

МОДЕЛИ ЭЛЕКТРОННОГО СТРОЕНИЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ СВЕРХПРОВОДНИКОВ

М.В. Еремин

Казанский государственный университет
Mikhail.Eremin@ksu.ru

Поступила 15.05.09

Обзор предназначен для читателей, желающих войти в круг проблем высокотемпературной сверхпроводимости. Кратко обсуждаются основные экспериментальные данные, полученные методами ядерного магнитного резонанса, фотоэмиссионной спектроскопии и неупругого рассеяния нейтронов при изучении особенностей электронной структуры слоистых купратов. Поясняются теоретические модели, позволяющие объяснить наблюдаемую зависимость сверхпроводящей щели от волнового вектора, а также проблемы, требующие дальнейших исследований.

УДК 338.945

1. Введение

Высокотемпературная сверхпроводимость открыта в Цюрихе Беднорцем и Мюлером в 1986 году. Они обнаружили резкое падение удельного сопротивления в соединениях LaBaCuO при температурах порядка 30K [1]. Позднее, путем оптимизации состава этих соединений критическая температура перехода в сверхпроводящее состояние T_c была повышена до 37K, а при давлении – и до 50K. В 1987 году в Америке, Японии и Китае почти одновременно были синтезированы соединения YBaCuO с $T_c \cong 90\text{K}$ [2, 3]. В 1993 году в Московском университете и в Цюрихе были синтезированы соединения HgBaCaCuO с критической температурой 135K [4, 5]. Это к настоящему времени рекордно высокое значение T_c для веществ в обычных условиях. Но это не предел. Так, под высоким гидростатическим давлением критическая температура соединений $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$ может быть повышена до 165K [6,7]. Комнатнотемпературная сверхпроводимость (КТС), по мнению В. Л. Гинзбурга, вполне реальна. Не надо жалеть уси-

лий в этом направлении. Стимулированные открытием Беднорца и Мюллера поиски высокотемпературной сверхпроводимости привели к открытию ряда новых, интересных сверхпроводников. Среди них рутаниты Sr_2RuO_4 , кобальтаты $\text{Na}_{0.3}\text{CoO}_2(1.3\text{H}_2\text{O})$ и др. Повышенное внимание в последнее время привлекает новый класс высокотемпературных сверхпроводников типа $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ [8, 9], для которых максимальная к настоящему времени критическая температура составляет 57K, однако это, по-видимому, не предел. Вместе с тем, внимание к слоистым купратам не ослабевает, так как именно у них критическая температура перехода в сверхпроводящее состояние пока наивысшая.

2. Фазовая диаграмма. Рентгеновская спектроскопия

На рисунке 1 приведен схематический вид фазовой диаграммы дырочно- и электронно-допированных купратов [2, 3]. Правая сторона диаграммы соответствует дырочному допированию, а левая – электронному. Исходное при синтезе дырочных сверхпроводников вещество La_2CuO_4 является антиферромагнитным диэлектриком. Ионы меди $\text{Cu}^{2+}(3d^9)$ имеют спин $S=1/2$. Параметр обменной связи $J_{ab}(\mathbf{S}_a\mathbf{S}_b)$ ближайших соседей меди $J_{ab} \cong 135\text{meV}$. Эффективные заряды ионов лантана, меди и кислорода равны +3, +2 и -2 соответственно. При замене ионов лантана двухзарядными ионами стронция синтезируемое соединение $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ должно остаться электронейтральным. Таким образом, в вещество $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ допируются носители тока – дырки. Дырки имеют спин 1/2. По мере увеличения их концентрации, из-за обменного взаимодействия спинов дырок со спинами меди антиферромагнитный порядок среди спинов меди довольно быстро разрушается. При еще большем количестве дырок вещество переходит в сверхпроводящее состояние. В соединении $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ четырехзарядные ионы церия замещают трехзарядные ионы неодима. Для компенсации избыточного положительного заряда в веществе появляются коллективизированные электроны. На рис. 1 видно, что в электронно допированных сверхпроводниках антиферромагнитный порядок среди спинов меди разрушается при большей концентрации носителей, нежели в дырочных. Это обстоятельство указывает на то, что носители тока распределены по различным подрешеткам. В дырочно допированных купратах они распределены по позициям кислорода, а в электронно допированных – по позициям меди.

На рис. 2 представлены результаты исследований спектра рентгеновского поглощения соединения $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$. Энергия 528 эВ соответствует переходу электрона из 1s-оболочки в 2p-оболочку кислорода. Кристалл $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ является изолятором, а $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ – высокотемпературным сверхпроводником с $T_c = 92\text{K}$. Электронные конфигурации ионов кислорода в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ полностью заполнены; $\text{O}^{2-}(1s^2 2s^2 2p^6)$. В 2p-оболочке нет свободных мест. Переход $1s \rightarrow 2p$ не наблюдается. Однако он немедленно разрешается, когда в 2p-оболочке появляются дырки. Как видно на рис. 2, интенсивность линии поглощения, соответствующая энергии 528 эВ, по мере увеличения числа дырок увеличивается. А это означает, что в данном сверхпроводнике появляются мобильные дырки, распределенные по позициям кислорода. Аналогичные исследования были проведены на соединениях $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ и других. Исследовались также спектры рентгеновского поглощения, соответствующие возбуждению электронов меди. При этом спектры, полученные на сверхпроводящих составах, сравнивались с соединениями, в которых точно известно, что ионы меди имеют двух (например, в CuO) – или трехзарядное состояние (как в NaCuO_2). В результате было установлено, что в сверхпроводниках

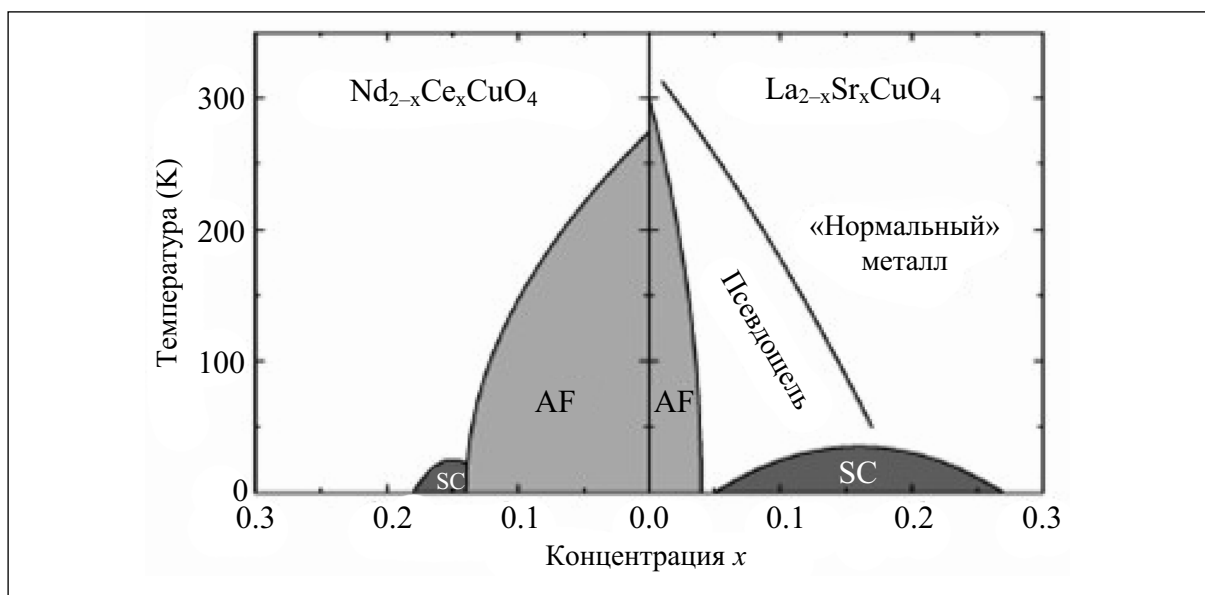


Рис. 1. Схематическая диаграмма для электронно- и дырочно допированных соединений: SC – сверхпроводящее состояние, AF – антиферромагнитное

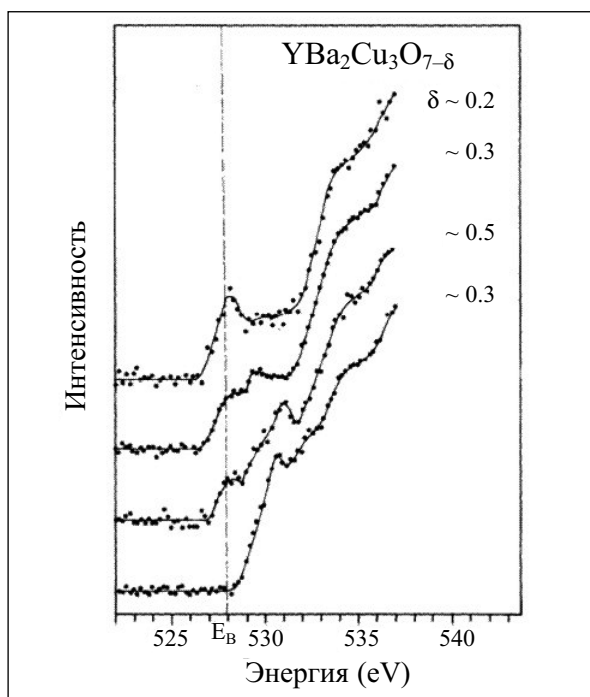


Рис. 2. Фрагмент спектра рентгеновского поглощения в соединении $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ по данным работы [10]

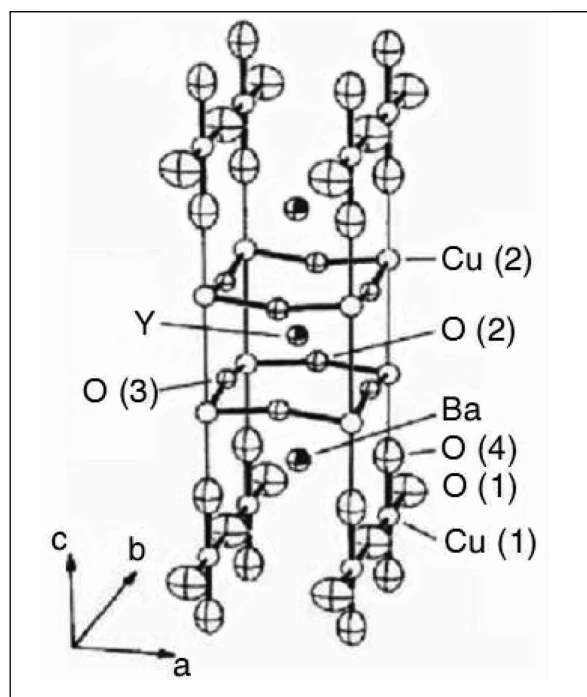


Рис. 3. Структура элементарной ячейки $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ [12]

$\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$, $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ и др. дырочно допированных купратах, коллективизированные дырки, главным образом, распределены по позициям кислорода.

3. ЯМР, фотоэлектронная спектроскопия и данные по рассеянию нейтронов

Важная информация об электронном строении получена методами ядерного резонанса. Подробное изложение методики исследований приведено в [11]. На рис. 3 приве-

дена структура элементарной ячейки кристалла $YBa_2Cu_3O_7$. Критическая температура перехода в сверхпроводящее состояние составляет 92К. За явление сверхпроводимости ответственны медь-кислородные плоскости. Позиции меди обозначены символом Cu(2), позиции кислорода O(2) и O(3). Ион иттрия «скрепляет» плоскости или, иными словами, – осуществляет “химическое давление”, благодаря которому критическая температура T_c , по сравнению с 37К для однослойного соединения $La_{2-x}Sr_xCuO_4$, подскочила до 92К. Бислои Cu(2)O(2)O(3)Y соединены в единую структуру ленточными структурами Cu(1)O(4)O(1). Эти ленточные структуры или цепочки, являются резервуаром для снабжения плоскостей мобильными дырками. Процесс допирования дырками соответствует введению (в кислородных баллонах под давлением) кислорода в позиции O(1). В исходном при синтезе изоляторе $YBa_2Cu_3O_6$ позиции O(1) не заняты. Медь в позиции Cu(1) имела двукратную координацию по кислороду, как в Cu_2O , и её валентное состояние было Cu^{1+} . При появлении кислорода в позициях O(1) ионы меди в позиции Cu(1) становятся четырехкратно координированными, т.е. как в соединении CuO и, следовательно, её эффективный заряд меняется на +2. Этой перезарядки, однако, недостаточно для обеспечения электронейтральности всей ячейки $YBa_2Cu_3O_7$. Электронейтральность соблюдается при появлении “размазанного” состояния O^{1-} , точнее сказать – дырки, распределенной по позициям кислорода. Отсюда получается грубая оценка концентрации дырок – 1/7 на одну позицию кислорода.

Более точное представление о распределении дырок можно получить, анализируя данные ядерного магнитного резонанса (ЯМР) о градиентах электрических полей на различных элементах решетки. В последней колонке таблицы 1 приведены данные ЯМР по измерению главных значений тензора градиента электрических полей на ядрах кислорода [13]. Предварительно образцы $YBa_2Cu_3O_7$ были обогащены. Изотопы ^{16}O были заменены на ^{17}O . Изотопы ^{17}O имеют ядерный спин $I=5/2$. Все параметры взаимодействия квадрупольных моментов ядер ^{17}O с действующими на них градиентами электрических полей в кристалле получаются путем расшифровки спектров ЯМР. Символ $V_{\alpha\alpha}$ соответствует главным значениям тензора градиента электрического поля при выборе осей, показанном на рис. 3. Максимальные значения компонент тензора для позиций O(2), O(3) и O(4) – это V_{xx} , V_{yy} и V_{zz} соответственно. А это означает, что дырки на позициях кислорода занимают преимущественно состояния $|2p_x\rangle$, $|2p_y\rangle$ и $|2p_z\rangle$, или по терминологии, принятой в квантовой химии, заселяют σ -орбитали кислорода. С учетом данных ЯМР для ядер Cu(2), Cu(1), ^{137}Ba и ядер Tm , внедренных вместо ионов иттрия (они здесь не приводятся) имеем довольно богатый набор экспериментальных данных для микроскопического расчета градиентов электрических полей во всех элементах решетки. Результат моделирования картины распределения эффективных зарядов, диполей и квадруполь по узлам решетки из работы [14] приведен во второй колонке таблицы 2. Уточненное значение концентрации дырок по позициям кислорода в бислое оказалось равным 0,3. Это удивительно мало по сравнению с обычными сверхпроводниками. Концентрация носителей всего около 0,3, а уже сверхпроводник!

В этом контексте интересен и важен следующий факт, установленный методами фотоэлектронной эмиссии (подробный обзор данных приведен в [15]). Он состоит в том, что площадь, ограничиваемая Ферми-контуром в зоне Бриллюэна $YBa_2Cu_3O_7$, как и в других соединениях ВТСП, аномально большая. По данным фотоэлектронной спектро-

Таблица 1. Главные значения тензора градиента электрических полей на ядрах кислорода в $YBa_2Cu_3O_7$ (10^{21} В/м²)

Позиция кислорода	$V_{\alpha\alpha}$	Расчет [14]	Эксперимент [13]
O(1)	V_{xx}	-7.0	-5.1
	V_{yy}	17.7	17.2
	V_{zz}	-10.7	-12.1
O(2)	V_{xx}	-3.4	-4.0
	V_{yy}	-7.1	-7.6
	V_{zz}	10.5	11.6
O(3)	V_{xx}	12.0	10.5
	V_{yy}	-5.0	-6.3
	V_{zz}	-7.0	-4.2
O(4)	V_{xx}	-3.9	-6.3
	V_{yy}	10.1	10.2
	V_{zz}	-6.2	-3.9

Таблица 2. Параметры зоны проводимости для $YBa_2Cu_3O_7$ и $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$ по результатам анализа данных фотоэмиссионной спектроскопии из [16, 17] (в meV)

	μ	t_1	t_2	t_3	t_4	t_5
$Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$	49.4	73.9	-12.0	16.3	6.3	-11.7
$YBa_2Cu_3O_7$	119	147	-36.5	-2.4	32.4	-1.8

скопии, зависимость энергии квазичастиц от квазиимпульса описывается типичным выражением для приближения сильной связи:

$$\varepsilon_k = \mu + 2t_1(\cos k_x a + \cos k_y a) + 4t_2 \cos k_x a \cos k_y a + 2t_3(\cos 2k_x a + \cos 2k_y a) + 4t_4(\cos 2k_x a \cos k_y a + \cos 2k_y a \cos k_x a) + 4t_5 \cos 2k_x a \cos 2k_y a, \quad (1)$$

где t_1 , t_2 , t_3 – интегралы перескока между первыми, вторыми, третьими и т. д. соседями позиций меди в плоскости Cu(2)O(2)O(3). Их значения (по результатам анализа работ [16, 17] для $YBa_2Cu_3O_7$) приведены в таблице 2. Соответствующие Ферми-контуров приведены на рис. 4. Видно, что площадь, ограничиваемая Ферми-контуром, составляет примерно половину от всей площади первой зоны Бриллюэна. В обычных металлах объем зоны Бриллюэна в k -пространстве, ограничиваемый ферми-поверхностью, пропорционален числу носителей (теорема Латтинжера), и, следовательно, для обычного двумерного металла такие ферми-контуров должны были бы соответствовать концентрации носителей порядка 1. Однако сейчас концентрация носителей на структурную единицу плоскости Cu(2)O(2)O(3) составляет примерно лишь 0,3.

Для количественной характеристики заполнения состояний зоны проводимости по мере допирования удобно ввести понятие спектрального веса (емкости зоны). Это понятие будет пояснено ниже, при обсуждении микроскопических моделей зоны проводимости. Сейчас стоит подчеркнуть, что проблема зарождения зоны проводимости характер-

на не только для купратов, но и для большого класса веществ, получающихся путем легирования мотт-халлбардовских диэлектриков и их аналогов, так называемых диэлектриков с малыми энергиями переноса заряда от анионов к катионам. Ряд экспериментальных фактов свидетельствует о том, что емкости возникающих зон проводимости в них необычны. Они формируются по мере увеличения концентрации носителей необычайно быстро.

Метод ЯМР был среди первых, с помощью которого было установлено, что куперовское спаривание в слоистых купратах не такое, как в обычных металлах. В низкотемпературных сверхпроводниках ответственным за образование куперовских пар является взаимодействие через поле фононов. При переходе в сверхпроводящее состояние щель открывается по всей зоне Бриллюэна однородно, т.е. не зависит от относительного импульса квазичастиц, образующих куперовскую пару. Температурная зависимость скорости ядерной релаксации при $T \leq T_c$ описывается соотношением Аррениуса

$\frac{1}{T_1} \propto \exp\left(-\frac{\Delta}{k_B T}\right)$. Исходя из этой зависимости, собственно, ранее и определяли значение энергии щели Δ [18].

Другая яркая особенность в поведении ядерной релаксации в обычных сверхпроводниках при переходе в сверхпроводящую фазу состоит в следующем: она вначале ускоряется и лишь затем спадает по закону Аррениуса, т.е. имеется пик (подскок) в релаксации при $T \leq T_c$. Факт наблюдения этого пика Хебелем и Сликтером в свое время явился важным аргументом в пользу теории Бардина-Купера-Шриффера (БКШ) [18]. ЯМР в слоистых купратах не показывает обеих этих особенностей. На рис. 5 приведен график температурной зависимости скорости спин-решеточной релаксации ядер меди Cu(2) из обзора [19]. Подскок в скорости релаксации при $T \leq T_c$ отсутствует. Температурный ход релаксации при $T \leq T_c$ не подчиняется закону Аррениуса. В промежуточном интервале температур зависимость скорости релаксации пропорциональна T^3 (рис. 5). Обе эти особенности объясняются, если допустить, что параметр щели Δ зависит от волнового вектора.

Качественно это можно понять следующим образом. Скорость релаксации ядерного спина связана с мнимой частью динамической восприимчивости носителей тока $\text{Im } \chi(q, \omega, T)$ соотношением [21]:

$$\frac{1}{T_{1\alpha}} \propto \frac{T}{N} \sum_q {}^\alpha F(q) \frac{\text{Im } \chi(q, \omega, T)}{\omega}, \quad (2)$$

где ${}^\alpha F(q)$ – форм-фактор, описывающий связь спина ядра со спинами электронов; T – температура; N – число элементарных ячеек; ω – частота ЯМР.

Спиновая восприимчивость носителей тока в теории БКШ определяется формулой [22]:

$$\chi_0(\omega, q) = \frac{1}{N} \sum_k \chi_{0kq}, \quad (3)$$

где

$$\begin{aligned} \chi_{0kq} = & S_{xx} \frac{f_{k+q} - f_k}{\omega + E_k - E_{k+q}} + S_{yy} \frac{f_k - f_{k+q}}{\omega - E_k + E_{k+q}} + \\ & + S_{yx}^{(-)} \frac{f_k + f_{k+q} - 1}{\omega - E_k - E_{k+q}} + S_{xy}^{(+)} \frac{1 - f_k - f_{k+q}}{\omega + E_k + E_{k+q}}, \end{aligned} \quad (4)$$

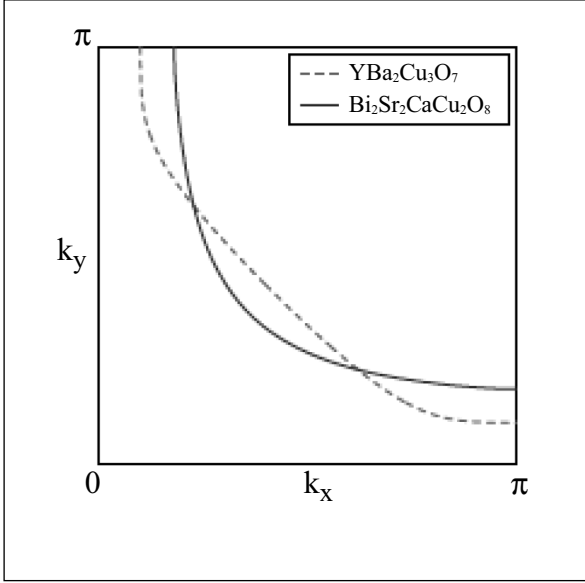


Рис. 4. Ферми-контур для $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (пунктир) и для $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ (сплошная) согласно анализу фотоэмиссионных и данных [16,17]. Соответствующие параметры зоны проводимости приведены в таблице 2

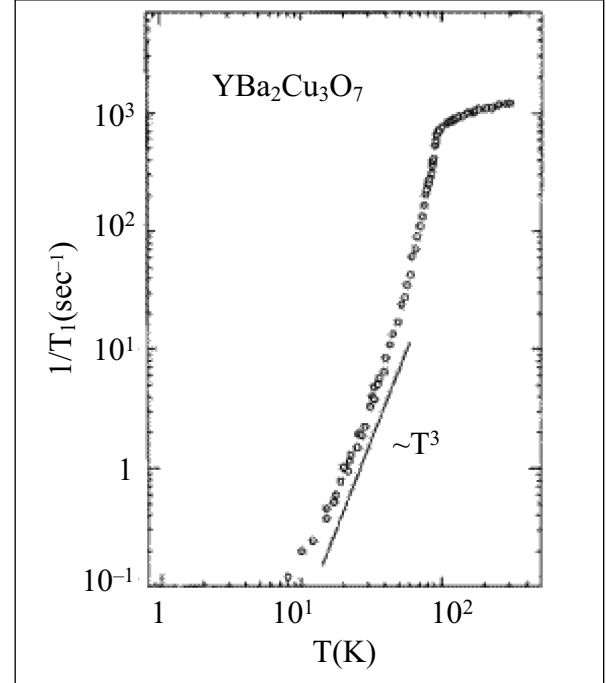


Рис. 5. Температурная зависимость скорости релаксации ядер $\text{Cu}(2)$ в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ [19]

$f_k = \{1 + \exp[\varepsilon_k / k_B T]\}^{-1}$ – функции Ферми. Для сокращения записи факторов когерентности используются обозначения: $S_{xx} = x_k x_{k+q} + z_k z_{k+q}$, $S_{yy} = y_k y_{k+q} + z_k z_{k+q}$, $S_{xy}^{(+)} = x_k y_{k+q} - z_k z_{k+q}$, $S_{yx}^{(-)} = y_k x_{k+q} - z_k z_{k+q}$, в которых

$$x_k = \frac{1}{2} \left[1 + \frac{\varepsilon_k}{E_k} \right], \quad y_k = \frac{1}{2} \left[1 - \frac{\varepsilon_k}{E_k} \right], \quad z_k = \frac{\Delta_k}{2E_k}, \quad (5)$$

$E_k = \sqrt{(\varepsilon_k)^2 + |\Delta_k|^2}$ – энергия боголюбовских квазичастиц [23].

Из (4) видно, что последние два слагаемых описывают поглощение с переходами через щель. При ширине щели больше кванта магнитно-резонансного перехода эти слагаемые малы. Наибольший вклад в релаксацию связан с первыми двумя членами. В качестве множителя они содержат факторы когерентности $S_{xx} = x_k x_{k+q} + z_k z_{k+q}$ и $S_{yy} = y_k y_{k+q} + z_k z_{k+q}$. В тех случаях, когда параметр энергетической щели Δ_k зависит от волнового вектора, эти факторы при суммировании по зоне Бриллюэна меняют знак и, таким образом, их эффект в релаксации ослабляется по сравнению со случаем, когда Δ_k является постоянной. Ослабляется также эффект, связанный с “расталкиванием” плотности состояний на уровне Ферми.

Систематический анализ температурных зависимостей скорости ядерной релаксации, сдвига Найта и данных по рассеянию нейтронов в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ и $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ проведен в работе [24]. В расчете были использованы параметры зоны проводимости и формы поверхностей Ферми, определенные ранее по данным фотоэлектронной спектроскопии (рис.4 и таблица 2). В итоге было найдено, что вся совокупность экспериментальных данных хорошо описывается, если предположить, что зависимость параметра сверхпроводящей щели от волнового вектора и температуры определяется формулой

$$\Delta_k = \frac{\Delta_0}{2} (\cos k_x a - \cos k_y a) \tanh(1.76 \sqrt{T_c / T - 1}). \quad (6)$$

По диагонали зоны Бриллюэна сверхпроводящая щель вообще не открывается, что и объясняет неэкспоненциальное поведение ядерной релаксации и сдвигов линии ЯМР при низких температурах. Другая важная характеристика щели – при повороте координатных осей в плоскости (k_x, k_y) на 90° она меняет знак. Последнее обстоятельство тщательно проверялось ранее в фазово-чувствительных экспериментах, основанных на эффекте Джозефсона. Подробное изложение их приведено в обзоре [25]. В экспериментах по фотоэлектронной эмиссии зависимость щели от волнового вектора типа $\cos k_x a - \cos k_y a$ была промерена напрямую (обзор приведен в [15]). Однако скептики высказывали сомнения в справедливости такого заключения для носителей тока глубоко внутри сверхпроводника, так как при фотоэмиссии выбиваются электроны, главным образом, из приповерхностных слоев. В этой связи анализ данных ЯМР и рассеяния нейтронов имел, в какой то степени, решающее значение. Нейтроны-то уж точно проникают глубоко внутрь образцов.

На рис. 6 приведен график мнимой части спиновой восприимчивости $\chi_0(\omega, q)$ при $T = T_c / 2$ по треугольному контуру зоны Бриллюэна, когда параметр сверхпроводящей щели зависит от волнового вектора как в формуле (6). Хорошо видны “окна прозрачности” на низких частотах. Это обстоятельство оказывается решающим для объяснения резонансного пика в рассеянии нейтронов с энергиями, равными примерно 41 мэВ. Этот пик был обнаружен во Франции почти сразу после открытия ВТСП и затем подробно исследовался в ряде работ (обзоры [27, 28]). Объяснился он следующим образом [29-32]. В общем случае спиновая восприимчивость носителей тока в сверхпроводнике определяется выражением типа

$$\chi(\omega, q) = \frac{\chi_0(\omega, q)}{1 - g(q)\chi_0(\omega, q)}, \quad (7)$$

где $g(q) = g_0 [1 - 0.1(\cos q_x a + \cos q_y a)]$ – это образ Фурье спин-спинового взаимодействия. Величина параметра g_0 была положена равной 0.572 эВ. Равенство нулю знаменателя восприимчивости (7) определяет дисперсию коллективных спиновых колебаний. Если частота этих колебаний попадает в “окно прозрачности”, то она оказывается незатухающей (резонансной). Величина щели в соединении $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ при $Q = (\pi, \pi)$ больше 41 мэВ. По терминологии работы [31], резонансное поглощение с энергией 41 мэВ и волновым вектором $Q \approx (\pi, \pi)$ следует интерпретировать как проявление спинового экситона. Мнимая часть восприимчивости, рассчитанная по формуле (7) из работы [31], показана на рис. 7. Дугообразная дисперсия в положении пика прекрасно согласуется с экспериментальными данными. Это обстоятельство свидетельствует в пользу сделанного предположения о зависимости параметра сверхпроводящей щели от волнового вектора.

Важная роль когерентных факторов хорошо видна при сравнении рис. 6 (спиновая восприимчивость) и рис. 8, на котором приведен график зарядовой восприимчивости $\chi_{ch}(\omega, q)$. Формула для $\chi_{ch}(\omega, q)$ аналогична той, что приведена для $\chi_0(\omega, q)$ (см. (3), (4)). Отличие состоит лишь в факторах когерентности, которые имеют вид: $S_{xx}^{ch} = x_k x_{k+q} - z_k z_{k+q}$, $S_{yy}^{ch} = y_k y_{k+q} - z_k z_{k+q}$, $S_{xy}^{(ch+)} = x_k y_{k+q} + z_k z_{k+q}$, $S_{yx}^{(ch-)} = y_k x_{k+q} + z_k z_{k+q}$. Мнимая часть зарядовой восприимчивости описывает поглощение ультразвука и скорость ядерной релаксации по квадрупольному механизму.

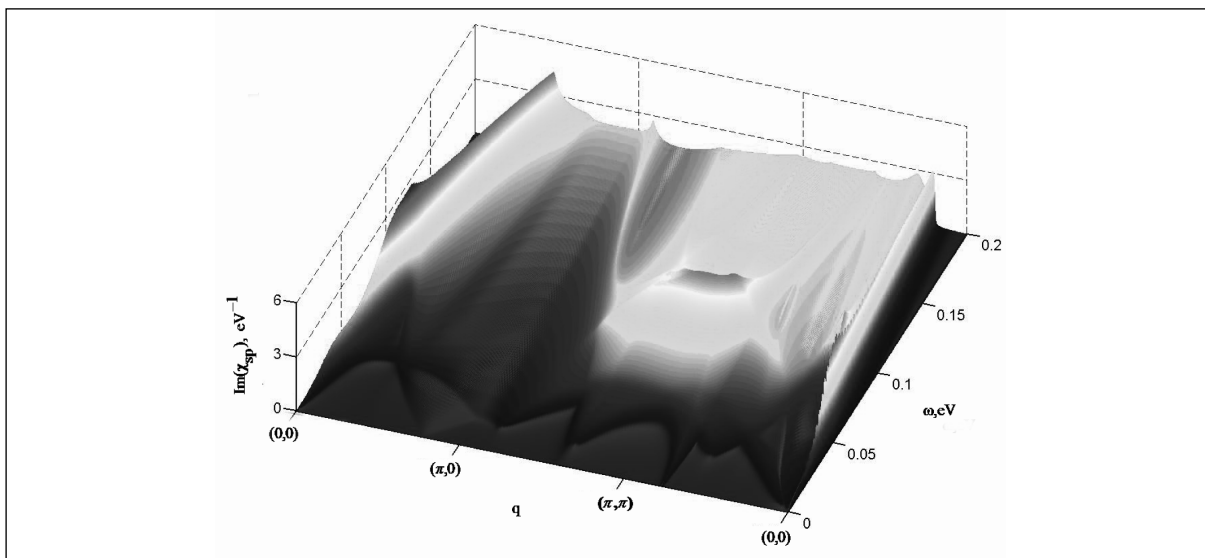


Рис. 6. Мнимая часть спиновой восприимчивости $\chi_{0,sp}(q, \omega)$ для $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ при $T=10\text{K}$

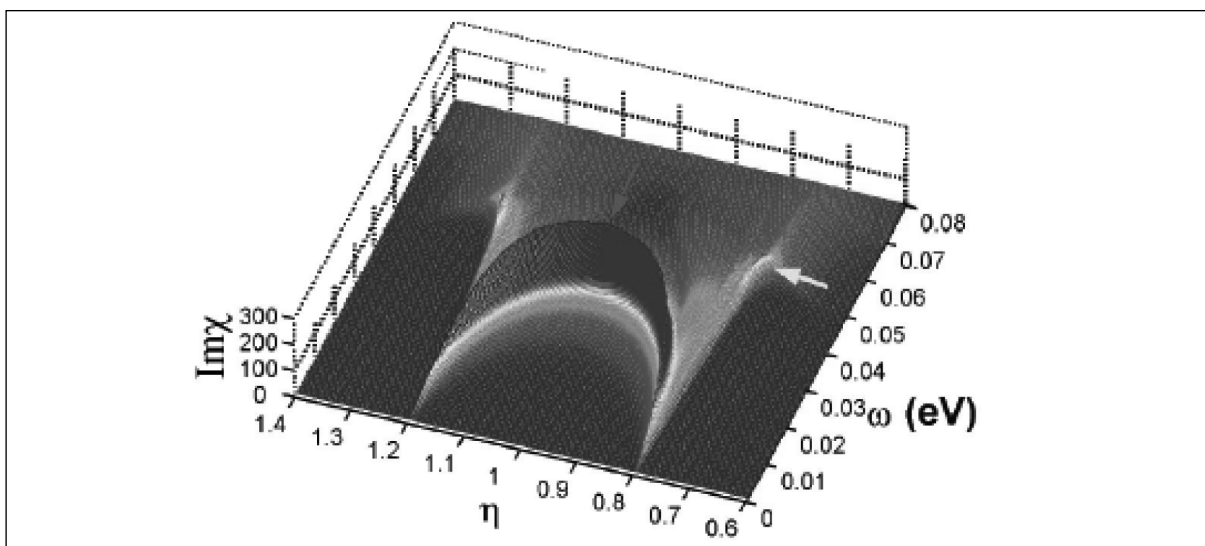


Рис. 7. Мнимая часть восприимчивости, рассчитанная по формуле (6) из работы [31]. По оси абсцис отложено значение волнового вектора по диагонали зоны Бриллюэна $q = \eta(\pi, \pi)$.

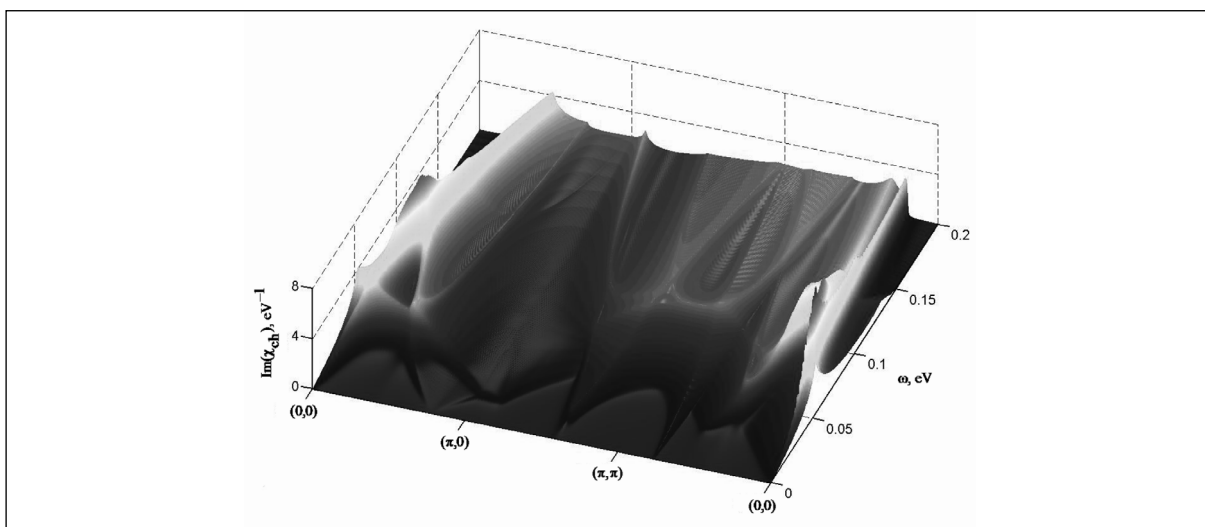


Рис. 8. График мнимой части зарядовой восприимчивости $\chi_{0,ch}(q, \omega)$ для $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ при $T=10\text{K}$

Следует отметить, что идея о необычной сверхпроводимости в купратах появилась сразу же после их открытия и была высказана в ряде работ. С историей вопроса можно познакомиться в книгах [2, 3, 6, 7] и обзорах [32-35]. Еще одна яркая особенность формулы (6), которая, как представляется, проливает свет на механизм высокотемпературной сверхпроводимости: отношение $2\Delta_0 / k_B T_c$, необходимое для описания экспериментальных данных, примерно в 2 раза больше того, которое можно получить в рамках теории БКШ [18]. Более подробно эта проблема будет обсуждаться в разделе о механизме спаривания.

Важная информация о электронном строении медь-кислородных плоскостей может быть получена из анализа форм-факторов, фигурирующих в формуле (2), для различных ядер (обзор приведен в [26]). Так, в случае ядер меди ^{63}Cu , находящихся в плоскостях $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, он имеет вид:

$$^{63}F(q) = [A + 2B(\cos q_x a + \cos q_y a)]^2. \quad (8)$$

Здесь A – это параметр спин-спинового взаимодействия ядра с электроном в той же самой позиции меди. По терминологии, сложившейся в магнитном резонансе, это константа сверхтонкого взаимодействия спина меди, находящегося в состоянии $|x^2 - y^2\rangle$ со спином ядра. В формуле (8) константа B – это параметр взаимодействия ядерного спина со спинами электронов, находящихся на соседних четырех позициях в плоскости $\text{Cu}(2)\text{O}(2)\text{O}(3)$. Это, так называемое, перенесенное сверхтонкое взаимодействие. Важно отметить, что значения этих параметров в сверхпроводнике $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ практически не отличаются от соответствующих значений для родительского соединения $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$. Это обстоятельство указывает на то, что в сверхпроводнике $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ локализованные спины на позициях меди сохраняются. Просто из-за возмущения со стороны спинов дырок, распределенных по позициям кислорода, они быстро флуктуируют.

В заключение этого раздела приведем еще один твердо установленный факт. В последней колонке таблицы 3 собраны критические температуры трех типов слоистых купратов. Через n обозначено число медь-кислородных плоскостей в расчете на одну элементарную ячейку.

Видно, что уже в однослойных соединениях $\text{TlBa}_2\text{CuO}_6$ и $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4-x}$ критические температуры равны 90 (К) и 98(К). Отсюда следует вывод, что для понимания механизма высокотемпературной сверхпроводимости надо начинать рассмотрение с однослойных соединений как наиболее простых, а затем подключать влияние межслойных связей.

4. Модели зон проводимости в ВТСП

Наиболее популярной является так называемая t - J модель. Она была предложена в работе Андерсона [36]. Гамильтониан имеет вид:

$$H_{t-J} = \sum_{i,j,\sigma} t_{ij} X_i^{\sigma,0} X_j^{0,\sigma} + \frac{1}{2} \sum_{i,j} J_{ij} [\mathbf{S}_i \mathbf{S}_j - \frac{n_i n_j}{4}]. \quad (9)$$

Второе слагаемое соответствует суперобменному взаимодействию спинов меди через промежуточные ионы кислорода. Значение параметра J_{ij} между ближайшими соседями в родительских антиферромагнетиках теперь хорошо известно. Так, по данным рассеяния нейтронов в антиферромагнетике La_2CuO_4 , величина $J_1 \cong 135 \text{ meV}$ [37].

Через $X_i^{\sigma,0}$ ($X_j^{0,\sigma}$) обозначены композитные операторы рождения (уничтожения) квазичастиц в нижней хаббардовской подзоне. С обычными фермиевскими операторами они связаны соотношением:

Таблица 3. Критическая температура слоистых соединений [3]

Соединение	Число Cu-O слоев (n)	T _c (K)
Bi ₂ Sr ₂ Ca _{n-1} CuO _{4+2n}	(1)	10
	(2)	85
	(3)	110
TlBa ₂ Ca _{n-1} CuO _{4+2n}	(1)	90
	(2)	110
	(3)	125
	(4)	112
	(5)	105
HgBa ₂ Ca _{n-1} CuO _{2+2n+x}	(1)	98
	(2)	128
	(3)	135

$$\begin{aligned} X_i^{\uparrow,0} &= a_{i,\uparrow}^+ (1 - n_{i,\downarrow}) \\ X_i^{\downarrow,0} &= a_{i,\downarrow}^+ (1 - n_{i,\uparrow}) \end{aligned} \quad (10)$$

Физический смысл круглых скобок в (10) достаточно прост. Носитель рождается в элементарной ячейке (узле решетки) с номером i лишь тогда, когда данный узел не занят другим носителем. Если он занят, то включается кулоновское отталкивание между носителями, и эти двухэлектронные состояния “выталкиваются” в верхнюю хаббардовскую подзону, которая отделена от нижней на энергию $U \approx 6 - 8$ eV. Удобство введения хаббардовских операторов связано с тем, что они диагонализуют оператор кулоновского отталкивания электронов на одном узле $H_0 = U n_{\uparrow} n_{\downarrow}$. Смысл квадратной скобки в (9) также простой. Виртуальные перескоки спина с узла i на узел j возможны только при антипараллельной ориентации спинов, находящихся на этих узлах. Состояния с параллельными спинами электронов на одном узле запрещены принципом Паули. В общем случае, n_i – операторы числа спинов.

Операторы спина в (9) также могут быть представлены через операторы Хаббарда $X^{p,q} = |p\rangle\langle q|$ с помощью соотношений

$$\begin{aligned} s_+ &= s_x + i s_y = X^{\uparrow,\downarrow} \\ s_- &= s_x - i s_y = X^{\downarrow,\uparrow} \\ 2s_z &= X^{\uparrow,\uparrow} - X^{\downarrow,\downarrow} \end{aligned} \quad (11)$$

и, таким образом, весь дальнейший расчет проводится с помощью таких композиционных операторов [38].

Следует отметить, что в 1987 году, когда Андерсон предложил t-J модель для ВТСП, еще не было известно, что носители тока в дырочных ВТСП распределены по позициям кислорода [10]. На рис. 9 приведена энергетическая схема, поясняющая распределение дырок. Спин меди $Cu^{2+}(3d^9)$ находится на дырочной орбитали $|x^2 - y^2\rangle$. Спин дырки, распределенной по позициям кислорода, находится в состоянии с энергией, много меньшей $U \approx 6 - 8$ eV. Из-за виртуальных перебросов дырки с меди на кислород и обратно, имеет место сильное спин-спиновое взаимодействие вида:

$$H_{ex}^{pd} \cong \frac{6|t_\sigma|^2}{U_{aa} - \Delta_{pd}} \left[(\mathbf{s}_p \mathbf{s}_d) - \frac{n_p n_d}{4} \right]. \quad (12)$$

Минимальная энергия соответствует антипараллельной ориентации спинов, а триплетное состояние имеет энергию порядка 2 эВ [39]. Квазичастичному возбуждению соответствует оператор рождения типа

$$\psi_i^{pd,\uparrow} = \frac{1}{\sqrt{2}} [X_i^{\uparrow,\downarrow} P_i^{\uparrow,0} - X_i^{\uparrow,\uparrow} P_i^{\downarrow,0}]. \quad (13)$$

В этом легко убедиться, проверив справедливость уравнения

$$i\hbar \frac{\partial \psi_i^{pd,\sigma}}{\partial t} = [\psi_i^{pd,\sigma}, H_{ex}^{pd}], \quad (14)$$

где индекс σ соответствует проекции спина вверх или вниз. Ограничиваясь лишь такими синглетно-коррелированными квазичастичными возбуждениями, приходим к гамильтониану синглетно-коррелированной зоны проводимости [40-43].

$$H_{S-B} = \sum_{i,j,\sigma} t_{ij} \psi_i^{pd,\sigma} \psi_j^{\sigma,pd} + \frac{1}{2} \sum_{i,j} J_{ij} [S_i S_j - \frac{n_i n_j}{4}] + \frac{1}{2} \sum_{i,j} G_{ij} \delta_i \delta_j. \quad (15)$$

Здесь третье слагаемое добавлено для учета кулоновского взаимодействия носителей тока и взаимодействия через поле фононов. С математической точки зрения операторы $\psi_i^{pd,\sigma}$ имеют много общего с операторами рождения квазичастиц $X_i^{2,\sigma}$, соответствующих верхней хаббардовской подзоне. В этой связи в [39] был сделан вывод, что модель синглетной зоны полностью эквивалентна t-J модели. С физической же точки зрения различия очевидны. Эти различия будут еще более отчетливыми, как только мы захотим уточнить и расширить эти модели. По этой причине в ряде работ предпочитают четко различать их (см. например [40-43]).

Яркой особенностью обеих моделей является отличие антикоммутаторных соотношений операторов квазичастиц от обычных фермиевских

$$\begin{aligned} \{X_i^{\uparrow,0}, X_j^{0,\uparrow}\} &= \delta_{ij} \left(\frac{1-\delta}{2} + S_i^z \right) \\ \{\psi_i^{pd,\uparrow}, \psi_j^{\uparrow,pd}\} &= \delta_{ij} \left(\frac{1+\delta}{2} + S_i^z \right) \end{aligned} \quad (16)$$

Они зависят от концентрации носителей (δ) в расчете на одну ячейку и от намагниченности. Это обстоятельство приводит к тому, что спектральный вес ($f(\delta)$), определяемый как число занятых состояний к числу возможных, меняется нелинейно. Их ход по мере допирования, рассчитанный в простейшем приближении (Хаббард I), приведен на рис. 10. Быстрое нарастание спектрального веса по мере допирования или, иными словами, площади зоны Бриллюэна, ограниченной контуром Ферми, качественно соответствует имеющимся данным по фотоэлектронной эмиссии. Эксперименты по уточнению этой зависимости продолжаются.

Закон дисперсии квазичастиц не является “жестким”. Он зависит от концентрации носителей и средних значений спин-спиновых корреляционных функций $K_{ij} = 4 \langle S_i^z S_j^z \rangle$. Так, эффективные интегралы перескока между ближайшими соседями в выражениях типа (1) перенормируются следующим образом [41, 43]:

$$t_1 \cong t_{01} \left[\frac{1+\delta}{2} + \frac{2+F_t}{1+\delta} K_{01} \right], \quad (17)$$

где t_{01} – затравочное значение интеграла перескока, фигурирующего в формулах (9) и (15); F_t – параметр приближения (он меньше 1). Его значение определяется самосогласованно. Физический смысл квадратной скобки довольно прост. В процессе перескока

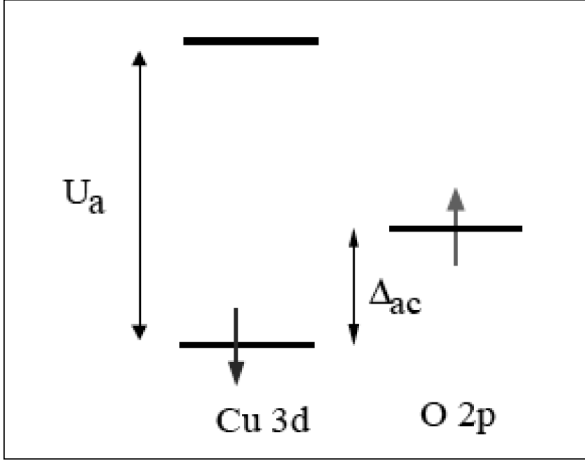


Рис. 9. Схема энергетических состояний дырок меди и кислорода

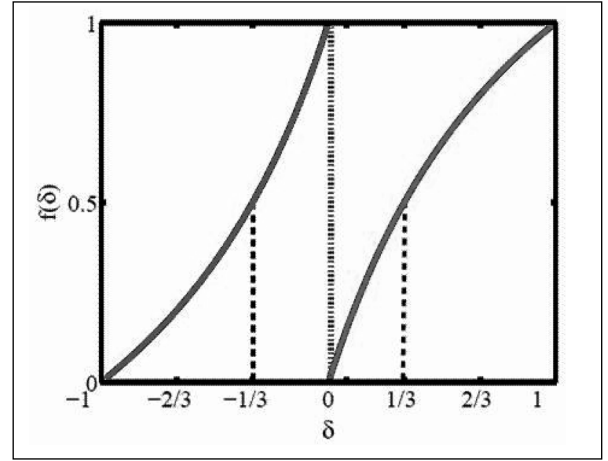


Рис. 10. Графики спектральных весов. Левая сторона ($-1 < \delta < 0$) соответствует t-J модели для электронно допированных ВТСП. Правая – синглетно коррелированной зоне для дырочных ВТСП ($0 < \delta < 1$). Половинное заполнение зон достигается при концентрации носителей $|\delta| = 1/3$

направление спина у носителя не меняется. Следовательно, при антипараллельной ориентации спинов соседних ионов меди перескок должен быть заблокирован. Что и происходит, так как $K_{01} < 0$. Ферромагнитные же корреляции спинов у вторых соседей усиливают амплитуды перескоков t_{02} .

5. Механизм спаривания

В простейшем приближении, когда правые части антикоммутаторов (16) заменяются на числа, уравнение Бардина-Купера-Шриффера имеет вид:

$$\Delta_k = \frac{1}{N} \sum_{k'} V(k-k') \frac{\Delta_{k'}}{2E_{k'}} \tanh\left(\frac{E_{k'}}{2k_B T}\right), \quad (18)$$

где $E_k = \sqrt{(\epsilon_k)^2 + |\Delta_k|^2}$ – энергия боголюбовских квазичастиц; $V(k-k')$ – фурье-образ энергии взаимодействия квазичастиц

$$V(q) = \sum_j (J_{ij} - G_{ij}) \exp(iqR_{jl}). \quad (19)$$

Выделим в ней короткодействующую и дальнoдействующую части $V(q) = V_{ex}(q) + V_0$. Доминирующая часть короткодействующего взаимодействия – это суперобменное. В дальнoдействующей части – взаимодействие через поле фононов и экранированное кулоновское взаимодействие, как в теории БКШ обозначим через V_0 .

$$V(k-k') \cong V_x \cos(k_x - k'_x)a + V_y \cos(k_y - k'_y)a + V_0. \quad (20)$$

Подставив (20) в (18) находим, что решение имеет вид:

$$\Delta_k = \Delta_x \cos k_x a + \Delta_y \cos k_y a + d_x \sin k_x a + d_y \sin k_y a + \Delta_0. \quad (21)$$

Приравнявая коэффициенты перед независимыми функциями слева и справа, находим, что уравнение (18) распадается на пять уравнений. Три из них имеют вид:

$$\begin{aligned}
\Delta_x &= \frac{V_x}{2N} \sum_{k'} \frac{\cos k'_x a}{E_{k'}} \Delta_{k'} \tanh\left(\frac{E_{k'}}{2k_B T}\right), \\
\Delta_y &= \frac{V_y}{2N} \sum_{k'} \frac{\cos k'_y a}{E_{k'}} \Delta_{k'} \tanh\left(\frac{E_{k'}}{2k_B T}\right), \\
\Delta_0 &= \frac{V_0}{2N} \sum_{k'} \theta(\hbar\omega_D - |\varepsilon_{k'}|) \frac{\Delta_{k'}}{E_{k'}} \tanh\left(\frac{E_{k'}}{2k_B T}\right).
\end{aligned} \tag{22}$$

Тэта-функция $\theta(\hbar\omega_D - |\varepsilon_{k'}|)$ в третьем уравнении, как и в теории БКШ, учитывает, что не может быть фононов с частотой, большей предельной частоты ω_D (частота Дебая).

Уравнения для параметров d_x, d_y не выписываются, так как под знаком суммы в них стоят знакопеременные функции и, следовательно, при наличии в зоне Бриллюэна плоскостей симметрии, коэффициенты d_x, d_y равны нулю. Система уравнений (22) решается методом итераций.

Результаты решения удобно классифицировать на основе соображений симметрии. В полносимметричном решении (s-типа) $\Delta_x = \Delta_y$, т.е.

$$\Delta_{ks} = \Delta_{s0}(T)(\cos k_x a + \cos k_y a) / 2 + \Delta_0. \tag{23}$$

Другой возможный тип решения (d-тип) имеет вид:

$$\Delta_{dk} = \Delta_{d0}(T)(\cos k_x a - \cos k_y a) / 2. \tag{24}$$

Численные расчеты [2, 44, 45] и др. показывают, что характер решения по мере заполнения зоны меняется скачком. Это обстоятельство соответствует известной теореме о решении интегральных уравнений. Они должны преобразовываться по одному из неприводимых представлений точечной группы симметрии. Теоретико-групповая классификация решений уравнения БКШ для различных точечных групп симметрии зоны Бриллюэна приведена в [46- 48].

В тех случаях, когда уровень Ферми находится вблизи дна зоны (или потолка), получаются решения s-типа [44]. Если уровень Ферми располагается в области середины зоны, то решения соответствуют симметрии d-типа. Интересно отметить, что рассчитанная температурная зависимость параметра щели соответствует той, что хорошо подходила для описания температурного хода скорости ядерной релаксации и сдвигов Найта [24]. Соответствие расчета экспериментальным данным как по зависимости щели от волнового вектора, так и от температуры, свидетельствует о корректности сделанного предположения. Доминирующим потенциалом спаривания квазичастиц в плоскостях медь - кислород является обменное взаимодействие. Оно обусловлено виртуальными пробросами электрона с одного иона меди на другой. При тетрагональной симметрии решетки, типичное для низкотемпературных сверхпроводников взаимодействие, обусловленное виртуальными процессами испускания и поглощения фононов, конечно, присутствует, но оно “отключено” из-за симметрии. Это особенность решения интегрального уравнения БКШ. Однако проблема еще остается не до конца выясненной. Дело в том, что рассчитанное значение отношения величин $2\Delta_0 / k_B T_c$ в рамках описанной схемы примерно в 2 раза меньше чем нужно для описания экспериментальных данных для оптимально допированных и недопированных образцов. Расчетное значение $2\Delta_0 / k_B T_c \cong 4.2$ соответствует эксперименту лишь при концентрации носителей (x) большей 0.2. На фазовой диаграмме рис. 1 эта область соответствует сильно предопированным образцам. Одну из идей объяснения данной проблемы можно пояс-

нить следующим образом. Согласно формуле (17) значения интегралов перескока сильно зависят от величины спин-спиновых корреляторов. В недодопированной области фазовой диаграммы они значительны, а в сильно передопированной области – пренебрежимо малы. Суммарный спин куперовской пары в купратах равен нулю (синглетное спаривание). А это означает, что по мере появления энергетической щели / затравочной $\Delta_0(T)$ / величина спин-спинового коррелятора для ближайших соседей увеличивается по абсолютной величине, а это приводит к увеличению плотности состояний в зоне проводимости и, следовательно, к увеличению затравочного значения $\Delta_0(T)$. Похожий эффект самосогласования имеет место и в обычных сверхпроводниках с сильным электрон-фонным взаимодействием. Там куперовское спаривание возникает из-за взаимодействия через поле фононов. Соответствующие уравнения самосогласования были получены Элиашбергом. В описанном выше сценарии для купратов важную роль играют колебания спинов. Для самогласованного расчета спин-спиновых корреляторов нужны аналитические выражения для динамической спиновой восприимчивости с учетом, как коллективизированных электронов (дырок), так и спинов, почти локализованных на позициях меди. Эта сложная задача не имеет пока ещё окончательного решения.

Симметричный запрет на смесь решений s- и d- типа снимается при учете ромбических искажений решетки. В этом случае обе функции (23) и (24) соответствуют одному и тому же неприводимому представлению точечной группы. В этом контексте интересно направление исследований о влиянии ромбических искажений на различные характеристики ВТСП, так как они позволяют получить новые сведения о механизмах формирования сверхпроводящей щели. Наличие слабых ромбических искажений кристаллической структуры – довольно распространенное явление в ВТСП. Как видно из рис. 3, в соединении $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ они обусловлены структурой лент $\text{Cu}(1)\text{O}(1)$. Более точные измерения картины неупругого рассеяния нейтронов, естественно, обнаружили влияние ромбических искажений. Их интерпретация дана в [49, 50]. Существенный момент интерпретации – смесь компонент s- и d- типа; Δ_0 - компонента, будучи связанной с взаимодействием через поле фононов, должна иметь типичный для БКШ изотопический эффект, в то время как компонента $\Delta_{s0}(T)$ не должна его иметь. Этот важный аспект проблемы спаривания, по-видимому, будет предметом ближайших исследований.

В теории металлов известно косвенное взаимодействие локализованных спинов через электроны проводимости (взаимодействие Рудермана – Киттеля – Касуя – Иосиды). Оно более дальнедействующее по сравнению с суперобменным взаимодействием, и обычно выражается через функцию спиновой восприимчивости. Нечто похожее, по-видимому, имеет место и в слоистых купратах. В них имеются локализованные спины и коллективизированные носители тока. Обе эти подсистемы тесно переплетены между собой. Однако задача установления вида функций зарядовой и спиновой восприимчивостей купратов довольно сложна. По этой причине обычно исследователи берут упрощенный вид функций восприимчивостей. Один из новых результатов, полученных на этом пути – наличие поправок к зависимости щели от волнового вектора в виде высших гармоник d-типа $(\cos 2k_x a \cos k_y + \cos k_x a \cos 3k_y)$. Этот результат легко понять, так как при учете восприимчивости фактически подключаются взаимодействия третьих, четвертых и т. д. соседей. Детали расчетов спаривания с помощью полуэмпирических функций восприимчивостей, можно посмотреть в обзорах [32-35].

6. Псевдощелевое состояние. Модель ферми-дуг

На фазовой диаграмме (рис. 1) обозначена псевдощелевая область. Границе раздела областей “псевдощель” – “нормальный металл” соответствует температура T^* . Многочисленные экспериментальные данные (ЯМР, туннельная спектроскопия, измерения температурного хода удельной теплоемкости, удельного сопротивления, фотоэмиссия, термоЭДС, оптическая проводимость и др.) указывают на то, что при $T_c < T < T^*$ в плотности состояний на уровне Ферми имеется провал – псевдощель (обзоры [51-55]). Один из возможных вариантов объяснения этого явления связывается с проявлением куперовских пар, но без фазовой когерентности среди них. В этом сценарии, однако, не ясно, почему поведение линии раздела T^* не коррелирует с ходом линии T_c по мере изменения концентрации носителей. К этому возражению недавно добавились новые [56], однако окончательный вывод, по-видимому, делать рано. В другом сценарии появление псевдощели связывается с неустойчивостью нормального состояния квазидвумерного металлического состояния медь-кислородных плоскостей по отношению к образованию волн зарядовых или спиновых плотностей. Расчеты динамической спиновой восприимчивости по формуле (3) показывают, что главный пик в восприимчивости, при ферми-контурах, представленных на рис. 4, соответствует значению волнового вектора $Q = (\pi, \pi)$. Это, так называемые топологические особенности ферми-контуров. Из-за процессов переброса квазичастиц с одного участка контура Ферми на другой (эти участки контуров называют “горячими точками”) энергия системы носителей тока может спонтанно понизиться. В плотности состояний на поверхности Ферми появляется провал – псевдощель. Часть ферми-контура “отсекается” [57]. Вместо ферми-контуров, изображенных на рис. 4, остаются ферми-дуги (см. рис. 11). На этих ферми-дугах и открывается сверхпроводящая щель при $T \leq T_c$. Энергия квазичастиц на поверхности Ферми вблизи горячих областей имеет “разрыв”. Он приближенно может быть описан формулой:

$$E_{1,2} = \frac{\varepsilon_k + \varepsilon_{k+Q} - 2\mu}{2} \pm \frac{1}{2} \sqrt{(\varepsilon_k - \varepsilon_{k+Q})^2 + |D_k|^2}, \quad (25)$$

где значение корня берется положительным при $\varepsilon_k - \varepsilon_{k+Q} > 0$ и отрицательным при $\varepsilon_k - \varepsilon_{k+Q} < 0$. Зависимость параметра псевдощели (D_k) от волнового вектора и температуры – в центре внимания современных исследований. Другое важное направление исследований – поведение линии T^* под сверхпроводящим куполом. По мнению ряда исследователей, линия T^* доходит до оси абсцисс без изменения наклона. По мнению других – она плавно соединяется с линией T_c и затем следует ей. Имеется еще и третий вариант. Сверхпроводящая и псевдощелевая фазы конкурируют друг с другом и практически не сосуществуют. В этом случае, как показывают расчеты [58] и недавние эксперименты по фотоэмиссии и магнитной глубине проникновения [59,60], граница существования псевдощелевой фазы практически заканчивается на линии подъема у сверхпроводящего купола.

В недавней работе [61] методом фотоэлектронной эмиссии подробно изучено соединение $(Bi, Pb)_2Sr_2CuO_6$. Зондируемые точки на ферми-контуре изображены кружочками (рис. 12). Критическая температура перехода в сверхпроводящее состояние у этого соединения равна 21K, а провал в плотности состояний регистрируется уже при $T^* \cong 75K$. В отличие от ранних работ, авторы промерили температурную зависимость величины псевдощели во всех изображенных точках ферми-контура. Ранее, как правило, изучались лишь области (А) и (В) на поверхности Ферми. В области (В) есть только псевдощель, в

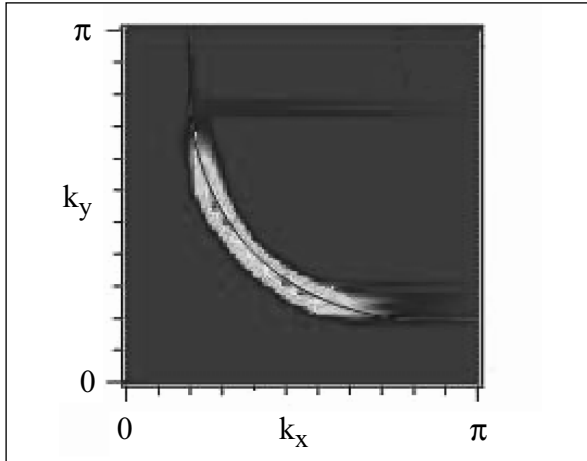


Рис. 11. Ферми-дуги соединения $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ в псевдощелевой фазе по данным фотоэлектронной эмиссии при $T=140\text{ K}$ [57]

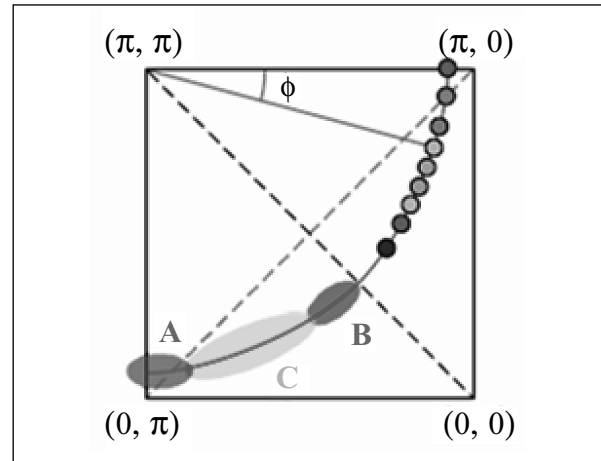


Рис. 12. Различные области на ферми-контуре в соединении $(\text{Bi}, \text{Pb})_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$ по данным работы [61]: А – область с максимальным значением псевдощели (горячие точки); В – область для реализации сверхпроводящей щели при $T < T_c$; С – странная переходная область, в которой величина T^* зависит от угла ϕ

(А), главным образом, только сверхпроводящая щель. Точка пересечения ферми-контуров со вспомогательной пунктирной линией $(0, \pi) - (\pi, 0)$ соответствует углу $\phi \cong 5^\circ$. Это и есть так называемая "горячая точка" (область), в окрестности которой в законе дисперсии квазичастиц /см. (24)/ на ферми-уровне появляется разрыв (псевдощель) с параметром D_k . В этой точке D_k максимально большое (12 мэВ). Затем, по мере перехода к точкам $\phi \cong 11^\circ, 15^\circ, 18^\circ, 23^\circ, 27^\circ, 31^\circ$, величина псевдощели уменьшается. Таким образом, бесщелевыми при $T \cong T_c$ остаются лишь ферми-дуги с $54^\circ \leq \phi \leq 36^\circ$. Величина псевдощели в несверхпроводящей фазе (при $T=24\text{ K}$) хорошо аппроксимируется зависимостью вида $D_k = D(T)(\cos k_x a - \cos k_y a)$.

Неожиданными и удивительными оказались результаты измерений температурной зависимости. Найдено, что $D(T) \cong D_0 \sqrt{1 - \frac{T}{T^*(\phi)}}$, причем параметр $T^*(\phi)$ пропорционален величине щели при $T = 10\text{ K}$ (ниже T_c !). По мнению авторов, поведение псевдощели вблизи горячих точек действительно может быть объяснено неустойчивостью по отношению к волнам зарядовых или спиновых плотностей. Но вдали от этих точек, т.е. в области (С) (рис. 12), поведение псевдощели имеет много общего с поведением сверхпроводящей щели, и, следовательно, псевдощель можно рассматривать (вне горячих областей) как предшественника сверхпроводящей щели. Таким образом, оба сценария возникновения псевдощели оказываются взаимодополняющими. Они реализуются на различных участках ферми-контуров. Разгадка проблемы псевдощели, несомненно, будет способствовать окончательному консенсусу в понимании механизма ВТСП.

В заключение отметим, что приведенное выше изложение, конечно, упрощено. Это необходимо на первоначальных этапах знакомства с проблемой ВТСП. Более обстоятельное изложение затронутых проблем заинтересованный читатель может найти в приведенных ссылках и в интернете, например, в электронном архиве cond-mat arXiv.lonl.gov по ключевым словам.

Таблица 4. Достижения технологов по улучшению критических параметров купратных сверхпроводников

годы	$J_c, A/cm^2$	H_{2c}, T	длина кабеля
1986-1989	10	0.01	-
1990-1993	1000	1	1 метр
1996	100000	9	50 метров

7. Технические применения ВТСП

Для технических приложений важны следующие три параметра сверхпроводников: критическая температура (T_c), критический ток (J_c), критическое магнитное поле (H_{2c}), а также технологическая простота изготовления гибких проводов.

1) Критическая температура перехода в сверхпроводящее состояние (T_c) должна быть выше температуры сжижения азота (77K). Провода из ВТСП, помещенные в заполненные жидким азотом трубы, могут передавать электроэнергию без потерь. Получение и хранение жидкого азота достаточно дешево и безопасно.

2) Критическое значение тока (J_c) – это максимальное значение тока, которое не разрушает сверхпроводимость. Оно должно быть достаточно большим. На заре исследований по ВТСП использовались керамические образцы, и значение этого параметра было мало (см. таблицу 4), поэтому отношение технологов к купратам было достаточно скептическим. Отношение фирм разработчиков изменилось, после того как они освоили технологию упаковки “слой к слою”, так как значение критического тока резко возросло.

3) Критическое значение поля (H_{2c}) – это максимальное значение магнитного поля, которое не разрушает сверхпроводимость. Купратные сверхпроводники относятся к классу сверхпроводников второго рода. По мере нарастания напряженности магнитного поля оно проникает в толщу сверхпроводника в виде вихрей Абрикосова. Критическое поле образования вихрей – это H_{1c} . Затем, по мере нарастания напряженности, размеры вихрей растут, и при достижении напряженности H_{2c} сверхпроводимость разрушается. Ясно, что этот параметр тоже должен быть достаточно большим. В первые годы исследований по ВТСП (в 1986-89 годах) критическое поле H_{2c} составляло всего 0.01Т. Как видно из таблицы 4, уже к 1996 году были изготовлены гибкие кабели длиной около 50 метров и более с критическими значениями $J_c \cong 10^6 A/cm^2$ и $H_{2c} \cong 6 Tesla$. Были изготовлены электромоторы с мощностью порядка 200 лошадиных сил. Обзор применений ВТСП к 1995 году приведен в [62]. Технологические применения стали еще более привлекательными, когда было освоено изготовление сверхпроводящих интерференционных устройств (СКВИД) высокой чувствительности, легких электромоторов (легче их аналогов на обычных проводах в 7 раз!), томографов на сверхпроводящих магнитах, динамических синхротронных токоприемников, фильтров для беспроводной связи. Обзор достижений на 2007 год приведен в [63]. С новейшими достижениями в области перспективных технологий с использованием высокотемпературных сверхпроводников можно познакомиться в экспресс-бюллетене “ПерсТ”: <http://perst.issph.kiae.ru> или по адресу: <http://perst.issp.ras.ru>

Большое внимание технологов привлекает новый класс высокотемпературных сверхпроводников типа $SmFeAsO_{1-x}F_x$ [8,9]. Для них наивысшая к настоящему времени $T_c^{\max}$ составляет 57К, однако в отличие от купратов железосодержащие ВТСП более тех-

нологичны. Длины опытных сверхпроводящих кабелей уже достигают километров. Осталось поднять критическую температуру выше 77К.

Автор благодарен Андрею Алееву и Марселю Файзуллину за техническую помощь при оформлении рисунков. Обзор написан при поддержке программы РНП № 2.1.1/6183

Литература

1. *Bednorz J.G. and Muller K.A.* Possible high T_c superconductivity in Ba-La-Cu-O system // *Z. Phys. B-Condensed Matter*, 1986, **64**, 189-193.
2. *Плакида Н.М.* Высокотемпературные сверхпроводники // Международная программа образования, М., 1996, 288 с.
3. *Fossheim K., Sudbo A.* Superconductivity, Physics and Applications // John Wiley & Sons. Ltd., 2004, 333 pp.
4. *Putlin S.N., Antipov E.V., Chamaissen O., Maresio M.* Superconductivity at 94K in $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+x}$ // *Nature*, 1993, **362**, 226-227.
5. *Shilling A., Contoni M., Guo J.D., Ott H.R.* Superconductivity above 130K in the Hg-Ba-Ca-Cu-O system // *Nature*, 1993, **363**, 56-57.
6. *Bennemann K.H., Ketterson J.B.* Superconductivity: Conventional and Unconventional Superconductors // Springer, 2008, **1**, 762 pp.
7. *Bennemann K.H., Ketterson J.B.* Superconductivity: Novel Superconductors // Springer, 2008, **2**, 805 pp.
8. *Исюмов Ю.А., Курмаев Э.З.* // УФН, 2008, **178**, 1307-1334.
9. *Садовский М.В.* // УФН, 2008, **178**, 1243-1272.
10. *Nucker N., Fink J., Fuggle J.C., Durham P.J., Temmerman W.M.* Evidence for holes on oxygen sites in the high- T_c superconductors $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ and $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ // *Phys. Rev. B.*, 1988, **37**, 5158, 5 pp.
11. *Walsted R.E.* The NMR Probe of High- T_c Materials // Springer, Berlin, Heidelberg, 2008, 267 pp.
12. *Jorgenson J.D., Veal B.W., Kwok W.K., Crabtree G.W., Umezawa A., Nowicki L.J. and Paulikas A.P.* Structural and superconducting properties of orthorhombic and tetragonal $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$: The effect of oxygen stoichiometry and ordering on superconductivity // *Phys. Rev. B*, 1987, **36**, 5731, 4 pp.
13. *Takigawa M., Hammel P.C., Heffner R.H., Fisk Z., Ott K.C., Thompson J.D.* ^{17}O NMR study of local spin susceptibility in aligned $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ powder // *Phys. Rev. Lett.*, 1989, **63**, 1865, 4 pp.
14. *Еремин М.В., Лавизина О.В.* Единая картина распределения градиентов электрических полей на ядрах Cu, O и Tm в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ // ЖЭТФ, 1997, **111**, 144, 14 с.
15. *Damascelli A., Hussain Z., Shen Z.-X.* Angle-resolved photoemission studies of the cuprate superconductors // *Reviews of Modern Physics*, 2003, **75**, 473, 32 pp.
16. *Norman M.* Magnetic collective mode dispersion in high-temperature superconductors // *Phys. Rev. B.*, 2000, **63**, 092509, 3 pp.
17. *Eschrig M., Norman M.* Effect of the magnetic resonance on the electronic spectra of high- T_c superconductors // *Phys. Rev. B.*, 2003, **67**, 144503, 23 pp.
18. *Шрифффер Дж.* Теория сверхпроводимости // Наука, М., 1970, 311 с.
19. *Asayama K., Kitaoka Y., Zheng Guo-qing, Ishida K.* Prog., NMR studies of high T_c Superconductors // *Nucl. Mag. Res. Spectr.*, 1996, **28**, 221-253.
20. *Takigawa M., Reyes A.P., Hammel P.C., Thompson J.D., Heffner R.H., Fisk Z., Ott K.C.* Cu and O NMR studies of the magnetic properties of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.63}$ ($T_c=62$ K) // *Phys. Rev. B.*, 1991, **43**, 247, 11 pp.
21. *Moriya T.* The Effect of Electron-Electron Interaction on the Nuclear Spin Relaxation in Metals // *J. Phys. Soc. Japan*, 1963, **18**, 516-520.
22. *Bulut N., Scalapino D.J.* Analysis of NMR data in the superconducting state of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ // *Phys. Rev. Lett.*, 1992, **68**, 706, 4 pp.
23. *Абрикосов А.А.* Основы теории металлов // Наука, М., 1987, 520 с.
24. *Mayer T., Eremin M., Eremin I. and Meier P.F.* Spin dynamics of itinerant holes in HTSC cuprates; the singlet – correlated band model and its application // *J. Phys.: Cond. Matter*, 2007, **19**, 116209, 18 pp.
25. *Tsuei C.C., Kirtly J.R.* Phase-Sensitive Test of Pairing Symmetry in Cuprate Superconductors // In book: *Bennemann K.H., Ketterson J.B. (eds), Superconductivity: Novel Superconductors*, Springer, 2008, **2**, 869-913.
26. *Barzykin V., Pines D.* Universal Behavior and the Two-component Character of Magnetically Underdoped Cuprate Superconductors // *Advances in Physics*, 2009, **53**, 1-65.

27. *Bourges P.* From Magnons to the Resonance Peak: Spin Dynamics in High-T_c Superconducting Cuprates by Inelastic Neutron Scattering Experiments // In book: Bok J., Deutscher G., Pavuna D., Wolf S.A. (eds), The Gap Symmetry and Fluctuations in High Temperature Superconductors, Plenum, N.Y., 1998, 349-372.
28. *Eschrig M.* // Advances in Physics, 2006, **55**, 47-183.
29. *Onufrieva F., Pfeuty P.* Spin dynamics of a two-dimensional metal in a superconducting state: Application to the high-T_c cuprates // Phys. Rev. B., 2002, **65**, 054515, 11 pp.
30. *Schnyder P., Bill A., Mudry C., Gilardi R., Ronnow H.M., Mesot J.* Influence of higher *d*-wave gap harmonics on the dynamical magnetic susceptibility of high-temperature superconductors // Phys. Rev. B., 2004, **70**, 214511, 13 pp.
31. *Eremin I., Morr D.K., Chubukov A.V., Norman M.* Novel neutron resonance mode in *d_{x²-y²}*-wave superconductors // Phys Rev. Lett., 2005, **94**, 147001, 4 pp.
32. *Scalapino D.J.* The case for *d_{x²-y²}* pairing in the cuprate superconductors // Phys. Rep., 1995, **250**, 329-365.
33. *Исюмов Ю.А.* Спин-флуктуационный механизм высокотемпературной сверхпроводимости и симметрия параметра порядка // УФН, 1999, **169**, 225-254.
34. *Chubukov A.V., Pines D., Schmalien J.* A Spin Fluctuation Model for d-Wave Superconductivity // In book: Bennemann K.H., Ketterson J.B. (eds), Superconductivity: Novel Superconductors, Springer, **2**, 2008, pp.1349-1414.
35. *Manske D., Eremin I. and Bennemann K.H.* Electronic Theory for Superconductivity in High-T_c Cuprates and Sr₂RuO₄ // In book: Bennemann K.H., Ketterson J.B. (eds), Superconductivity: Novel Superconductors, Springer, 2008, **2**, 1415-1516.
36. *Anderson P.W.* The resonating valence bond state in La₂CuO₄ and superconductivity // Science, 1987, **235**, 1196-1198.
37. *Aeppli G., Hyden S.M., Mook H.A., Fisk Z., Cheong S.W., Rytz D., Remeika J.P., Espinosa G.P., Cooper A.S.* Magnetic dynamics of La₂CuO₄ and La_{2-x}Ba_xCuO₄ // Phys Rev. Lett., 1989, **62**, 2052-2055.
38. *Исюмов Ю.А., Чащин Н.И., Алексеев Д.С.* Теория сильно коррелированных систем. Метод производящего функционала // Ижевск, 2006, 381 с.
39. *Zhang F.C. and Rice T.M.* Effective Hamiltonian for the superconducting Cu oxides // Phys. Rev. B, 1988, **37**, 3759-3761.
40. *Ерёмин М.В., Соловьянов С.Г., Варламов С.В.* К теории электронной структуры и спиновой восприимчивости La_{2-x}Sr_xCuO₄ // ЖЭТФ, 1997, **112**, 1763-1777.
41. *Plakida N.M., Hayn R. and Richard J.-L.* Two-band singlet-hole model for the copper oxide plane // Phys. Rev. B, 1995, **51**, 16599-16667.
42. *Вальков В.В., Коровушкин М.М., Барабанов А.Ф.* Эффективные взаимодействия и природа куперовской неустойчивости спиновых поляронов на 2D решетке Кондо // Письма в ЖЭТФ, 2008, **88**, 426-430.
43. *Еремин М.В., Алеев А.А., Еремин И.М.* Динамическая спиновая восприимчивость дырочных ВТСП в модели синглетно-коррелированной зоны // ЖЭТФ, 2008, **133**, 862-874.
44. *Еремин М.В., Ларионов И.А.* Дисперсия энергетической щели в слоистых купратах // ЖЭТФ, 1995, **62**, 192-196.
45. *Шнейдер Е.И., Овчинников С.Г.* Фононный и магнитный механизмы спаривания в высокотемпературных сверхпроводниках в режиме сильных корреляций // Письма в ЖЭТФ, 2006, **83**, 462-466.
46. *Sigrist M., Rice T.M.* Symmetry classification of states in high temperature superconductors // Z. Phys. B.: Condensed Matter, 1987, **68**, 9-14.
47. *Sigrist M., Ueda K.* Phenomenological Theory of unconventional superconductivity // Rev. Mod. Phys., 1991, **63**, 239-311.
48. *Минеев В.П., Самохин К.В.* Введение в теорию необычной сверхпроводимости // МФТИ, М., 1998. 142 с.
49. *Eremin I., Manske D.* Fermi-Liquid-Based Theory for the In-Plane Magnetic Anisotropy in Untwinned High-T_c Superconductors // Phys. Rev. Lett., 2006, **94**, 067006, 4 pp.
50. *Schnyder A.P., Manske D., Mudry C. and Sigrist M.* Theory for inelastic neutron scattering in orthorhombic high-T_c superconductors // Phys Rev B., 2006, **73**, 224523, 8 pp.
51. *Садовский М.В.* Псевдощель в высокотемпературных сверхпроводниках // УФН, 2001, **171**, 539-564.
52. *Timusk T., Statt B.W.* The pseudogap in high-temperature superconductors: an experimental survey // Rep. Prog. Phys., 1999, **62**, 61-122.
53. *Norman M.R., Pines D., Kallin C.* The pseudo gap: friend or foe in high-T_c // Advances in Physics, 2005, **54**, 715-33.
54. *Tallon J.L., Loram J.W.* // Physica C, 2001, **349**, 53.

55. *Huffner S., Hossain M., Damascelli A., Sawatzky G.A.* Two gaps make a high-temperature superconductor // *Rep. Prog. Phys.*, 2008, **71**, 062501, 37 pp.
56. *Опенев Л.* // *ПерсТ*, 2008, **15** (7), 1.
57. *Norman M.R., Kanigel A., Randeria M., Chatterjee U. and Campuzano J.C.* Modeling the Fermi arc in under-doped cuprates // *Phys Rev. B.*, 2007, **76**, 174501, 7 pp.
58. *Еремин М.В., Ларионов И.А.* Особенности d-спаривания в бислойных купратах при пайерсовской не-стабильности нормальной фазы // *Письма в ЖЭТФ*, 1998, **68**, 583-611.
59. *Khasanov R., Kondo T., Takeuchi P., Strassle S., Heron D.O.G., Kaminski A., Keller H., Lee S.L., Takeuchi T.* Evidence for a Competition between the Superconducting State and the Pseudo gap State of $(\text{BiPb})_2(\text{SrLa})_2\text{CuO}_{6+}$ from Muon Spin Rotation Experiments // *Phys. Rev. Lett.*, 2008, **101**, 227002, 4 pp.
60. *Kondo T., Khasanov P., Takeuchi T., Schmalian J., Kaminski A.* Competition between the pseudo gap and superconductivity in the high- T_c copper oxides // *Nature*, 2009, **457**, 296-300.
61. *Nakayama K., Sato T., Sekiba Y., Terashima K., Richard P., Takahashi T., Kudo K., Okumura N., Sasaki T., Kobayashi N.* Evolution of a pairing-induced pseudo gap from the superconducting gap of $(\text{Bi, Pb})_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$ // *Phys. Rev. Lett.*, 2009, **102**, 227006, 4 pp.
62. *Lubkin G.B.* Applications of High-Temperature Superconductors Approach the Marketplace // *Physics Today*, 1995, **48** (3), 20-23.
63. *Molozemov A.P., Mannhart J., Scalapino D.* High-Temperature Cuprate Superconductors Get to Work // *Physics Today*, 2005, **58** (4), 41-47.

ELECTRONIC STRUCTURE MODELS OF HIGH TEMPERATURE SUPERCONDUCTORS

M.V. Eremin

Kazan State University
Mikhail.Eremin@ksu.ru

Received 15.05.09

Review is intended for readers wishing to study the high-temperature superconductivity phenomena. Based on nuclear magnetic resonance, photoemission spectroscopy and neutron scattering the experimental data on details of electronic structure for layered cuprates are briefly described. Possible microscopic models of conducting band, the momentum dependence of the superconducting order parameter and unresolved problems for high-temperature superconductors are briefly discussed.