Т. 38. С. 366; Т. 39. С. 1437.
- [4] Scalapino D.J. // Superconductivity. — New York: Academic Press, 1969. — V. 1. P. 449.
- [5] Александров А.С., Гребенев В.Н., Мазур Е.А. // Письма ЖЭТФ. 1987. Т. 45. С. 357.
- [6] Абрикосов А.А., Горьков Л.П., Дзялошинский И.Е. Методы квантовой теории поля в статистической физике. — М.: Физматгиз, 1962.
- [7] Alexandrov A., Ranninger J. // Phys. Rev. B. 1981. V. 23. P. 1796.

8. *Alexandrov A., Ranninger J.*//Ibidem. V. 24. P. 1164.
9. *Александров А.С.*//ЖФХ. 1983. Т. 57. С. 273.
10. *Александров А.С., Кабанов В.В.*//ФТТ. 1986. Т. 28. С. 1129.
- [11] *Alexandrov A., Ranninger J., Robaszkiewicz S.*//Phys. Rev. Lett. 1986. V. 56. P. 949; Phys. Rev. B. 1986. V. 33. P. 4526.
12. *Александров А.С.*//Письма ЖЭТФ. 1987. Т. 46 (приложение). С. 128; ЖЭТФ. 1989. Т. 95. С. 296.
13. *Александров А.С., Самарченко Д.А., Травень С.В.*//ЖЭТФ. 1987. Т. 93. С. 1007.
14. *Alexandrov A.S.*//Phys. Rev. B. 1988. V. 38. P. 925.
15. *Alexandrov A.S.*//Physica C. 1989. V. 158. P. 337; Studies of High temperature Superconductors/Ed. A.V. Narlikar, New Delhi, 1990. V. 6 P. 195.
16. *Александров А.С., Мазур Е.А.*//ЖЭТФ. 1989. Т. 96. С. 1773.
17. *Александров А.С., Кребс А.Б.*//Письма ЖЭТФ. 1989. Т. 50. С. 280.
18. *Landau L.D.*//Sov. Phys. 1933. V. 3. P. 664.
19. *Пекар С.И.* Исследования по электронной теории кристаллов. — М.: Гостехиздат, 1951.
20. Поляроны/Под ред. Ю.А. Фирсова. — М.: Наука, 1975.
- [21] *Polarons and Excitons*//Ed. C.G. Whitfield. — Edinburgh: Oliver and Boyd, 1963.
22. *Polarons in Ionic Crystals and Polar Semiconductors*/Ed. J.T. Devreese. — Amsterdam: North-Holland, 1972.
23. *Mott N.*//Nature. 1987. V. 327. P. 185.
24. *De Jongh L.J.*//Physica C. 1988. V. 152. P. 171.
25. *Prelovsek P., Rice T.M., Zhang F.C.*//J. Phys. C. 1987. V. 20. P. L229.
26. *Ray D.K.*//Phil. Mag. Lett. 1987. V. 55. P. 271.
27. *Kamimura H.*//Japan. J. Appl. Phys. 1987. V. 26. P. L627.
28. *Micnas R., Ranninger J., Robaszkiewicz S.*//Rev. Mod. Phys. 1990. V. 62. P. 113.
29. *Feynman R.P.*//Phys. Rev. 1955. V. 97. P. 660.
30. *Рашба Э.И.*//Экситоны/Подред. Э.И. Рашбы, М.В. Стерджа. — М.: Наука, 1985. — С. 385.
- [31] *Emin D., Holstein T.*//Phys. Rev. Lett. 1976. V. 36. P. 323.
32. *Александров А.С., Кребс А.Б.* Препринт МИФИ 018-88. — Москва, 1988.
33. *Farrel D.E., Chandrasekhar B.S.*//Phys. Rev. Lett. 1977. V. 38. P. 788.
34. *Birnbom A., Gutfreund H.*//Phys. Rev. B. 1974. V. 9. P. 139.
35. *Педан А.Г.*//ФНТ. 1986. Т. 12. С. 709.
36. *Hubbard J.*//Proc. Roy. Soc. 1963. V. A276. P. 238.
37. *Александров А.С., Елесин В.Ф.*//ФТТ. 1983. Т. 25. С. 456.
38. *Богомолов В.Н., Кудинов Е.К., Фирсов Ю.А.*//ФТТ. 1967. Т. 9. С. 3175.
39. *Bosman A.J., van Daal H.J.*//Adv. Phys. 1970. V. 19, No. 77. P. 1.
40. *Eagles D.M.*//Phys. Rev. 1969. V. 181. P. 1278.
- [41] *Anderson P. W.*//Phys. Rev. Lett. 1975. V. 34. P. 953.
42. *Lakkis S., Schlenker C., Chakraverty B.K., Buder R.*//Phys. Rev. B. 1976. V. 14. P. 1429.
43. *Schlenker C., Ahmed S., Buder R., Gourmala M.*//J. Phys. C. 1979. V. 12. P. 3503.
44. *Chakraverty B.K., Sienko M.J., Bonnerot J.*//Phys. Rev. B. 1978. V. 17. P. 3781.
45. *Schirmer O.F., Salje E.*//J. Phys. C. 1980. V. 13. P. L1067.
46. *Черник И.А., Лыков С.Н., Гречко Н.И.*//ФТТ. 1982. Т. 24. С. 2991.
47. *Александров А.С., Елесин В.Ф., Кабанов В.В.*//ЖЭТФ. 1984. Т. 86. С. 1937.
48. *Александров А.С., Елесин В.Ф.*//Изв. АН СССР. Сер. физ. 1985. Т. 49. С. 326.
49. *Rice T.M., Sneddon L.*//Phys. Rev. Lett. 1981. V. 47. P. 689.
50. *Беднорц И.Г., Мюллер К.А.*//УФН. 1988. Т. 156. С. 322.
- [51] *Rice T.M.*//Superconductivity in Magnetic and Exotic Materials//Eds. T. Matsubara, A. Kotani. — Berlin a.o.: Springer-Verlag, 1984. — P. 178.
52. *Holstein T.*//Ann. of Phys. 1959. V. 8. Pp. 325, 343.
53. *Gogolin A.A.*//Phys. Stat. Sol. b. 1982. V. 109. P. 95.
54. *Eagles D.M.*//Phys. Rev. 1966. V. 145. P. 645.
55. *Emin D.*//Adv. Phys. 1973. V. 22. P. 57.
56. *De Raedt H., Lagendijk A.*//Phys. Rev. B. 1983. V. 27. P. 6097; 1984. V. 30. P. 1671.
57. *De Raedt H., Lagendijk A.*//Phys. Rep. C. 1985. V. 127. P. 233.
58. *Miyake K. et al.*//Prog. Theor. Phys. 1984. V. 72. P. 1063.
59. *Clogston A.M., Jaccarino V.*//Phys. Rev. 1961. V. 121. P. 1357.
60. *Kanatori J.*//Prog. Theor. Phys. 1963. V. 30. P. 275.
- [61] *Alexandrov A., Capellmann H.*//Phys. Rev. B. 1991. V. 43. P. 2042.
62. *Ланг И.Г., Фирсов Ю.А.*//ЖЭТФ. 1962. Т. 43. С. 1843.
63. *Alexandrov A.S.*//Physica C. 1992. V. 191. P. 115.
64. *Matsubara T., Matsuda A.*//Prog. Theor. Phys. 1956. V. 16. P. 569.

65. Kubo K., Takada S.//J. Phys. Soc. Japan. 1983. V. 52. P. 2108.
66. Robaszkiewicz S., Micnas R., Chao K.A.//Phys. Rev. B. **1981**. V. 23. P. 1447; V. 24. P. 1579.
67. Makarov E.F., Amelin I.I., Ionov S.P.//Phys. Stat. Sol. b. 1975. V. 71. P. 135.
68. Ionov S.P. et al.//Ibidem. V. 72. P. 515.
69. Кулик И.О., Педан А.Г.//ЖЭТФ. 1980. Т. 79. С. 1469.
70. Кулик И.О., Педан А.Г.//ФНТ. 1983. Т. 9. С. 256.
- [71] Haley S.B., Erdos P.//Phys. Rev. B. 1972. V. 5. P. 1106.
72. Haley S.B.//Ibidem. 1978. V. 17. P. 337.
73. Тябликов С.В. Методы квантовой теории магнетизма. — М.: Наука, 1975.
74. Oguchi T.//J. Phys. Soc. Japan. 1971. V. 30. P. 988.
75. Агранович В.М. Теория экситонов. — М.: Наука, 1968.
76. Лифишиц Е.М., Пятаевский Л.П. Статистическая физика. Ч. 2. — М.: Наука, 1978.
77. Schafroth M.R.//Phys. Rev. 1955. V. 100. P. 463.
78. Kubo R., Miyake S.J., Hashitsume N.//Sol. State. Phys. 1965. V. 17. P. 169.
79. Александров А.С., Елесин В.Ф.//ФТП. 1974. Т. 8. С. 111.
80. Nasu K.//Phys. Rev. B. 1987. V. 35. P. 1748; 1988. V. 37. P. 5075.
- [81] Cooper S.L et al.//Ibidem. V. 37. P. 5920.
82. Thomsen C. et al.//Ibidem. P. 9860.
83. Krantz M. et al.//Ibidem, 1988. V. 38. P. 4992.
84. Zeyher R., Zmcknagl G.//Zs. Phys. Kl. B. 1990. Bd. 78. S. 175.
85. Reichardt W. et al.//Proc. of Intern. Conference on Neutron Scattering. — Grenoble, France, 1988.
86. Loye H.-C. et al.//Science. 1987. V. 238. P. 1558.
87. Crawford M.K. et al.//Phys. Rev. B. 1990. V. 41. P. 282.
88. Kondoh S. et al.//Physica C. 1989. V. 157. P. 469.
89. Franck J.P. et al.//Ibidem. V. 162 — 164. P. 753.
90. Otts K.//Supercond. News. 1988. V. 1. P. 7.
- [91] Rietshel H., Pintschovious L., Reichardt W.//Physica C. 1989. V. 162 — 164. P. 1705.
92. Chen C.Y. et al.//Ibidem. P. 1031.
93. Foster C.M. et al.//Sol. State. Comm. 1989. V. 71. P. 945.
94. Янсон И.К. и др.//ФНТ. 1987. Т. 13. С. 557.
95. Moelli D.T., Heremans J., Swets D.E.//Phys. Rev. B. 1987. V. 36. P. 3917.
96. Aepli G. et al.//Ibidem. V. 35. P. 7129.
97. Batlogg B.//Physica B+C 1984. V. 126. P. 275.
98. Monod P., Dubois B., Odier P.//Physica C. 1988. V. 153 — 155. P. 1489.
99. Cooper J.R. et al.//Ibidem. P. 1491.
100. Reeves M.E., Friedman T.A., Ginsberg D.M.//Phys. Rev. B. 1987. V. 35. P. 7207.
- [101] Nevitt M.V., Grabtree G.W., Klippert T.E.//Ibidem. V. 36. P. 2398.
102. Thomas G.A. et al.//Phys. Rev. Lett. 1988. V. 61. P. 1313.
103. Yu R.C. et al.//Phys. Rev. B. 1988. V. 37. P. 7963.
104. Pan S. et al.//Ibidem. 1987. V. 35. P. 7220.
105. Kirtley J.R. et al.//Japan, J. Appl. Phys. 1987. V. 26. P. 997.
106. Hawley M.E. et al.//Phys. Rev. B. 1987. V. 35. P. 7224,
107. Kirk M.D. et al.//Ibidem, P. 8850.
108. Kirtley J.R. et al.//Ibidem. P. 7216.
109. Grommie M.F. et al.//Ibidem. P. 8853.
110. Naito M. et al.//Ibidem. P. 7228.
- [111] Flensberg K., Hedegard P., Brix M.//Ibidem. 1988. V. 38. P. 841.
112. Александров А.С., Казеко М.П.//Проблемы высокотемпературной сверхпроводимости. — Свердловск: Изд-во УрО АН СССР, 1987. — С. 153.
113. Александров А.С., Казеко М.П., Рубин С.Г.//ЖЭТФ. 1990. Т. 98. С. 1656.
114. Geerk J., Xi X.X., Linker G.//Zs. Phys. Kl. B. 1989. Bd. 73. S. 329.
115. Imer J.M. et al.//Phys. Rev. Lett. 1989. V. 62. P. 336.
116. Collins R.T. et al.//Phys. Rev. Lett. 1990. V. 65. P. 801.
117. Orenstein J. et al.//Phys. Rev. B. 1990. V. 42. P. 6342.
118. Van der Morel D. et al.//Ibidem. 1991. V. 43. P. 8606.
119. Demuth J.E. et al.//Phys. Rev. Lett. 1990. V. 64. P. 603.
120. Cooper J.R. et al.//Phys. Rev. B. 1988. V. 37. P. 638.
- [121] Александров А.С., Травень С.В.//Письма ЖЭТФ. 1988. Т. 48. С. 426.
122. Inderhees S.E. et al.//Phys. Rev. Lett. 1988. V. 60. P. 1170.
123. Salomon M.B. et al.//Phys. Rev. B. 1988. V. 38. P. 885.
124. Worthington T.K. et al.//Physica C. 1988. V. 153 — 155. P. 33.

- 125. *Uemura Y.J. et al.*//Phys. Rev. B. 1988. V. 38. P. 909; *Seaman C.L. et al.*//Physica C. 1989. V. 159. P. 391.
- 126. *Alexandrov A.S., Samartchenko A.A.*//Physica B. 1990. V. 165 — 166. P. 1041.
- 127. *Александров А.С., Самарченко Д.А.*//ЖЭТФ. 1990. Т. 98. С. 1656.
- 128. *Welp U. et al.*//Phys. Rev. Lett. 1989. V. 62. P. 1908.
- 129. *Kwok W.K. et al.*//Ibidem. 1991. V. 67. P. 390.
- 130. *Uchida S.*//Bull. Am. Phys. Soc. 1988. V. 33. P. 507.
- [131] *Wijngaarden R.J., Griessen R.*//Studies of High Temperature Superconductors/Ed. A.V. Narlikar. — New Delhi, 1990.
- 132. *Anderson P.W.*//Science. 1987. V. 235. P. 1196.
- 133. *Alexandrov A., Ranninger J.*//Physica C. 1989. V. 159. P. 367.
- 134. *Bishop D.J. et al.*//Phys. Rev. B. 1987. V. 35. P. 8788; V. 36. P. 2408.
- 135. *Bhattacharya S. et al.*//Phys. Rev. B. 1988. V. 37. P. 5901.
- 136. *Migliori A. et al.*//Sol. State. Comm. 1987. V. 63. P. 827.
- 137. *Kim Y.H. et al.*//Phys. Rev. B. 1987. V. 36. P. 7252.
- 138. *Kim Y.H. et al.*//Ibidem. 1988. V. 38. P. 6478.
- 139. *Cinder J.M. et al.*//Ibidem. V. 37. P. 7506.
- 140. *Taliani C. et al.*//Sol. State. Comm. 1988. V. 66. P. 487.
- [141] *Chakraverty B.K., Avingnon M., Feittberg D.*//J. Less-Common. Met. 1989. V. 150. P. 11.
- 142. *Alexandrov A.S., Ray D.K.*//Phll. Mag. Lett. 1991. V. 63. P. 295.

Статья поступила 19.06.91 г.,  
после доработки 27.12.91 г.