

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК

ФИЗИЧЕСКИЙ
ИНСТИТУТ
имени
П.Н.Лебедева



Ф И А Н

ПРЕПРИНТ

А.И.ГОЛОВАШКИН

10

**ВТСП – НЕОБЫЧНЫЕ ОБЪЕКТЫ
ФИЗИКИ ТВЕРДОГО ТЕЛА**

МОСКВА 2005

ВТСП – необычные объекты физики твердого тела¹.

А.И.Головашкин

Содержание	Стр.
1. Введение: что необычно в ВТСП?	3
2. Классы ВТСП-соединений	5
3. Можно ли увеличить T_c ?	7
4. Структура. Сверхструктурная модуляция, страйпы	9
5. Сопротивление $R(T)$	11
6. Поведение критической температуры	14
7. Аномалия $H_{c2}(T)$	20
8. Аномалии других свойств	21
9. Псевдощель. Фазовая диаграмма	25
10. Механизмы ВТСП. d-спаривание	28
11. Заключение	31

Аннотация

Рассмотрены некоторые необычные и аномальные свойства высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП). Аномалии – общее свойство ВТСП-систем. Понимание природы аномалий ВТСП-систем важно для выяснения механизма их сверхпроводимости.

¹Доклад в ОКРФ ФИАН 27-2-2004 г.

1. Введение.

Делать обзор по высокотемпературным сверхпроводникам сейчас – это в какой-то мере авантюра: слишком широка область исследований и приложений. Поэтому я выбрал одно, на мой взгляд, важное и интересное направление в этой области, но и оно слишком большое. Так что некоторые вопросы по необходимости придется осветить бегло.

1. История.

Открытие высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП) – это не только революция в области сверхпроводимости, но и одно из важнейших открытий в физике твердого тела. На Рис.1 показано, как росла максимальная температура перехода в сверхпроводящее состояние с момента обнаружения сверхпроводимости Камерлинг Оннесом в 1911 году. Ясно видно, что в 1986-1987 годах произошло нетривиальное событие в этой области физики.

2. Что необычно в ВТСП?

Чем дальше изучают эти соединения, тем более необычные свойства находят.

Что же представляется необычным (по сравнению с «обычными» сверхпроводниками и нормальными металлами)?

1) Высокие критические температуры T_c , превышающие под давлением 160К.

2) Огромные параметры решеток, которые могут достигать нескольких десятков Ангстрем. Это абсолютно необычно для твердого тела.

3) Слоистая структура. Огромная анизотропия свойств.

4) Антиферромагнитное упорядочение при малом легировании (в купратах).

5) Сверхструктурная модуляция заряда (волна зарядовой плотности).

6) Фононные аномалии.

7) Аномалии свойств:

-температурной зависимости сопротивления $R(T)$;

-теплового расширения;

-теплоемкости;

-теплопроводности;

-поглощения и скорости ультразвука;

-упругих модулей;

-необычное влияние магнитного поля на тепловые характеристики, скорость и поглощение ультразвука, упругие модули;

-необычно большие изменения структурных параметров вблизи T_c ;

-необычная температурная зависимость верхнего критического

магнитного поля $H_{c2}(T)$;

-наличие необычных линий ЭПР и др.

8) Псевдощель – уникальное явление в физике твердого тела.

9) Страйпы.

Список внушительный. Наконец, «только что» обнаружено ВТСП соединение MgB_2 с двумя сверхпроводящими щелями. Это также необычно для сверхпроводников. Фактически аномальным является уже нормальное состояние этих соединений.

Максимальные критические температуры.

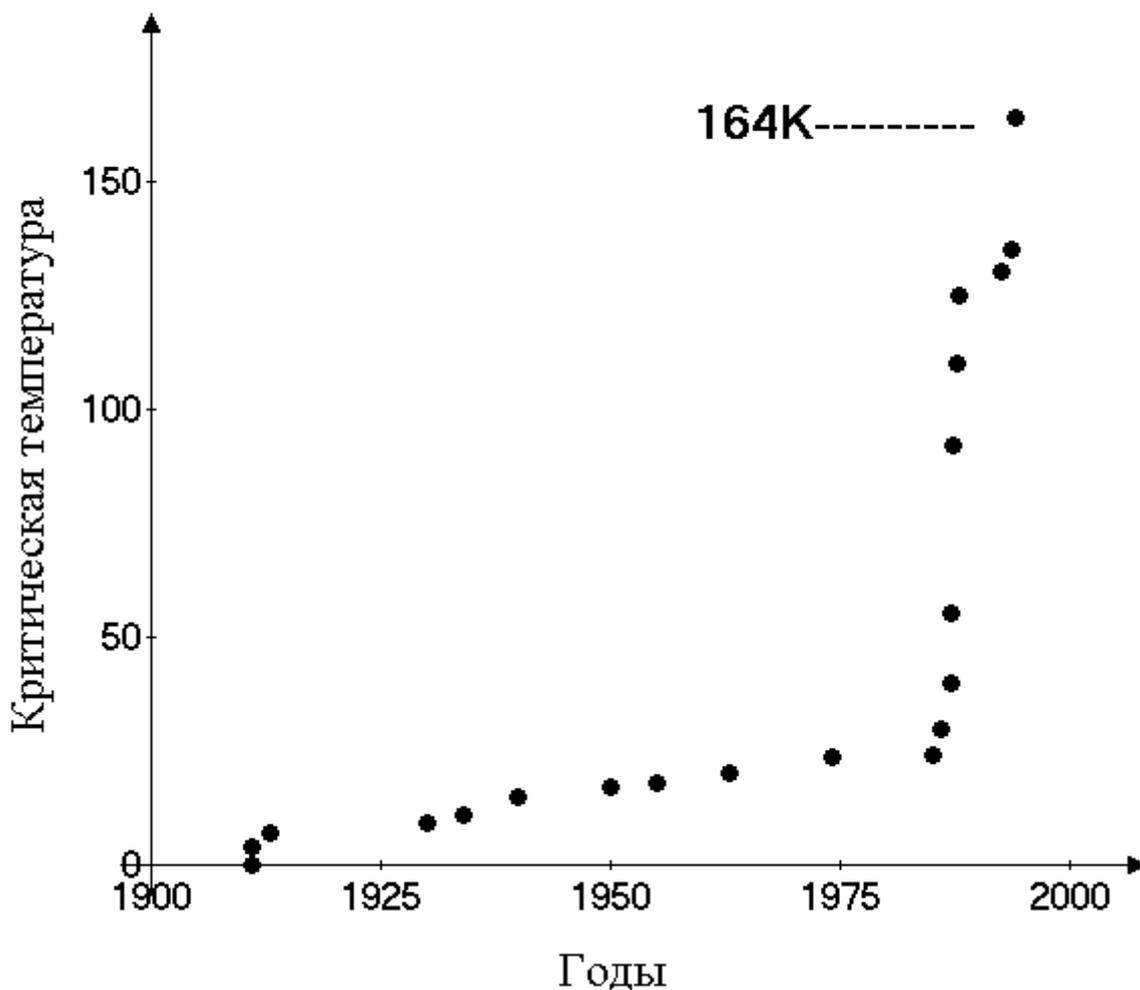


Рис.1. Рост максимального значения критической температуры со временем с момента открытия явления сверхпроводимости.

2. Классы ВТСП.

Что же такое ВТСП? С какого T_c начинается отсчет «высокой» температуры перехода в сверхпроводящее состояние? Точного определения не существует. Кажется естественным взять за такое определение какую-то физическую температуру. Условно можно считать такой температурой температуру кипения жидкого водорода при обычном давлении $T_H=20.4\text{К}$. Поэтому ВТСП-соединение – это соединение с $T_c \geq 20.4\text{К}$.

И еще одно определение. При легировании меняется T_c ВТСП-соединений. Поэтому ВТСП-системами называются системы, в составе которых есть ВТСП-соединения.

В настоящее время обнаружено уже довольно много ВТСП-соединений и даже ВТСП-систем. Поэтому приходится говорить о классах ВТСП, содержащих иногда несколько ВТСП-систем. И их также много. Ниже перечислены основные **купратные классы ВТСП** и указаны их «главные» представители (величины T_c округлены).

1. «Лантановый».

$\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ $T_c=30\text{К}$ (Bednorz, Muller, 1986; Нобелевская премия 1987 г.).

$\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ $T_c=40\text{К}$.

Указаны максимальные температуры для этих систем ($x=0.15$).

2. «Иттриевый» или «123-класс».

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ $T_c=90\text{К}$.

Максимальная T_c соответствует $x=0.05-0.1$. Иттрий может быть заменен практически на все лантаниды (T_c сохраняется).

3. «Bi-класс».

$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{4+2n}$ ($n=1,2,3,\dots$). **Max $T_c=110\text{К}$ для $n=3$.**

Висмут может быть заменен на свинец (T_c сохраняется).

4. «Таллиевый».

$\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{4+2n}$. **Max $T_c=127\text{К}$ для $n=3$.**

5. «Ртутный».

$\text{HgBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2+2n+\delta}$. **Max $T_c=135\text{К}$ для $n=3$.**

При замене части кислорода на хлор **max $T_c=138\text{К}$** .

Это рекордная температура перехода в сверхпроводящее состояние при нормальном давлении.

Обнаружено, что величина T_c в этих соединениях растет с давлением. В **$\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$** при давлении $P=300$ тыс. атм. **$T_c=164\text{К}$** . Это абсолютный рекорд, достигнутый к сегодняшнему дню.

6. В первой формульной позиции (что естественно связано с позицией в структуре) может быть даже Cu (а также Au, Ag).

В $\text{CuBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$ $T_c=120\text{К}$.

A может вообще отсутствовать этот структурный элемент.

В $\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_8$ $T_c=126\text{К}$.

Правда, это очень нестабильное соединение. Однако оно было создано и измерены его свойства.

7. Возможны самые разные замещения в вышеприведенных соединениях. И при этом соединения остаются ВТСП. Примеры:

-медь может быть частично заменена на химическую группу CO_3 ($\text{Cu} \rightarrow \text{CO}_3$).

Это купратные оксикарбонаты (oxicarbonates);

-в купратных оксинитратах (oxinitrates) медь частично заменена на группу NO_3 ($\text{Cu} \rightarrow \text{NO}_3$);

-в купратных оксигалогенидах (oxihalogenids) медь частично заменена на Cl или F ($\text{O} \rightarrow \text{Cl}, \text{F}$).

Существуют и другие замещения. Интересно, что T_c при таких замещениях может даже увеличиваться.

Все вышеперечисленные соединения являются **дырочными** (эффект Холла положительный).

8. Однако существуют и **электронные** купратные ВТСП (с отрицательным эффектом Холла и с более низкими критическими температурами). Примером является соединение $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ с максимальным $T_c=24\text{K}$ при $x \approx 0.15$.

Добавление стронция повышает T_c до **28K**. При замещении Nb на Tm и легировании кальцием достигается $T_c=30\text{K}$.

9. Наконец, специальный класс – “infinite layer” («бесконечнослоевой»):



Структура его нестабильна, стабилизируют кальцием ($\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CuO}_{2-\delta}$).

Меняя x и δ , можно сделать это соединение как дырочным, так и электронным. Удивительный факт: **в дырочном соединении $T_c=110-120\text{K}$, в электронном – $T_c=40\text{K}$** . Но при этом тип структуры остается неизменным.

10. Есть много других купратных классов: «промежуточные», со сложными замещениями, гибридные ($1/2$ ячейки одного соединения, $1/2$ ячейки – другого), «монстры», «возвратные», магнитные и т.д.

Очень кратко остановлюсь на **некупратных ВТСП-классах** с меньшими T_c , но весьма интересных.

1. Висмутовые оксидные ВТСП.

Хотя висмутовых оксидов, обладающих высокими критическими параметрами, существенно меньше, чем купратных, этот класс является принципиальным. Он доказывает, что не только связь Cu-O в соединении может приводить к высоким T_c . Кроме того, отсутствие магнитных моментов у ВТСП соединений этого класса исключает возможность объяснения их сверхпроводимости на основе магнитных взаимодействий. И еще одно интересное обстоятельство: эти ВТСП имеют кубическую структуру, что резко отличает их от купратных ВТСП со слоистой структурой.

Среди висмутовых ВТСП наиболее известна система $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$. Максимальная $T_c=34\text{K}$. Эта критическая температура достигается вблизи границы фазового перехода металл-диэлектрик (границы неустойчивости металлической фазы). При $x < 0.3$ соединение является диэлектриком. Величина

T_c также падает с ростом x и при $x \geq 0.5$ становится равной 15К. Величина T_c для оптимально легированного калием образца также резко падает при уменьшении концентрации кислорода (ниже значения 2.92 в формульной единице).

Нужно отметить, что в сверхпроводящих системах и в частности в ВТСП системах максимальные T_c достигаются, как правило, именно на границах неустойчивости систем, границах фазовых переходов (во многих ВТСП на границе перехода тетрагональной структуры в орторомбическую).

2. Фуллериды.

Фуллериды (fullerides) – это соединения металлов с фуллеренами C_{60} . Было обнаружено, что соединения M_3C_{60} являются сверхпроводниками с довольно высокими T_c . Здесь M - щелочные металлы или их комбинации. В разряд ВТСП эти соединения попали после синтеза таких соединений как **Rb_3C_{60} с $T_c=30K$** и **$RbCs_2C_{60}$ с $T_c=33K$** . Последнее соединение имеет максимальную на сегодняшний день критическую температуру в этой группе.

3. Карбиды.

Среди многочисленного семейства карбидов в последнее время также обнаружены ВТСП-соединения. Максимальная **$T_c=23K$** найдена в **YPd_2B_2C** .

4. MgB_2 .

В 2001 году было обнаружено, что известное с 1945 года соединение MgB_2 является высокотемпературным сверхпроводником с **$T_c \approx 40K$** . В последние годы это самое «модное» ВТСП-соединение. Оно действительно обладает целым рядом необычных свойств. Среди них такое уникальное, как **наличие двух сверхпроводящих щелей**.

Вышеприведенный перечень показывает, насколько широко сейчас семейство ВТСП-систем.

3. Можно ли увеличить рекордное T_c ?

Существуют десятки работ, где авторы «наблюдали переход в сверхпроводящее состояние» при температурах, намного превышающих рекордную T_c . Всегда при этом образцы неоднородны, неоднородны, имеют, как правило, высокое удельное сопротивление. Эффект исчезает через какое-то время. Никто (включая самих авторов) **не может воспроизвести результаты**.

Одна из последних работ в этом ряду [1], в которой наблюдался захваченный магнитный поток на «друзе» углеродных нанотрубок при $T \geq 100^\circ C$. Захват потока – явление, хорошо известное в неоднородных сверхпроводниках. Однако для захвата потока в сверхпроводнике должен быть сверхпроводящий контур. Поскольку известно, что отдельные углеродные нанотрубки не сверхпроводят при таких высоких температурах, важно понять что же происходит в такой «друзе» и вызывается ли наблюдаемый эффект сверхпроводимостью.

Придумано даже специальное название для таких образцов: «невоспроизводимые ВТСП». На Рис.2 приведен пример такого невозпроизводимого перехода, полученного для пленки $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$.

Поскольку теоретического запрета на такие температуры перехода не существует, нужно к таким данным относиться по принципу: «Не проходите мимо». Это могут быть и артефакты, но может быть и крайне неустойчивая, действительно сверхпроводящая фаза.

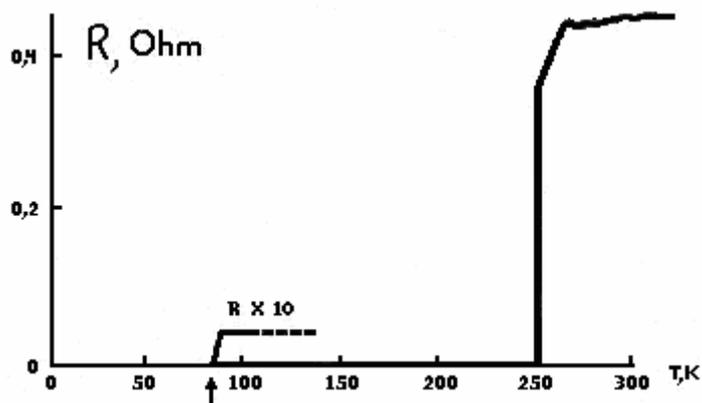


Рис.2. Невоспроизводимый переход при $T=250\text{K}$, наблюдавшийся на неоднофазной, неоднородной пленке YBaCuO . Стрелкой показан обычный переход в сверхпроводящее состояние при $T=90\text{K}$ ВТСП $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$.

4. Структура.

1. Все основные ВТСП-системы имеют слоистую структуру. На Рис.3 приведена для примера структура элементарной ячейки ВТСП-соединения $YBa_2Cu_3O_7$. Обращает на себя внимание очень большая величина параметра решетки в направлении оси «с». Для $YBa_2Cu_3O_7$ $c=11.7\text{\AA}$.

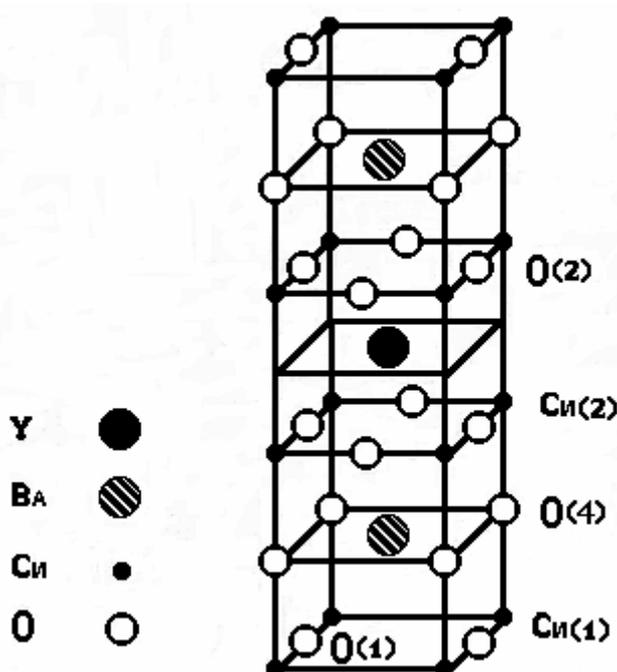


Рис.3. Структура элементарной ячейки ВТСП-соединения $YBa_2Cu_3O_7$.

Другой пример: ВТСП-соединения $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$ и $Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_{10}$. (Рис.4). Здесь $c=30-40\text{\AA}$. Немыслимо большая величина для кристаллического тела. А ведь есть ВТСП соединения, где количество плоскостей CuO_2 в элементарной ячейке $n=7-8$. Там параметр решетки $c=60-70\text{\AA}$.

2. Наблюдается огромная анизотропия свойств таких соединений. Фактически соединения с большими n металлы (хотя и плохие) в одном направлении, в плоскости « ab », и диэлектрики в другом, в направлении оси « c ». Но они сверхпроводят.

3. В некоторых ВТСП системах наблюдается сверхструктурная модуляция решетки. Например, в системе $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_x$. Имеется определенная корреляция T_c с периодом этой модуляции.

4. Еще более необычные структурные образования, наблюдавшиеся в ВТСП системах, это так называемые «страйпы». «Страйпы» представляют собой сверхструктурную модуляцию заряда. Их период составляет несколько Ангстрем. Как правило, это динамические образования и проявляются в изменении некоторых свойств ВТСП. Однако при введении примесей они могут «запининговаться» на этих дефектах и будут наблюдаться в статике.

5. Температурная зависимость сопротивления $R(T)$.

Во многих купратных ВТСП $R(T)$ практически линейно от температуры T . Пример для $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ приведен на Рис.5. Это сопротивление в плоскости « ab ». Удивительно, что в чистых образцах как будто совершенно отсутствует остаточное сопротивление. В ряде других ВТСП, с меньшими T_c , где удается подавить сверхпроводимость магнитным полем, сопротивление линейно по температуре вплоть до очень низких температур. Такая линейная зависимость наблюдается в очень широкой области температур: от $\sim 10^{-3}\text{K}$ до 600K (при более высоких температурах уже начинает меняться концентрация кислорода). Это совершенно необычное поведение металла. Идеи для объяснения имеются (нефононный механизм рассеяния носителей, изменение концентрации электронов с T и др.). Однако эта проблема еще не разрешена до конца.

На Рис.6 показана температурная зависимость сопротивления для того же ВТСП-соединения $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ вдоль оси « c ». Ход полупроводниковый и масштаб в 1000 раз больше.

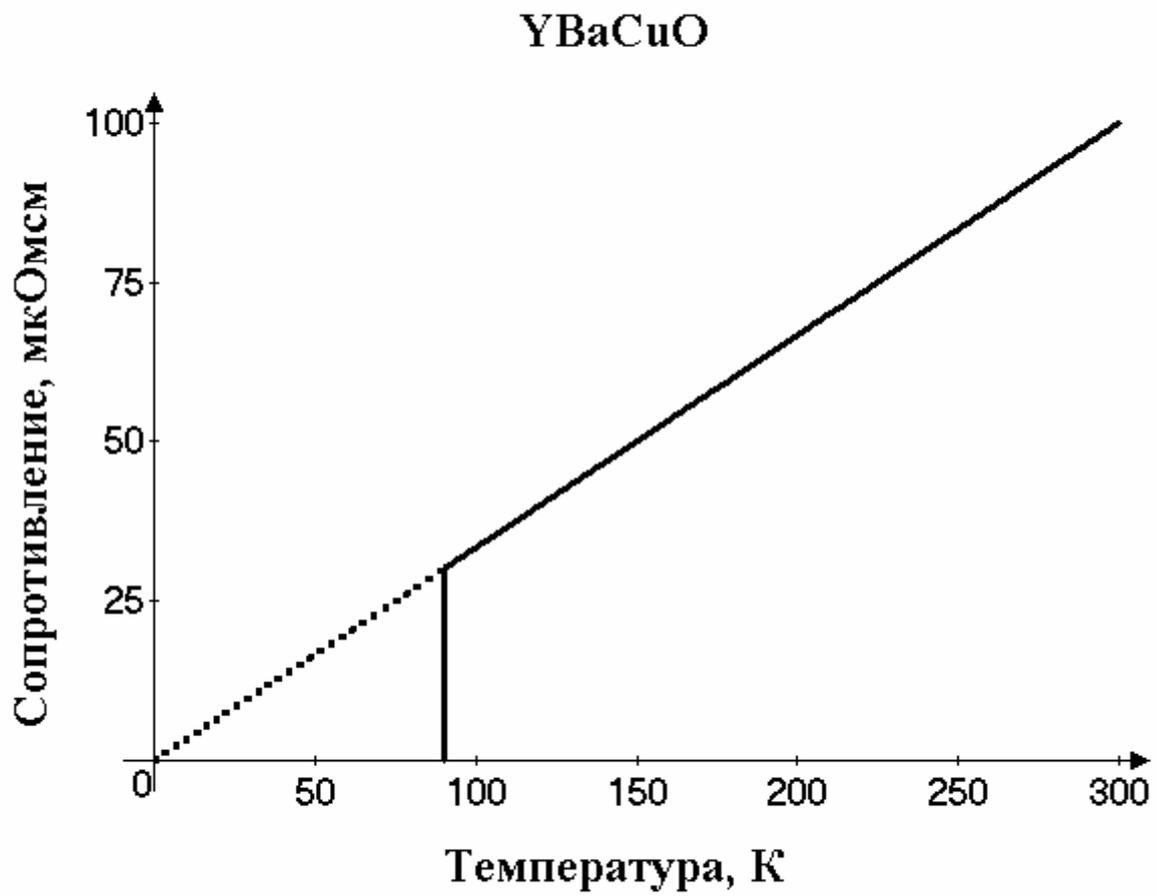


Рис.5. Температурная зависимость сопротивления $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ в плоскости «ab».

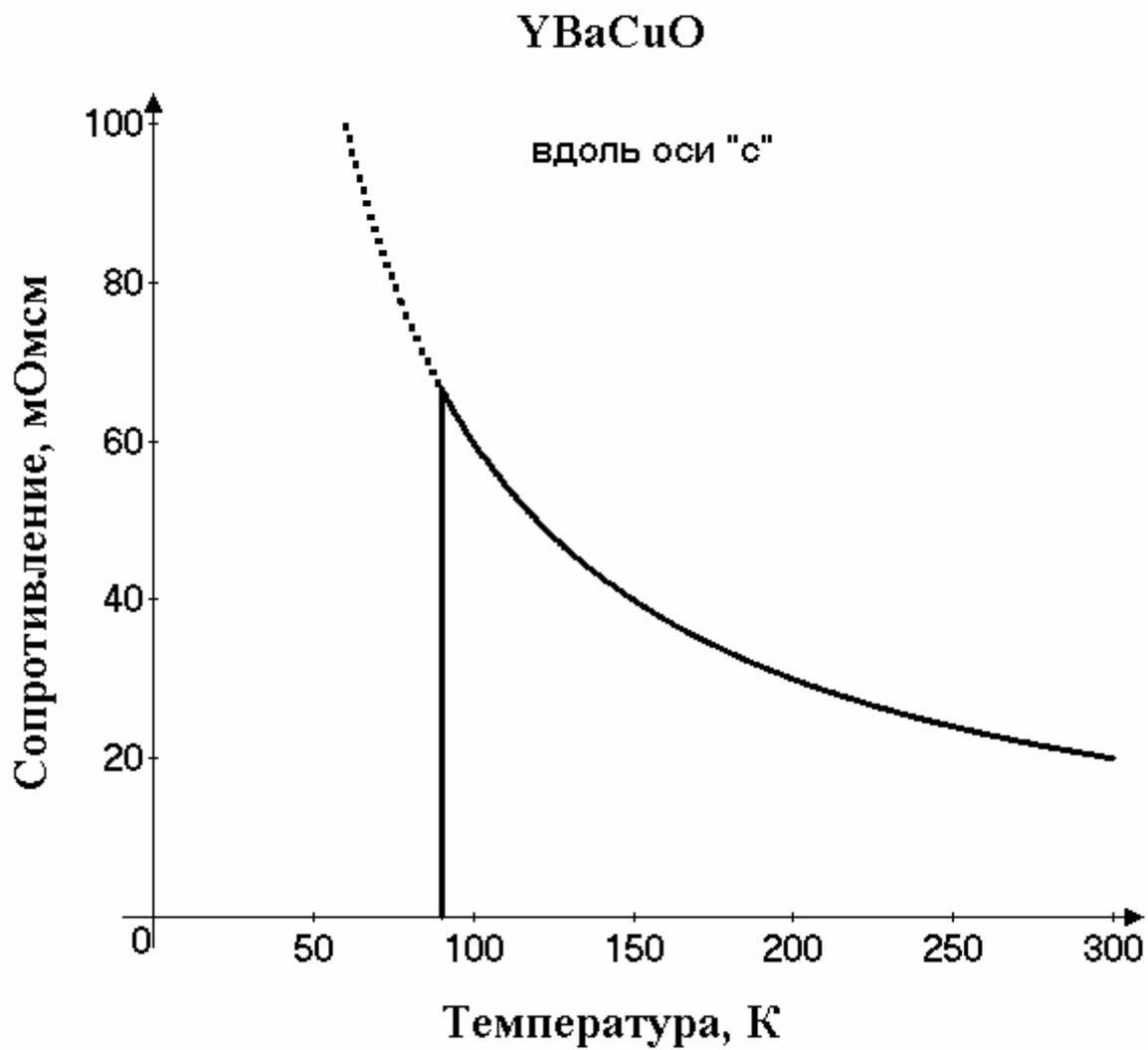


Рис.6. Температурная зависимость сопротивления $YBa_2Cu_3O_7$ вдоль оси «с».

6. Некоторые интересные зависимости для T_c .

Много интересных (и необычных) зависимостей найдено для T_c ВТСП-систем. Ниже приведены некоторые примеры таких зависимостей.

1. Переход в СП состояние в «возвратных» ВТСП ($GdSrBaCu_3O_x$, $EuSrBaCu_3O_x$, $CaLaBaCu_3O_x$) показан на Рис.7. Потеря сверхпроводимости при низких температурах в этих соединениях связана с упорядочением магнитных моментов Eu, Gd, La и возникновением большого внутреннего поля. Магнитное поле – враг сверхпроводимости. Очень хорошая игрушка: если при $T=39K$ пропустить ток через такой образец, возникнут температурные колебания.

Интересно, что существуют «магнитные» ВТСП, у которых температура Кюри $T_m > T_c$. Очень интересный пример: $RuSr_2GdCu_2O_8$. У него $T_m=133K$ (упорядочение магнитных моментов ионов Ru), $T_c=46K$, а при низких температурах существует антиферромагнитный переход с $T_N=2.6K$ (упорядочение магнитных моментов ионов Gd). Однако в таких ВТСП «возврата» не происходит, т.к. сверхпроводящее взаимодействие оказывается «сильнее» магнитного (кроме того, они разнесены пространственно, т.е. за каждое из них отвечают разные ионы).

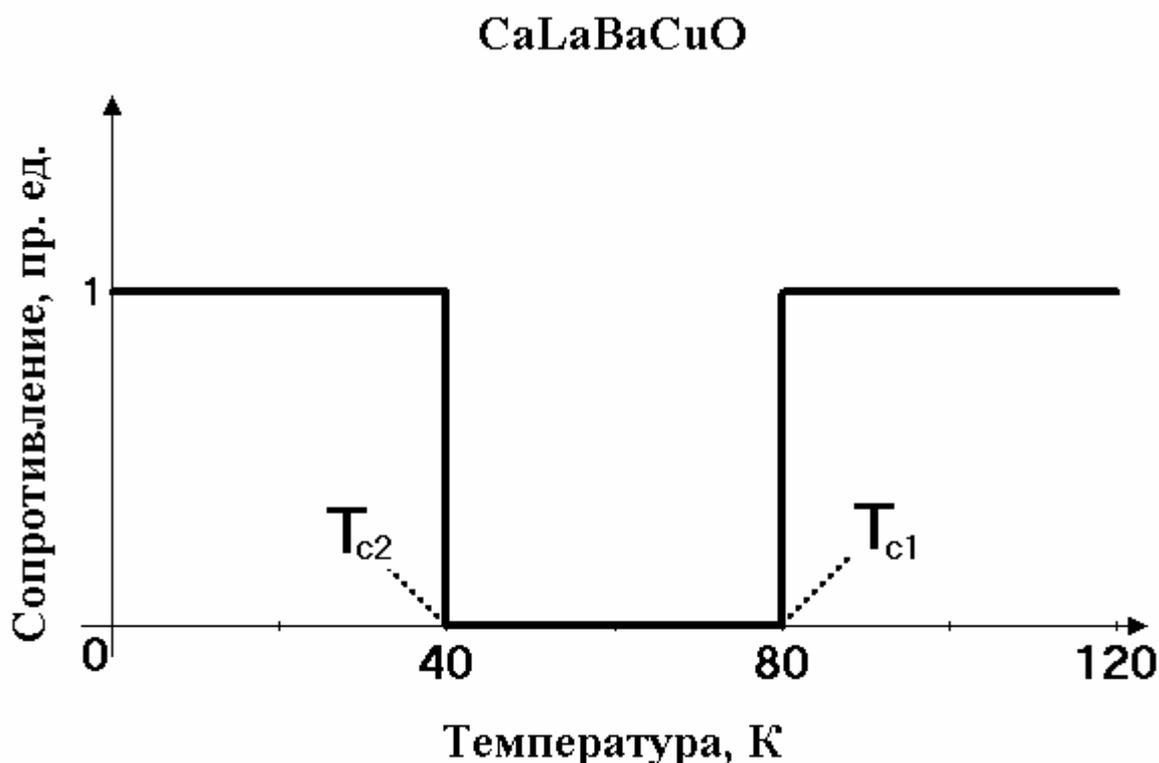


Рис.7. Температурная зависимость сопротивления в «возвратном» ВТСП $CaLaBaCu_3O_x$.

2. Зависимость T_c от числа слоев CuO_2 в элементарной ячейке $T_c(n)$.
Пример: система $\text{HgBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2+2n+\delta}$ (Рис.8). Максимальное $T_c=135\text{K}$ при $n=3$.

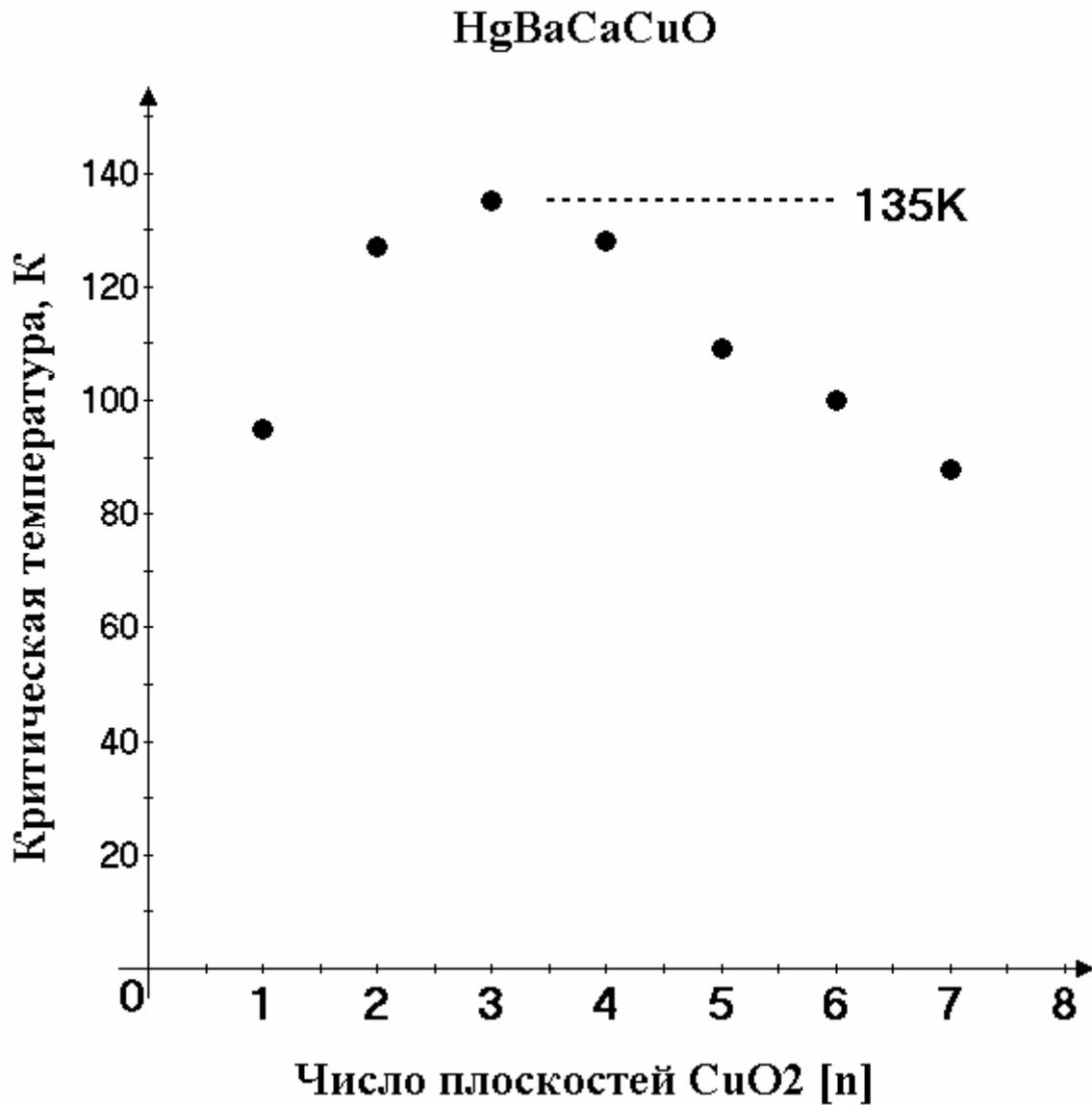


Рис.8. Зависимость T_c от числа слоев CuO_2 в элементарной ячейке системы $\text{HgBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2+2n+\delta}$.

Причина падения T_c при больших p ясна – недостаточна концентрация носителей заряда в плоскостях CuO_2 . Источник носителей заряда – плоскости HgO_8 и BaO не могут дать нужного количества дырок для $p > 3$. Есть идеи, как этот недостаток обойти (специальные примеси в плоскости CuO_2), но сложно.

3. Еще более интересна зависимость T_c от концентрации носителей заряда (дырок). На Рис.9 она показана для ВТСП-систем на основе La и Y. На одной кривой отложены данные для $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$, $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CaCuO}_4$, $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, $\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$, $\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (разные работы), $\text{Y}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ с разными x и δ (p – концентрация дырок, приходящаяся на один атом меди).

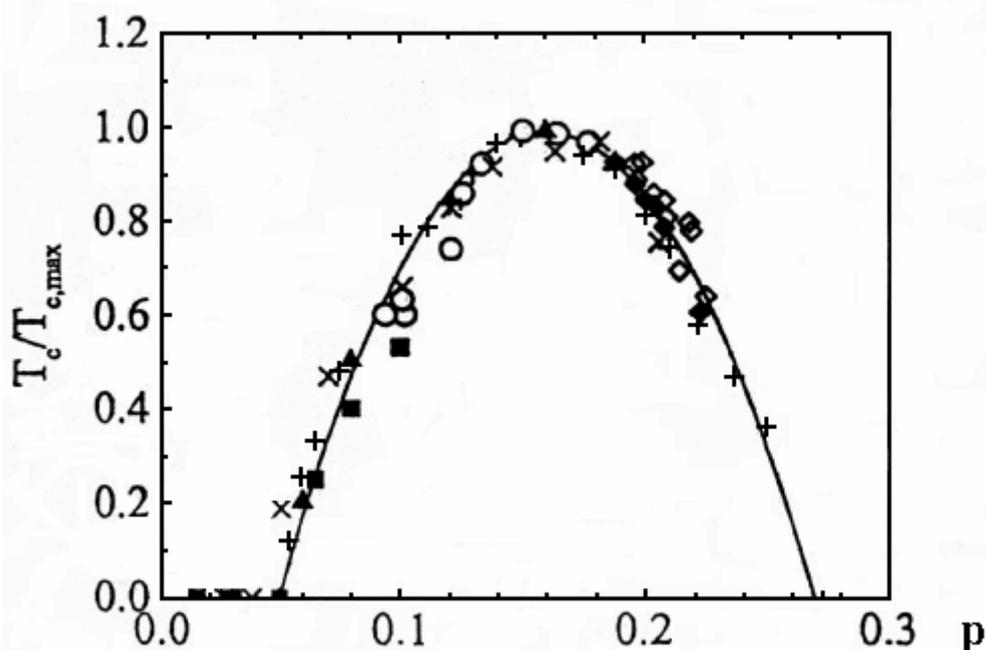


Рис.9. Зависимость T_c от концентрации носителей заряда (дырок) для ВТСП-систем на основе La и Y. Данные для $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ (+), $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CaCuO}_4$ (\blacktriangle), $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (\circ), $\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ (\blacksquare), $\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($\blacklozenge, \blacklozenge$, разные работы), $\text{Y}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (x) с разными x и δ (p – концентрация дырок, приходящаяся на один атом меди).

Удивительное совпадение для столь разных систем. Теория не предсказывает такой зависимости. Существует оптимальная концентрация носителей заряда $N = (2 \div 5) \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$.

4. Есть не столь яркие, но интересные зависимости T_c от разных геометрических параметров. Они тоже дают пищу для размышлений. Пример: зависимость T_c от отношения параметров решетки c/a для пленок $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ на разных подложках (Рис.10).

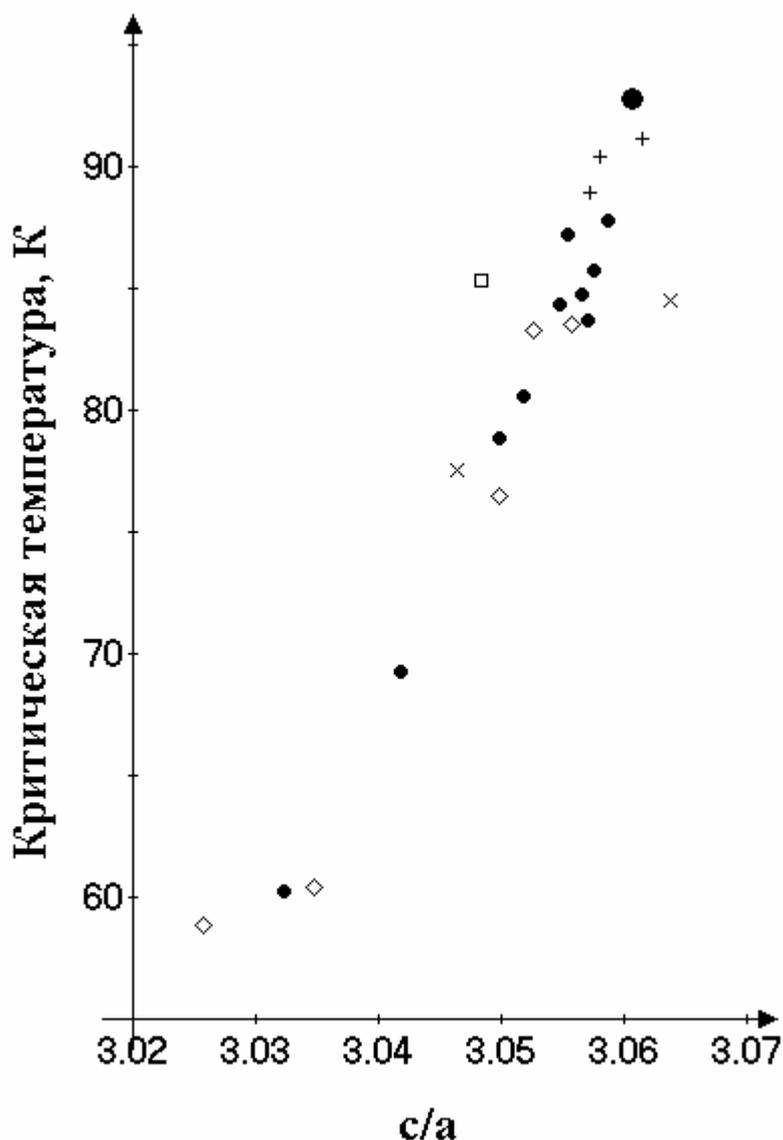


Рис.10. Зависимость T_c от отношения параметров решетки c/a для пленок $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ на разных подложках.

●-BaTiO₃, +-SrTiO₃, ◇-сапфир, □-LiNbO₃, x-MgO, ■-массивный образец.

Вывод: чем более анизотропен (растянут) материал, тем выше T_c . Предел – устойчивость кристаллической решетки. Этот «закон», – достижение наибольших температур перехода в сверхпроводящее состояние именно на границе устойчивости материала, – наблюдается в целом ряде систем.

5. На Рис.11 показано еще одно проявление этого «закона». На этом рисунке приведена зависимость T_c от параметра решетки a в соединениях на

основе фуллерена C_{60} . Сверхпроводят соединения M_3C_{60} . Разные металлы (или группы металлов) приводят к разным параметрам решетки a .

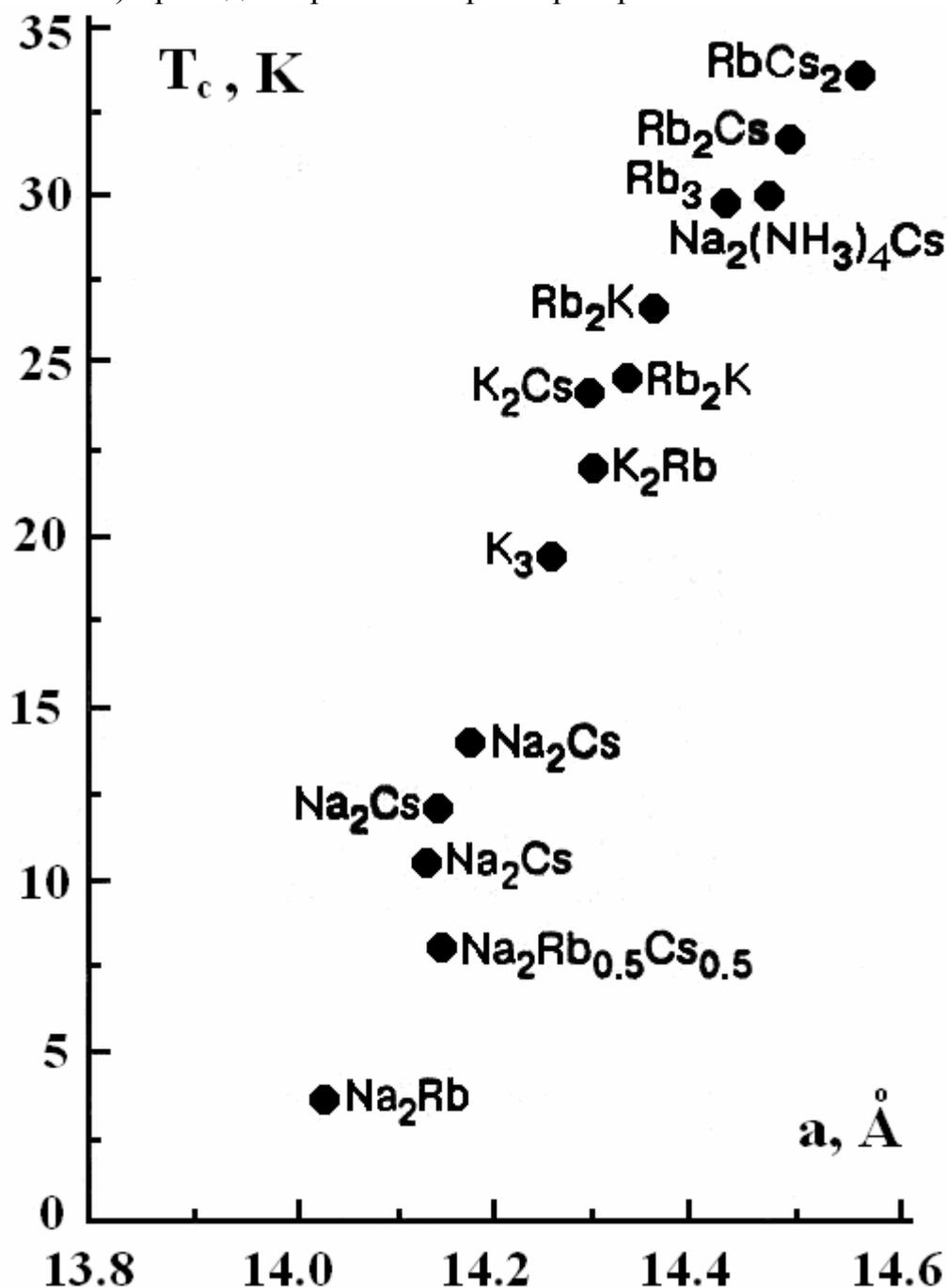


Рис.11. Зависимость T_c от параметра решетки a в соединениях M_3C_{60} (здесь M -«металлический» атом или группа таких атомов). Около каждой точки указано значение M .

Очевиден тот же «закон нестабильности»: чем больше a , тем выше T_c . Но нельзя же увеличивать параметр решетки до бесконечности. Пределы T_c накладывает неустойчивость системы.

6. На Рис.12 проведено сравнение критических температур группы дырочных и электронных сверхпроводников. Видно, что $T_{c,p} \gg T_{c,n}$ где $T_{c,p}$ и $T_{c,n}$ – температуры перехода в сверхпроводящее состояние для дырочных и электронных сверхпроводников, соответственно. Отмечу, что максимумы T_c для обеих систем достигаются при близких концентрациях носителей заряда $N \approx (3-3.5) \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$.

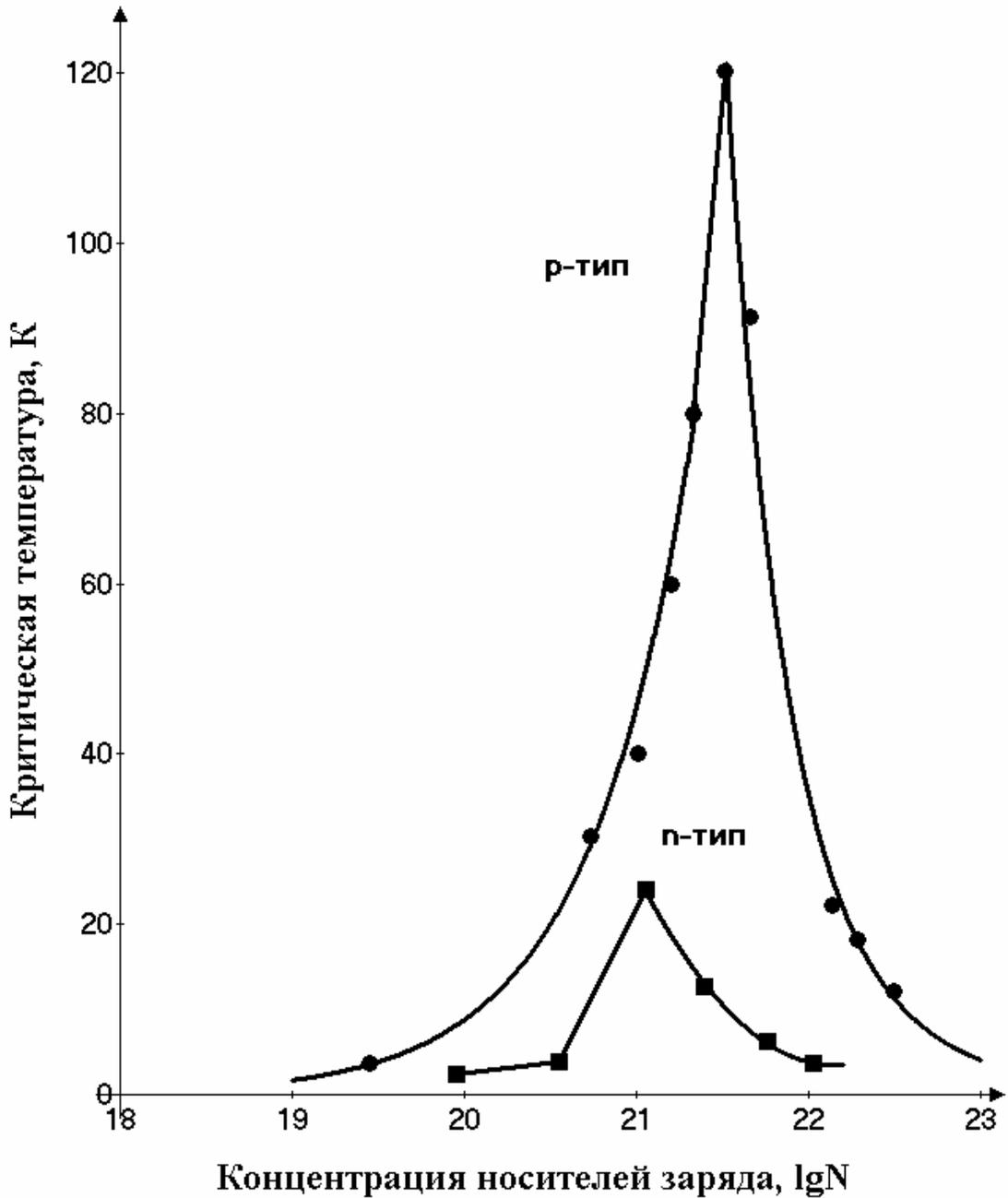


Рис.12. Сравнение критических температур группы дырочных (p) и электронных (n) сверхпроводников, соответствующих разной концентрации носителей заряда N .

7. Аномалия $H_{c2}(T)$.

Совершенно необычные зависимости наблюдались для $H_{c2}(T)$ в ряде ВТСП-систем (Рис.13). В «настоящих» ВТСП величины H_{c2} при низких температурах очень велики (например, в $Bi-2223$ $H_{c2}(0) > 2 \cdot 10^6$ Э). Чтобы измерить критические поля ВТСП-соединений вводят примеси или используют более низкотемпературные соединения. В обычных сверхпроводниках (и в теории БКШ) зависимость $H_{c2}(T)$ насыщается при низких температурах. Здесь насыщения не видно вплоть до очень низких температур.

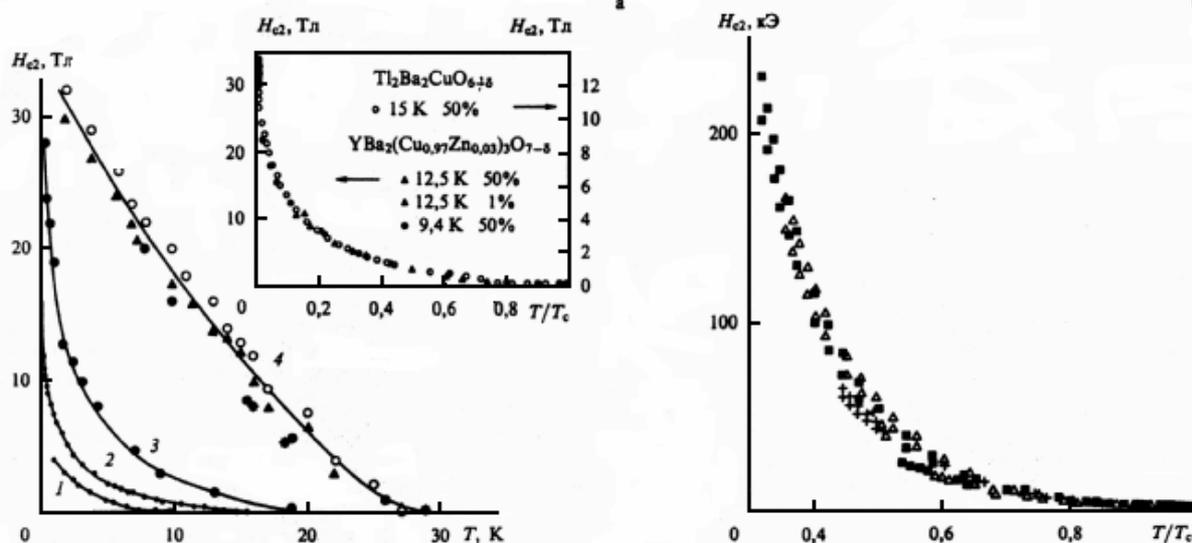


Рис.13. Температурные зависимости $H_{c2}(T)$ для ряда ВТСП:

(а) 1.- $Sm_{1.85}Ce_{0.15}CuO_{4-x}$; 2.- $Tl_2Ba_2CuO_6$; 3.- $Bi_2Sr_2CuO_6$; 4.- $Ba_{0.6}K_{0.4}BiO_3$ (• и ●-данные по теплоемкости, *-данные по восприимчивости, ○ и ▲-данные по проводимости). Вставка: результаты для $YBa_2(Cu_{0.97}Zn_{0.03})_3O_{7-\delta}$ (левая шкала) и $Tl_2Ba_2CuO_{6+\delta}$ (правая шкала);

(б) зависимость $H_{c2}(T)$, полученная методом скелинга для монокристаллов $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$ [2].

Ссылки на работы, откуда взяты вышеуказанные данные, приведены в [13].

8. Аномалии других свойств.

В ВТСП-системах наблюдался целый ряд аномалий свойств, упоминавшихся в начале. Ниже иллюстрируется **аномалия теплового расширения при низких температурах**.

1. При низких температурах аномальное (**отрицательное**) тепловое расширение было найдено в ВТСП-соединениях:

- $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ [3,4],
- $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ и $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$ [5,6],
- $\text{La}_{1.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CuO}_4$ [7],
- системе $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$ [7],
- MgB_2 [8,9].

Некоторые данные для этих систем приведены на Рис.14.

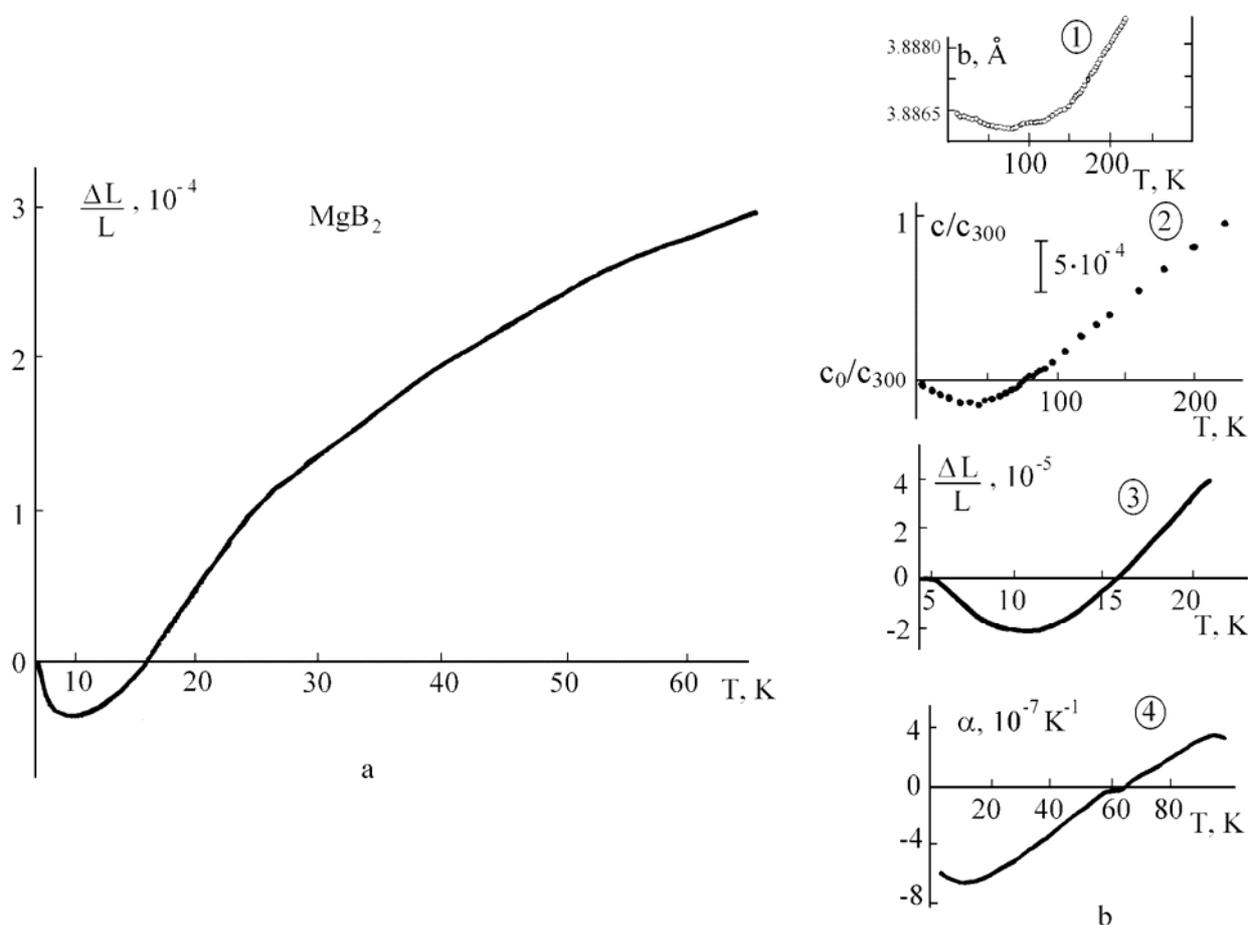


Рис.14. Температурная зависимость теплового расширения в образцах ВТСП-систем при низких температурах:

a. MgB_2 ;

b. 1 – $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$; 2 – $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$; 3 – $\text{La}_{1.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CuO}_4$; 4 – $\text{Ba}_{0.87}\text{K}_{0.13}\text{BiO}_3$.

В системе $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$ измерения выполнены для нескольких составов. На Рис.15 показаны температурные зависимости коэффициента теплового расширения $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$ для четырех составов.

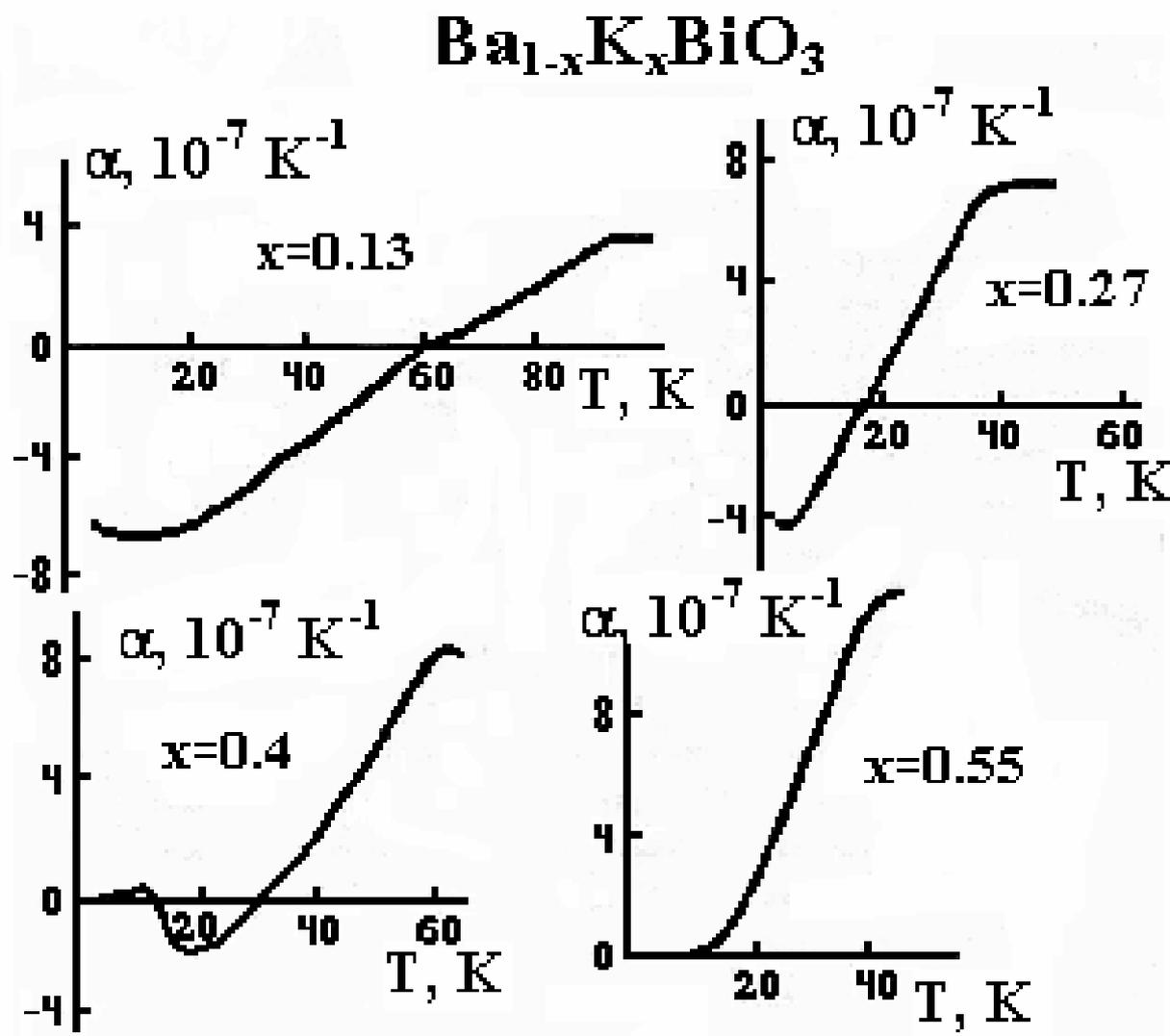


Рис.15. Температурные зависимости коэффициента теплового расширения образцов системы $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$ для четырех составов. Составы (величины x) указаны на рисунках.

И в диэлектрической, и в полупроводниковой фазах, и в высокотемпературном соединении существует область отрицательного расширения. Однако в фазе «хорошего» металла тепловое расширение обычное. Отмечу, что в области аномалии в $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$ отсутствует фазовый переход.

2. Аномальным оказалось также влияние магнитного поля на тепловое расширение этих соединений при НТ. На Рис.16 и 17 показано влияние магнитного поля $H \approx 2T$ на аномалии теплового расширения $Ba_{0.6}K_{0.4}BiO_3$ и $La_{1.9}Sr_{0.1}CuO_4$ [7].

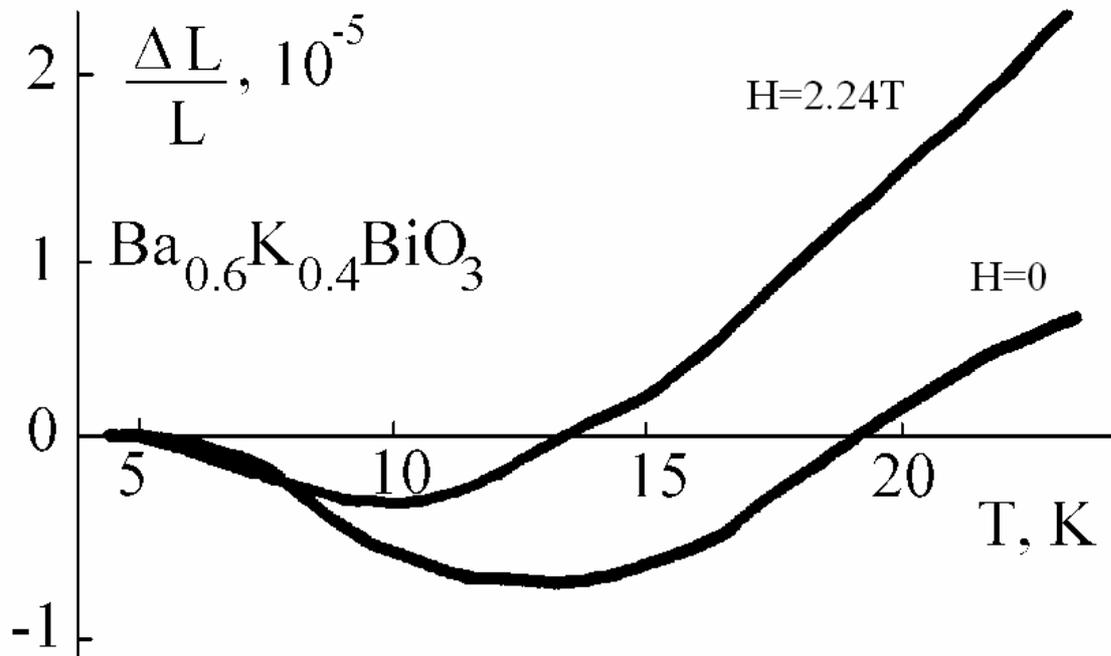


Рис.16. Температурная зависимость термического расширения $\Delta L/L$ для $Ba_{0.6}K_{0.4}BiO_3$ в поле $H=0$ и $H=2.24T$ [7].

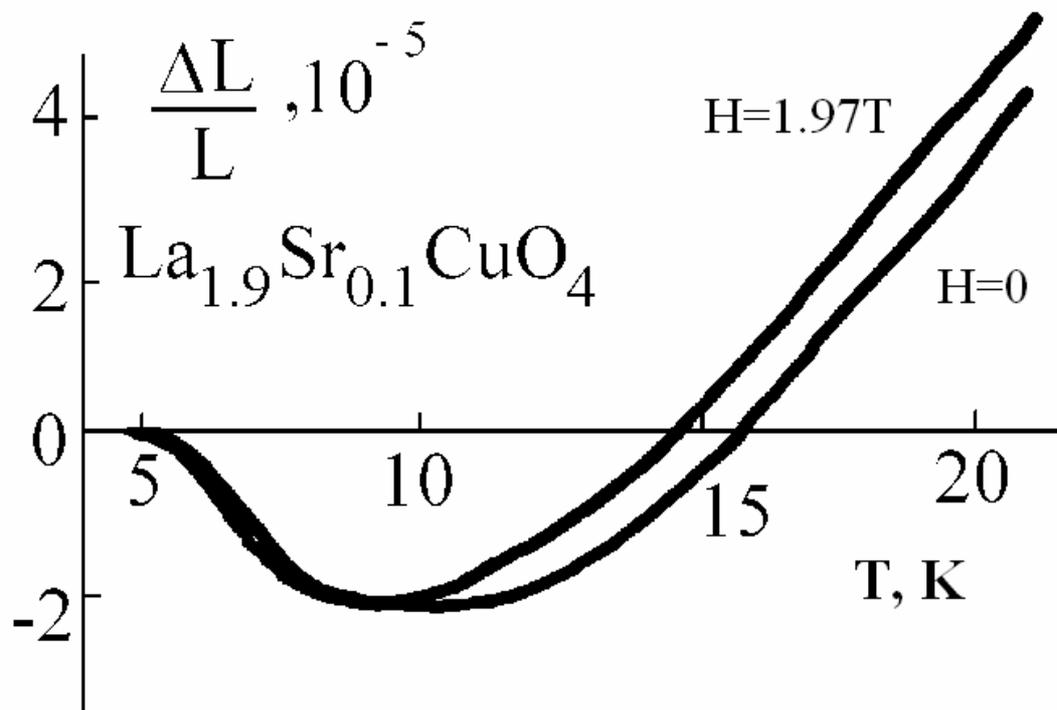


Рис.17. Температурная зависимость термического расширения $\Delta L/L$ для $La_{1.9}Sr_{0.1}CuO_4$ в полях $H=0$ и $H=1.97T$ [7].

В полях 1-4Тл область аномалии смещалась на 1-3К в сторону низких температур. **Поле подавляло аномалию.** Это исключительно сильное влияние поля на тепловые свойства.

3. Пример аномалии скорости звука в ВТСП монокристалле $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ и влияния на нее магнитного поля показан на Рис.18.

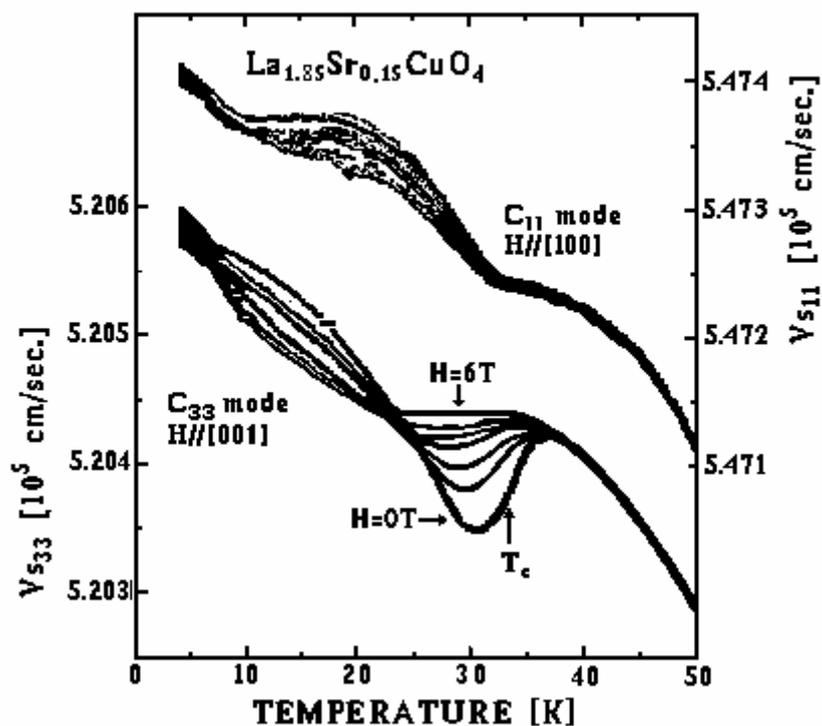


Рис.18. Температурная зависимость скорости звука (моды c_{11} и c_{33}) для $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$ и влияния на нее магнитного поля [10].

Наблюдается аномально сильное влияние поля на скорость звука при низких температурах.

9. Псевдощель и фазовая диаграмма.

Псевдощель.

Еще одно уникальное явление, обнаруживаемое только в ВТСП, – **псевдощель Δ^*** . При некоторой температуре $T^* > T_c$ перераспределяется плотность состояний на поверхности Ферми: **на части** этой поверхности плотность состояний уменьшается. Ниже температуры T^* соединение существует в **необычном «нормальном» состоянии** – состоянии с псевдощелью. Величина T^* при низком уровне легирования может достигать значений 300-600К для разных ВТСП-систем, т.е. сильно превосходить T_c . В области слабого легирования T^* падает с ростом уровня легирования, в то время как T_c растет.

Псевдощель проявляется при измерениях туннелирования, фотоэмиссии, теплоемкости и других свойств ВТСП. В то же время проводимость образца при $T < T^*$ остается конечной и не равна нулю. Отсюда название. На Рис.19 показана зависимость псевдощели от уровня легирования в ВТСП-системах $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ и $BiSrCaCuO$. Несмотря на большой разброс экспериментальных точек, видно, что Δ^* может быть намного больше Δ и достигать 80-100мэВ.

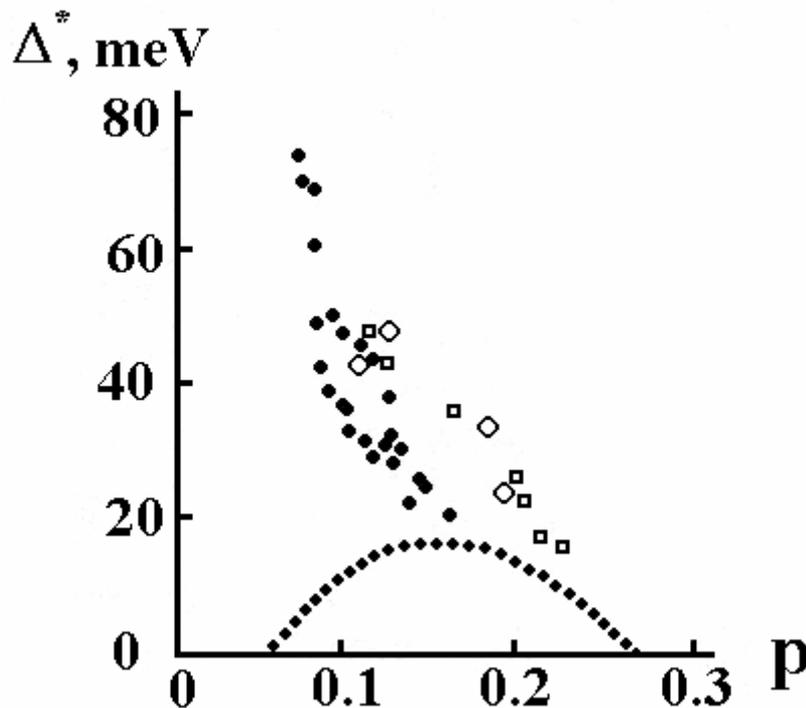


Рис.19. Зависимость псевдощели Δ^* от концентрации дырок для ВТСП-систем $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ и $BiSrCaCuO$ [14]. Величина псевдощели определялась по измерениям туннелирования (квадраты), теплоемкости (точки) и методом ARPES (ромбы). Пунктирная линия $\Delta(p) = 5kT_c(p)$.

Подобная картина найдена и для системы $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$: при оптимальном легировании (в соединении $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$) величина $\Delta^*=30\text{-}35\text{мэВ}$, что значительно превышает величину $\Delta=8\text{мэВ}$.

Три главные идеи предложены для объяснения явления псевдощели.

1) Флуктуации фазы параметра порядка имеют столь большую амплитуду, что понижают температуру перехода в СП состояние от T^* до T_c . При этом пары электронов при $T>T_c$ существуют «флуктуационно».

2) При T^* образуются стабильные пары электронов (как в обычных сверхпроводниках), однако они не когерентны, поэтому их Бозе-конденсация не наступает вплоть до $T=T_c$. Бозе-конденсация (образование когерентного состояния) происходит при T_c .

Обе идеи имеют право на существование, т.к. длина когерентности («размер пары») в ВТСП очень мала. Однако целый ряд экспериментов противоречит этим идеям и указывает на независимость Δ^* и сверхпроводящей щели Δ . Например, в соединении $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$ обе щели сосуществуют вплоть до очень низких температур.

Известно и такое утверждение против идеи, что Δ^* является предвестником Δ : в магнитном поле $\Delta\rightarrow 0$, в то время как Δ^* от поля зависит слабо. Отсюда делается вывод о разной природе Δ^* и Δ . Далее, псевдощель Δ^* наблюдалась в коре вихрей [12]. Это тоже считается аргументом в пользу разной природы Δ и Δ^* . Мне эти аргументы кажутся не очень убедительными, т.к. полню труднее подавить отдельные пары, чем конденсат в целом.

3) При T^* образуется диэлектрическая щель по некоторым направлениям в кристалле.

Единого мнения до сих пор нет. Возможно, кстати, что псевдощелевое состояние – это состояние, в котором образуется диэлектрическая щель по некоторым направлениям и в то же время возникают некогерентные пары электронов (дырок).

Фазовая диаграмма.

Схематическая фазовая T - x диаграмма (x -концентрация легирующей примеси) для примера $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ показана на Рис.20. Состояние с псевдощелью (область нефермижидкостного поведения) – совершенно необычное состояние металла.

Было бы удивительно, если бы псевдощель, области фермижидкостного и нефермижидкостного поведения, сверхпроводимость не были бы связаны. Теория должна объяснить эту связь.

Область концентраций легирующей примеси, где достигаются максимальные критические температуры, называется областью оптимального легирования. Для $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ это соответствует $x=0.15\text{-}0.16$. При меньших концентрациях примеси – область слабого легирования («недолегирование», $x<0.15$), при более высоких концентрациях – область сильного легирования («перелегирование», $x>0.16$).

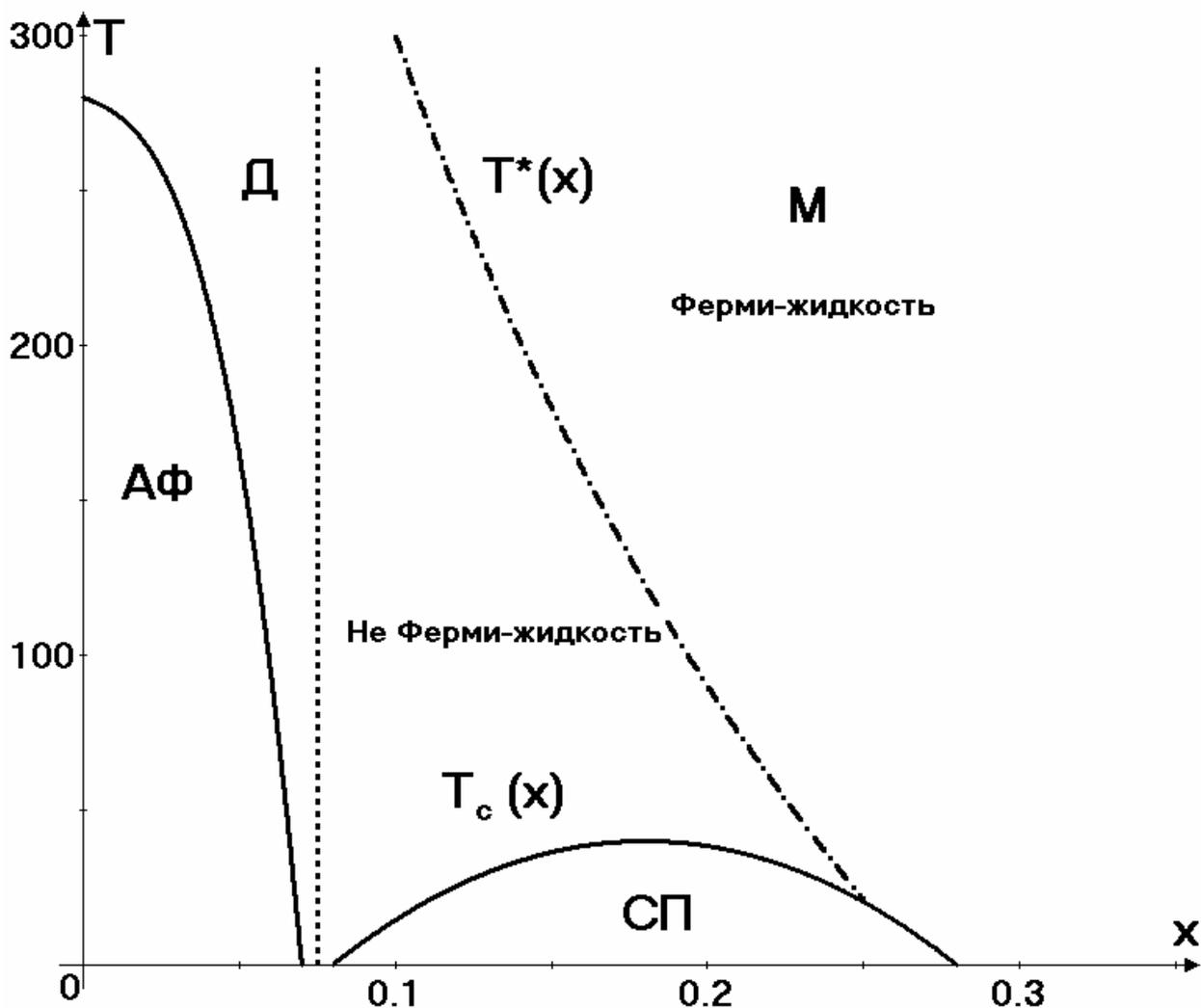


Рис.20. Схематическая фазовая диаграмма для системы $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$. АФ – область антиферромагнетизма, СП – сверхпроводящая область, Д – диэлектрическая область, М – область металла (область Ферми-жидкости и область не Ферми-жидкости), $T_c(x)$ и $T^*(x)$ – зависимости соответственно критической температуры и температуры образования псевдощели от концентрации легирующей примеси.

10. Механизмы сверхпроводимости.

Сразу отмечу, что для объяснения свойств ВТСП предложено уже много разных механизмов сверхпроводимости. Но до сих пор не только нет общепринятой модели (как теория БКШ для обычных сверхпроводников), нет даже однозначного мнения, как должна выглядеть теория ВТСП. Пока ни одна модель не объясняет всех особенностей ВТСП.

Что же надо объяснить в первую очередь:

1) Механизм спаривания.

Экспериментально доказано, что в ВТСП существуют **пары электронов** с зарядом $2e$ (квантование магнитного потока, эффект Джозефсона). Что за взаимодействие заставляет связываться электроны в пары? Причем эта связь столь сильна, что может существовать при $T=150-160\text{K}$.

2) **d-тип волновой функции пар** (параметра порядка). В отличие от s-типа в обычных сверхпроводниках.

Эта волновая функция в ВТСП имеет 4 нуля на поверхности Ферми, где она меняет знак. Это означает, что в ВТСП вплоть до $T=0$ на поверхности Ферми есть области, где щель $\Delta=0$. Т.е. могут быть сколь угодно низкоэнергетические возбуждения при самых низких температурах (поглощение низкочастотных квантов).

На Рис.21 показана зависимость Δ от угла на поверхности Ферми, полученная методом фотоэмиссии с угловым разрешением для $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$. Ноль Δ там, где и должен быть при d-типе параметра порядка. Очень убедительный эксперимент.

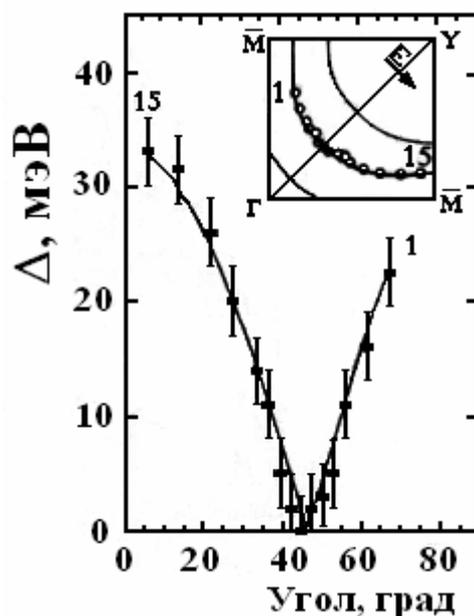


Рис.21. Зависимость энергетической щели Δ для $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$ от угла на поверхности Ферми, полученная методом фотоэмиссии с угловым разрешением. Кривая – подгонка к данным зависимости для d-волновой щели. На вставке показаны положения точек, в которых измерялась фотоэмиссия и поляризация фотонов [11].

3) Наличие псевдощели.

Симметрия псевдощели Δ^* совпадает с симметрией Δ (Рис.22). Псевдощелевое состояние – необычное состояние твердого тела и не может быть описано в рамках теории Ферми-жидкости Ландау. Понимание природы этого состояния – ключ к пониманию как сверхпроводимости ВТСП, так и их необычных свойств.

4) Аномалии свойств.

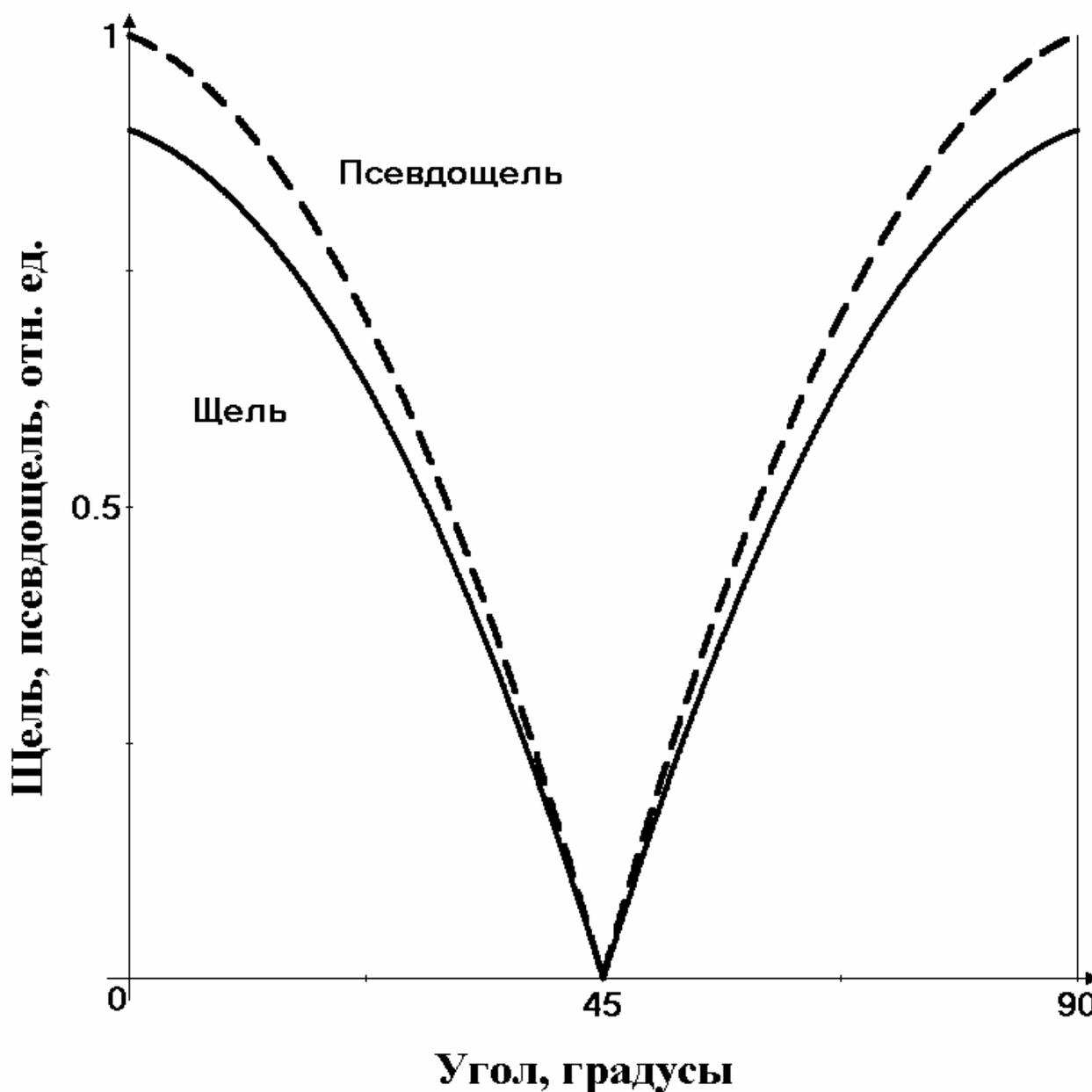


Рис.22. Зависимость величины сверхпроводящей щели Δ (сплошные линии) и псевдощели Δ^* (пунктир) от направления в кристалле ВТСП.

Какие же модели существуют.

1. Взаимодействие электронов через фононы (типа БКШ).

Есть еще сторонники этой точки зрения. Однако с этих позиций трудно объяснить d-тип спаривания. Привлекают «выделенное направление» рассеяния (специальную форму поверхности Ферми). Кроме того, трудно объяснить и $T_c > 160\text{K}$ (для фононного механизма $T_c \sim \Theta e^{-1/\lambda}$, где Θ -температура Дебая, λ -константа электрон-фононного взаимодействия).

Все же общее мнение, что простая теория БКШ не применима к ВТСП. И даже учет сильной связи (Элиашберг) не спасает положения.

2. Биполярный механизм сверхпроводимости (А.С.Александров).

Это рафинированный, но все же фононный механизм. Вместо электронов в качестве носителей заряда рассматриваются **поляроны** (электрон+фононная «шуба»). Проблема модели – большая эффективная масса поляронов, малая скорость, отсюда низкие T_c .

3. Спаривание через магнитные корреляции.

Взаимодействие электронов через спиновые волны (вспомните АФ область на фазовой диаграмме, АФ флуктуации могут существовать и вне этой области). При $x=0$ (т.е. без легирования) эта модель дает АФ фазу. Однако роль таких флуктуаций спорна. Ведь если спиновые флуктуации являются базовым механизмом спаривания, то они должны объяснять природу псевдощели, термодинамику ВТСП. А главное трудно объяснить высокие T_c висмутатов, где нет магнитной фазы. Там другой механизм?

4. Обменное взаимодействие.

Имеется много вариантов механизма спаривания, основанных на обменном взаимодействии типа магнитных корреляций:

- резонансные валентные связи (Андерсен),
 - спиновые «сумки»,
 - спиновые поляроны,
 - анионы (частицы, промежуточные между бозонами и фермионами)
- и др.

5. Спаривание через зарядовые (электронные) корреляции (флуктуации заряда).

Также несколько вариантов.

- Экситонный механизм.

К сожалению, экситоны в ВТСП не найдены.

- Плазмонные механизмы.

6. Спаривание через кулоновское взаимодействие.

В последнее время Ю.В.Копеев развивает теорию спаривания с большим суммарным импульсом при кулоновском отталкивании. При этом

используется наличие протяженной седловой точки в электронном спектре купратов и специальная форма поверхности Ферми. Наличие масс разного знака приводит к притяжению электронов и образованию связанных пар.

Идентификация возбуждений, через которые происходит спаривание носителей заряда, наиболее важная проблема, которую надо решить для установления механизма ВТСП.

11. Заключение.

1. ВТСП – странные, необычные металлы. Аномалии – общее свойство ВТСП-систем. Понимание природы аномалий важно для понимания физики ВТСП и высокотемпературной сверхпроводимости.
2. Переход в сверхпроводящее состояние в ВТСП – переход нового типа: из нормального состояния со щелью.
3. До сих пор нет единого мнения о механизме высокотемпературной сверхпроводимости.
4. Не ясно существует ли предел T_c , т.е. возможна ли сверхпроводимость при комнатной температуре. Фундаментальные ограничения не известны.

Комментарии.

- 1) «1986-1995 гг. – эра открытия ВТСП;
1995-2005 гг. – эра развития». (Tanaka)

Далее последует эра применений, к чему уже сейчас есть примеры.

- 2) «Потрачено **человеко-лет:**

на ВТСП	10^5 ;
на GaAs	10^6 ;
на Si	10^7 .

А ВТСП значительно более сложные, чем Si». (D.Pavuna)

Несомненно, эта цифра для ВТСП уже изменилась, но нужно действительно принимать во внимание их сложность и необычность.

- 3) «Значительная сложность ВТСП материалов диктует коллаборацию, ибо ни одна из групп не является достаточно большой или достаточно сильной, чтобы разрешить все важные проблем». (D.C.Larbalestier)

Работа выполнена при поддержке РФФИ и Минпромнауки.

Литература.

1. В.И.Цебро, О.Е.Омельяновский, А.П.Моравский. Письма в ЖЭТФ **70**, 457 (1999).
2. A.S.Alexandrov, V.N.Zavaritsky, W.Y.Liang, P.L.Nevsky. Phys. Rev.Lett. **76**, №6, 983 (1996).
3. H.You, U.Welp, Y.Fang. Phys. Rev. **B43**, 3660 (1991).
4. H.Ogasawara, M.Matsukawa, K.Noto, H.Kimura. Proc. Intern. Cryogenic Material Conf., Hawaii, Oct., 1994, p. 315.
5. Z.J.Yang, M.Yewondwossen, D.W.Lawther, S.P.Ritcey et al. J. Supercond. **8**, 223 (1995).
6. Н.В.Аншукова, А.И.Головашкин, Л.И.Иванова, И.Б.Крынецкий, А.П.Русаков, Д.А.Шулятев. ФТТ **46**, №8, 1356-1359 (2004); Краткие сообщения по физике, Москва, ФИАН №8, 32-40 (2003).
7. Н.В.Аншукова, А.И.Головашкин, Л.И.Иванова, А.П.Русаков. Письма в ЖЭТФ **71**, 550 (2000).
8. Н.В.Аншукова, Б.М.Булычев, А.И.Головашкин, Л.И.Иванова, И.Б.Крынецкий, А.П.Русаков. ЖЭТФ **124**, 80 (2003).
9. R.Lortz, C.Meingast, D.Ernst, B.Renker, D.D.Lawrie, J.P.Franck. Journal Low Temp. Phys. **131**, 1101 (2003).
10. T.Hanaguri et al. Physica B **194-196**, 1579 (1994).
11. H.Ding, M.R Norman, J.C.Campuzano, M.Randeria, A.F.Bellman, T.Yokoya, T.Takahashi, T.Mochiku, K.Kadowaki. Phys. Rev. **B50**, R9678 (1996).
12. C.Renner et al. Phys. Rev. Lett. **80**, 3606 (1998); S.H.Pan et al. Phys. Rev. Lett. **85**, 1536 (2000).
13. Н.В.Аншукова, А.И.Головашкин, Л.И.Иванова, А.П.Русаков. УФН **167**, №8, 887 (1997).
14. J.W.Loram et al. Physica C **282-287**, 1405 (1997).