



**МОСКОВСКИЙ ИНЖЕНЕРНО-ФИЗИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ  
(ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ)**

**В.А. Кашурников А.В. Красавин**

**СОВРЕМЕННЫЕ ПРОБЛЕМЫ  
ФИЗИКИ ТВЕРДОГО ТЕЛА**

**Часть 2**

**ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНАЯ  
СВЕРХПРОВОДИМОСТЬ**

**Москва 2002**

УДК 538.945(075)  
ББК 22.368.3я7  
К-75

К а ш у р н и к о в В.А., К р а с а в и н А.В. **Современные проблемы физики твердого тела: Ч.2. Высокотемпературная сверхпроводимость.** Учебное пособие. М.: МИФИ, 2002. ....с.

Настоящее учебное пособие написано на основе одноименного курса лекций, проводимого в МИФИ на кафедре “Физика твердого тела”.

Цель курса - ознакомление с современными взглядами на актуальные проблемы физики твердого тела, интенсивно развиваемые в последнее время, на вопросы современной теории и эксперимента, на наиболее яркие научные достижения последних 15-20 лет развития физики конденсированного состояния.

Представлены основные обзорные данные по эксперименту и теории целого и дробного квантового эффекта Холла, основные результаты исследований по высокотемпературным сверхпроводникам, обзорно рассмотрены основные модели, претендующие на описание механизма притяжения носителей заряда в ВТСП. Рассмотрены основные физические явления, сопровождающие сверхтекучие фазовые переходы в гелии-3 и гелии-4, различие фазовых переходов в трехмерном случае и в низкоразмерных сильнокоррелированных системах, таких как сверхтекучий гелий в одномерных каналах, спиновые цепочки и лестницы и т.д., бозе-конденсация в щелочных металлах. Материал сопровождается обзором истории открытия явлений, библиографическими ссылками, если необходимо, достаточно детальным изложением теоретических представлений, по выборочным темам предлагаются подробно разобранные задачи.

Пособие предназначено для студентов старших курсов, аспирантов и молодых ученых, специализирующихся в физике твердого тела, сверхпроводимости и сверхтекучести, и может также представлять интерес для преподавателей, ведущих подобные курсы.

*Рецензент:*

ISBN 5-7262-0094-2

© Московский государственный инженерно-физический институт  
(технический университет), 2002 г.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

	стр.
ПРЕДИСЛОВИЕ	4
ВВЕДЕНИЕ	6
1. Обычные (низкотемпературные) сверхпроводники. Исторический очерк. Основные экспериментальные данные и теоретические представления. Теория БКШ и теория Гинзбурга-Ландау-Абрикосова-Горького. Предельные критические температуры для электрон-фононного механизма	8
2. Высокотемпературные сверхпроводники (ВТСП). История открытия. Основные классы ВТСП. Отличия от низкотемпературных соединений. Основные эксперименты	52
3. Кристаллическая структура. Фазовые диаграммы. Антиферромагнитное упорядочение. Влияние давления, примесей, облучения на сверхпроводящие параметры ВТСП. Особенности вихревого состояния	67
4. Особенности электронного строения, поверхность Ферми, дисперсия возбуждений. Эксперимент. Симметрия сверхпроводящей щели, $s$ - и $d$ -спаривание. Экспериментальные данные	89
5. Обзор теоретических моделей ВТСП. Модели с электрон-фононным механизмом спаривания	107
6. Нефононные механизмы спаривания носителей заряда в ВТСП. Магнитные механизмы. “Спиновые мешки” Шриффера и модель RVB Андерсона. Экситонный механизм. Плазмонная модель	135
7. Модель Хаббарда. Основные свойства	150
8. $t$ - $J$ -модель. Вывод из модели Хаббарда. Модификации	163
9. Многозонная модель Эмери для плоскости $\text{CuO}_2$	172
10. Аналитические подходы к проблеме спаривания в ВТСП, основанные на моделях Хаббарда, $t$ - $J$ , Эмери. Спиновый полярон	180
11. Численные исследования моделей ВТСП. Методы точной диагонализации и Монте-Карло. Анализ сверхпроводящих корреляций, симметрии щели, энергии связи	189
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	213
ЛИТЕРАТУРА	214

## ПРЕДИСЛОВИЕ

Физика конденсированного состояния в целом, и физика твердого тела, в частности, как в фундаментальных исследованиях, так и в прикладных областях в последние пятнадцать-двадцать лет переживает период бурного развития. Перечень революционных открытий и новых областей знаний, венчающий конец двадцатого века, достаточно велик. Это и целый квантовый эффект Холла в 1980 году, дробный квантовый эффект в 1982-м, открытие в 1986 году высокотемпературной сверхпроводимости, наблюдение в 1995 году бозе-конденсации в газовой фазе в щелочных металлах, развитие нанопластики и нанотехники (квантовые точки, ямы, наномангниты), проблемы квантового компьютера и квантовой криптографии, серьезное обсуждение возможности телепортации, остановки света и т.п. Многие открытия отмечены нобелевскими премиями. В смысле технологии и прикладных исследований можно упомянуть достижения твердотельной микроэлектроники, позволившей сделать существенный прорыв в компьютерных технологиях, оптоволоконной и лазерной техники, реализованные в новейших телекоммуникационных системах. Возможности уже таковы, что в лабораториях "готовят" кластерные системы из нескольких десятков атомов с заданными свойствами - наномангниты, спиновые цепочки, квантовые точки и т.д. Отметим также, что существенный рост мощности компьютеров в свою очередь стимулировал развитие нового направления - численных кластерных методов, позволяющих решать точно сильновзаимодействующую ограниченную систему, что зачастую позволяет прямо промоделировать полученные экспериментально кластеры.

Перечисленные примеры затрагивают лишь некоторые далеко не полные аспекты развития физики конденсированного состояния, наиболее близкие авторам.

В то же время последовательного изложения этих новых исследований практически нет. Имеются оригинальные

статьи, неплохие обзоры, но учебные пособия и учебники на достаточно приемлемом широкой аудитории уровне пока единичны.

Представляемое учебное пособие ориентировано, прежде всего, на достаточно квалифицированного читателя, знакомого с курсами “квантовая механика”; “статистическая физика”; “термодинамика”; “физика твердого тела”; “основы сверхпроводимости”; “физика фазовых переходов”. Авторы ни в коей мере не претендуют на полноту изложения огромного по объему материала, поэтому в основном придерживаются повествования в виде квалифицированного обзора, только отдельные моменты рассмотрены подробнее. В опубликованной ранее в 2001 году первой части пособия мы коснулись вопросов квантового эффекта Холла. В представляемой здесь второй части рассмотрены проблемы высокотемпературной сверхпроводимости, обзор эксперимента и основных теоретических представлений. В дальнейшем мы надеемся осветить такие темы, как сверхтекучесть и бозе-конденсация, фазовые переходы в низкоразмерных системах, спиновые цепочки и кластеры. Выбор тем диктовался в основном научными интересами авторов, тем не менее даже этот материал позволяет посвятить читателя в современное состояние эксперимента и теории. Авторы искренне надеются, что данное пособие будет полезно достаточно широкому кругу научных работников и студентов старших курсов, специализирующихся по твердым телам.

---

**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ  
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**

**МИНИСТЕРСТВО РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
ПО АТОМНОЙ ЭНЕРГИИ**

**МОСКОВСКИЙ ИНЖЕНЕРНО-ФИЗИЧЕСКИЙ  
ИНСТИТУТ (ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ)**

**В.А. Кашурников А.В. Красавин**

**СОВРЕМЕННЫЕ ПРОБЛЕМЫ  
ФИЗИКИ ТВЕРДОГО ТЕЛА**

**Часть 2**

**Высокотемпературная сверхпроводимость**

**Рекомендовано УМО «Ядерные физика и технологии»  
в качестве учебного пособия для студентов  
высших учебных заведений**

**Москва 2002**

УДК 538.945(075)  
ББК 22.368.3я7  
К-75

К а ш у р н и к о в В.А., К р а с а в и н А.В. **Современные проблемы физики твердого тела: Ч.2. Высокотемпературная сверхпроводимость.** Учебное пособие. М.: МИФИ, 2002 – 180 с.

Настоящее учебное пособие написано на основе одноименного курса лекций, проводимого в МИФИ на кафедре “Физика твердого тела”.

Цель курса – ознакомление с современными взглядами на актуальные проблемы физики твердого тела, интенсивно развиваемые в последнее время, на вопросы современной теории и эксперимента, на наиболее яркие научные достижения последних 15-20 лет развития физики конденсированного состояния.

Представлены основные обзорные данные по эксперименту и теории целого и дробного квантового эффекта Холла, основные результаты исследований по высокотемпературным сверхпроводникам, обзорно рассмотрены основные модели, претендующие на описание механизма притяжения носителей заряда в ВТСП. Рассмотрены основные физические явления, сопровождающие сверхтекучие фазовые переходы в гелии-3 и гелии-4, различные фазовые переходы в трехмерном случае и в низкоразмерных сильнокоррелированных системах, таких как сверхтекучий гелий в одномерных каналах, спиновые цепочки и лестницы и т.д., бозе-конденсация в щелочных металлах. Материал сопровождается обзором истории открытия явлений, библиографическими ссылками, если необходимо, достаточно детальным изложением теоретических представлений, по выборочным темам предлагаются подробно разобранные задачи.

Пособие предназначено для студентов старших курсов, аспирантов и молодых ученых, специализирующихся в физике твердого тела, сверхпроводимости и сверхтекучести, и может также представлять интерес для преподавателей, ведущих подобные курсы.

*Рецензент* канд. физ.-мат. наук Руднев Игорь Анатольевич

© Московский инженерно-физический институт (государственный университет), 2002

© Кашурников В.А., Красавин А.В., 2002

## СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
1. Обычные (низкотемпературные) сверхпроводники. Исторический очерк. Основные экспериментальные данные и теоретические представления. Теория БКШ и теория Гинзбурга–Ландау–Абрикосова–Горького. Предельные критические температуры для электрон-фононного механизма.....	5
2. Высокотемпературные сверхпроводники (ВТСП). История открытия. Основные классы ВТСП. Отличия от низкотемпературных соединений. Основные эксперименты.....	39
3. Кристаллическая структура. Фазовые диаграммы. Антиферромагнитное упорядочение. Влияние давления, примесей, облучения на сверхпроводящие параметры ВТСП. Особенности вихревого состояния.....	52
4. Особенности электронного строения, поверхность Ферми, дисперсия возбуждений. Эксперимент. Симметрия сверхпроводящей щели, <i>s</i> - и <i>d</i> -спаривание. Экспериментальные данные.....	71
5. Обзор теоретических моделей ВТСП. Модели с электрон-фононным механизмом спаривания.....	86
6. Нефононные механизмы спаривания носителей заряда в ВТСП. Магнитные механизмы. “Спиновые мешки” Шриффера и модель RVB Андерсона. Экситонный механизм. Плазменная модель.....	109
7. Модель Хаббарда. Основные свойства.....	121
8. <i>t</i> - <i>J</i> -модель. Вывод из модели Хаббарда. Модификации.....	132
9. Многозонная модель Эмери для плоскости CuO <sub>2</sub> .....	139
10. Аналитические подходы к проблеме спаривания в ВТСП, основанные на моделях Хаббарда, <i>t</i> - <i>J</i> , Эмери. Спиновый полярон.....	146
11. Численные исследования моделей ВТСП. Методы точной диагонализации и Монте-Карло. Анализ сверхпроводящих корреляций, симметрии щели, энергии связи. Численное восстановление обобщенной плотности состояний.....	153

ЗАКЛЮЧЕ-	
НИЕ.....	173
ЛИТЕРАТУ-	
РА.....	174

## ВВЕДЕНИЕ

Явление сверхпроводимости представляет собой замечательный пример проявления квантовых эффектов в макроскопическом масштабе. Открытое в 1911 году Камерлинг-Оннесом, это явление получило свое теоретическое объяснение только в 1950 году на феноменологическом уровне (теория Гинзбурга–Ландау), и в 1957 году на микроскопическом уровне (теория Бардина–Купера–Шриффера – БКШ). Вплоть до 1986 года критические температуры ( $T_c$ ) сверхпроводящих элементов и соединений не превышали 23 К, т.е. находились в области так называемых “гелиевых” температур, и требовали сложной технологии низкотемпературного охлаждения. Новую эру в явлении сверхпроводимости следует датировать как с 1986 года, когда произошел прорыв в  $T_c$  (35 К) за точку кипения жидкого водорода (20.3 К) и неона (27.2 К), так и с 1987 года, когда критические температуры преодолели “азотный предел” 77.4 К – температуру кипения жидкого азота ( $T_c = 92$  К). Теперь исследователи и технологи получили целый класс новых соединений, которые проявляют свои сверхпроводящие свойства практически при тех же температурах, при которых зачастую работают полупроводниковые устройства, погружаемые в жидкий азот для подавления шумов. Дешевые измерители магнитных полей, болометры, медицинские томографы, магнитные накопители энергии, линии электропередач, транспорт на магнитной подушке, термоядерные реакторы и многое другое – вот что такое сейчас и в будущем высокотемпературные сверхпроводники (ВТСП). Явление сверхпроводимости, до 1986 года за редким исключением бывшее лабораторным казусом, широко шагнуло в науку и реальную жизнь.

Подчеркнем, что представленный далее материал обзорного типа касается лишь малой части огромного направления в современной физике конденсированной материи, называемого ВТСП. Мы ни в коей мере не претендуем на полноту описания, и ставим себе целью только дать общее представление об этом физическом явлении.

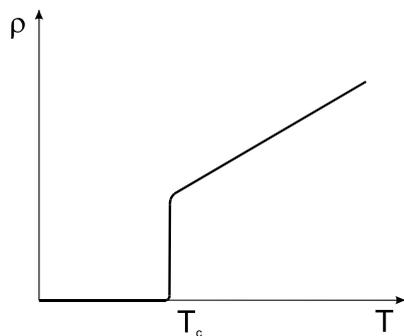
## **1. Обычные (низкотемпературные) сверхпроводники. Исторический очерк. Основные экспериментальные данные и теоретические представления. Теория БКШ и теория Гинзбурга-Ландау-Абрикосова-Горькова. Предельные критические температуры для электрон-фононного механизма**

Прежде чем рассматривать проблемы высокотемпературной сверхпроводимости, напомним основные этапы развития физики традиционных (низкотемпературных) сверхпроводников, введем основные понятия, необходимые в дальнейшем. Будем полагать, что читатель, в общем, знаком с основами сверхпроводимости, а за подробностями отсылаем к известным монографиям ([1], [2], [11], [12] и др.). Однако постараемся вести изложение материала так, чтобы и неискушенный читатель вполне мог следить за повествованием. В конце раздела для более углубленного рассмотрения представлен достаточно полный набор задач, посвященных вопросам теорий Бардина-Купера-Шриффера (БКШ) и Гинзбурга-Ландау, более подробно освящающих некоторые выборочные проблемы.

Итак, в 1908 году в знаменитой Лейденской лаборатории Камерлинг-Оннес (Kammerling Onnes) сумел получить жидкий гелий (изотоп  $^4\text{He}$ ), что позволило ему приступить к систематическим исследованиям электрического сопротивления различных металлов при достаточно низких температурах. В 1911 году он обнаружил явление сверхпроводимости при исследовании сопротивления ртути при гелиевых температурах, и заключалось оно в том, что ниже некой критической температуры, характерной для каждого отдельного вещества (для ртути критическая температура  $T_c=4.15\text{K}$ ), у многих металлов и сплавов сопротивление скачком обращается в нуль. Точнее, ниже  $T_c$  они не обладают электрическим сопротивлением, которое можно было бы измерить (рис. 1.1). Отметим, что Нобелевская премия была вручена Камерлинг-Оннесу в 1913 году “за исследования свойств вещества при низких температурах, приведших, кроме всего прочего, к получению жидкого гелия”. Можно в настоящее время утверждать, что сопротивление в сверхпроводящем состоянии отсутствует, по крайней мере, на уровне  $10^{-24}$  Ом·см (для сравнения – удельное сопротивление очень чистой меди при

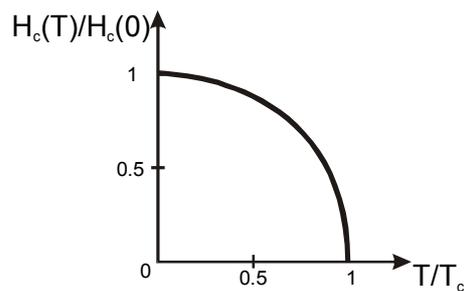
температуре 4.2К имеет порядок  $10^{-9}$  Ом·см). Вскоре после открытия явления сверхпроводимости было обнаружено (в 1914г., также Камерлинг-Оннесом), что сверхпроводимость разрушается при достижении некоего критического магнитного поля  $H_c$ . Оказалось, что оно чувствительно к температуре, и хорошо описывается эмпирической формулой:

$$H_c(T) = H_c(0)[1 - (T/T_c)^2]. \quad (1.1)$$



*Рис. 1.1.*  
Типичная температурная зависимость электросопротивления для сверхпроводников

На рис 1.2 мы приводим эту зависимость, фактически, фазовую диаграмму сверхпроводящего состояния в координатах  $(H, T)$ . Некоторые значения критических полей и температур для сверхпроводящих элементов-металлов приведены в таблице 1.1.



*Рис. 1.2.*  
Зависимость критического поля  $H_c$  от температуры

*Таблица 1.1*

Элемент	$T_c$ , К	$H_c(0)$ , Э
---------	-----------	--------------

Al	1.175	104.9
Hg	4.154	411
In	3.408	281.5
Nb	9.25	2060
Sn	3.722	305
Pb	7.196	803
Zn	0.85	54

Кроме того, оказалось, что внешним параметром, разрушающим сверхпроводимость, можно назвать также транспортный ток. Типичные значения критической плотности тока:  $j_c \sim 10^5 - 10^7$  А/см<sup>2</sup> (рис. 1.3). Когда же ток меньше критического, то он не затухает, и при замыкании кольца из сверхпроводника заведенный в это кольцо ток может циркулировать годами (что проверялось экспериментально).

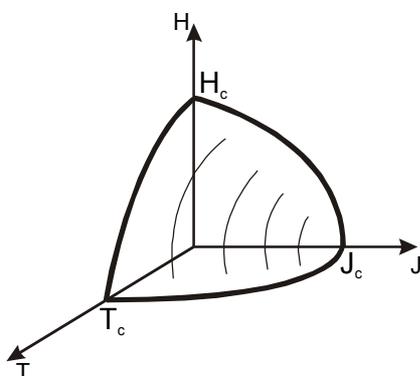
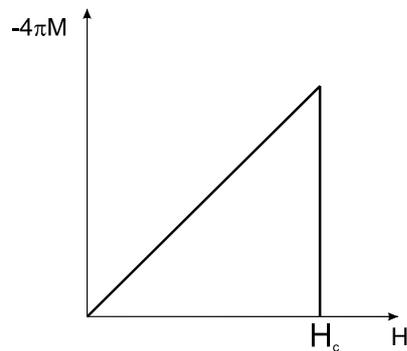


Рис. 1.3.  
Фазовая диаграмма сверхпроводящего состояния в переменных H-T-J

Целых 22 года после открытия сверхпроводимости эти вещества считали просто идеальными проводниками, т.е. обычными металлами с нулевым сопротивлением ниже  $T_c$ . Но в 1933 году Мейсснер и Оксенфельд (Meissner, Ochsenfeld) обнаружили новое фундаментальное свойство сверхпроводников: оказалось, что макроскопиче-

ский сверхпроводник оказывается идеальным диамагнетиком, т.е. магнитное поле внутри объемного сверхпроводника всегда равно нулю. Таким образом, эффект Мейсснера–Оксенфельда приводит к кривой намагничивания, показанной на рис. 1.4.



*Рис. 1.4.*  
Кривая намагничивания (зависимость магнитного момента от приложенного поля) для массивного сверхпроводника I рода

Вплоть до критического значения внешнее поле полностью компенсируется в толще сверхпроводника, т.е. сверхпроводник имеет восприимчивость  $\chi = -1/4\pi$ . При этом вытеснение магнитного потока не зависит от предыстории, т.е. от того, охлаждался ли образец в магнитном поле или нет. В то же время в идеальном проводнике магнитное поле, включенное при  $T > T_c$ , т.е. до перехода в сверхпроводящее состояние (в смысле состояния с бесконечной проводимостью), не выталкивалось бы. Таким образом, из эффекта Мейсснера сразу следовала возможность применения соотношений равновесной термодинамики к описанию сверхпроводников. Обнаруженный к этому времени скачок теплоемкости при переходе через  $T_c$  [16], а также сама температурная зависимость теплоемкости (рис. 1.5) однозначно показали, что в отсутствие магнитного поля появление сверхпроводимости есть фазовый переход второго рода в состояние более упорядоченное, чем нормальное.

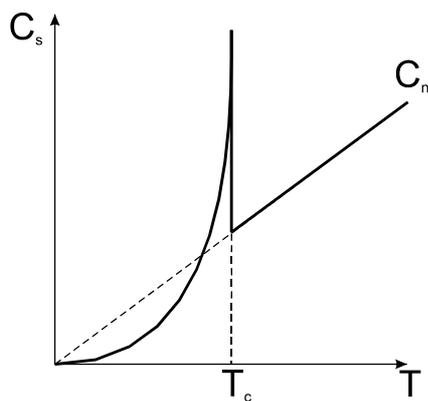
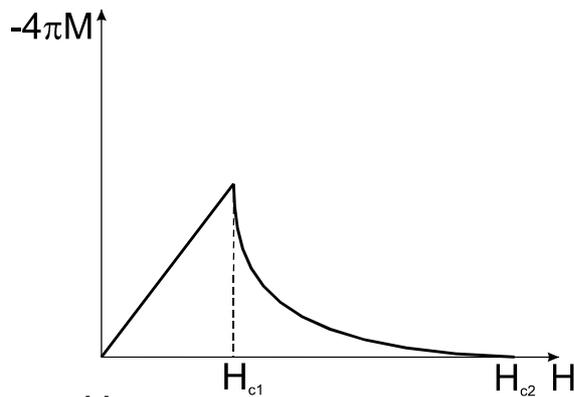
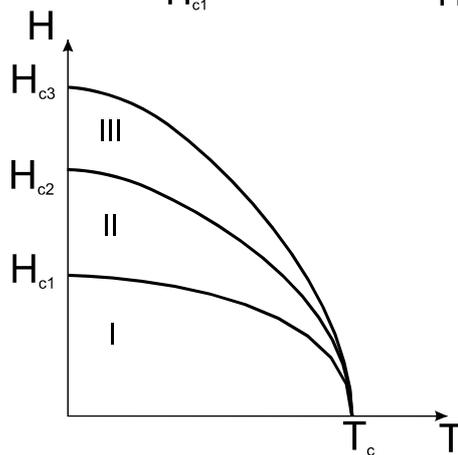


Рис. 1.5.  
Температурная зависимость теплоемкости сверхпроводника:  
 $c \sim \exp(-\Delta/T)$  при  $T \ll T_c$ ,  
 $\frac{c_s - c_n}{c_n} \cong 1.43$  при  $T \rightarrow T_c$

Заметим, что практически все элементы-металлы – сверхпроводники (некоторые достигают этого состояния только при охлаждении под внешним давлением), за исключением природных магнетиков (Cu, Fe, Co, Ni, ...). В 50-х 20-го века годах было обнаружено, что некоторые сверхпроводники, сплавы и переходные металлы (например, Nb, Nb<sub>3</sub>Sn, NbTi, Nb<sub>3</sub>Al, Nb<sub>3</sub>Ge) проявляют несколько необычные магнитные свойства: в них наблюдалась фаза частичного проникновения магнитного потока (работавший перед Великой Отечественной войной в Харьковском физико-техническом институте Л.В.Шубников впервые столкнулся с ней еще в 1937 г.). Их назвали сверхпроводниками II-го рода (рис. 1.6а). Фаза Шубникова в них наблюдалась в интервале полей  $H_{c1} < H < H_{c2}$ , где  $H_{c1}$  порядка сотен эрстед, а  $H_{c2} \sim 10-20$  Тл. Поле  $H_{c1}$  называется нижним критическим полем, а  $H_{c2}$  – соответственно верхним критическим полем. Многие из этих соединений – рекордсмены среди низкотемпературных сверхпроводников по критической температуре ( $T_{c \text{ NbTi}}=15\text{K}$ ,  $T_{c \text{ Nb}_3\text{Sn}}=18.1\text{K}(1954)$ ,  $T_{c \text{ Nb}_3\text{Ga}}=20.3\text{K}(1971)$ ,  $T_{c \text{ Nb}_3\text{Ge}}=23.2\text{K}(1973)$ ), по критическим полям ( $H_{c2 \text{ Nb}_3\text{Sn}} \sim 20$  Тл).



*Рис. 1.6а.*  
Кривая намагничивания сверхпроводника II рода ( $H_{c1} \sim 100$  Э – нижнее критическое поле,  $H_{c2} \sim 10 - 40$  Тл – верхнее критическое поле)



*Рис. 1.6б.*  
Фазовая диаграмма сверхпроводника II рода:  
I – мейсснеровская фаза;  
II – фаза Шубникова;  
III – поверхностная сверхпроводимость

В 1950 году Рейнольдс [17] и Максвелл [18] независимо провели опыты по исследованию изотопического эффекта в сверхпроводниках, доказав, что колебания решетки играют существенную роль в возникновении сверхпроводимости. В частности, оказывается, что критическое поле при нулевой температуре  $H_c(0)$  и температура перехода  $T_c$  меняются при изменении изотопического состава вещества так:

$$T_c \sim M^{-\alpha} \sim H_c(0), \quad \alpha \sim 0.5,$$

где  $M$  – массовое число изотопа.

Параллельно с интенсивными экспериментальными исследованиями развивались теоретические представления о сверхпроводимости. В 1934 году Гортер и Казимир (Gorter, Casimir) предложили двухжидкостную модель, предположив, что электронная жидкость в сверхпроводящем состоянии разделяется на нормальную и сверхпроводящую компоненты, причем доля последней стремится к нулю при приближении к  $T_c$  (согласно их подходу, плотность сверхпроводящих электронов  $n_s = n_0(1-(T/T_c)^4)$ ,  $n_0$  – электронная концентрация). Полагая, что в рассеянии и диссипации энергии участвует только нормальная компонента, удалось объяснить как температурную зависимость критического магнитного поля, так и скачок теплоемкости. Основным результатом их феноменологического термодинамического подхода, можно считать соотношение

$$F_N(T) - F_S(T) = H_c^2(T)/8\pi,$$

где  $F_S$  и  $F_N$  – плотности свободной энергии (в отсутствие поля) сверхпроводящей и нормальной фаз. Дифференцируя это соотношение по температуре, можно получить выражения для разности энтропий и теплоемкостей, зная температурную зависимость критического магнитного поля (например, в виде (1.1)).

В 1935 году Ф.Лондон и Г.Лондон развили феноменологическую теорию электромагнитных свойств сверхпроводников. Также основанный на двухжидкостном представлении, их подход постулировал “жесткость” волновой функции для сверхпроводящей компоненты, что приводило к исчезновению парамагнитного вклада в сверхток. В этом случае между током и векторным потенциалом получалось соотношение

$$\vec{j} = -\frac{c}{4\pi\lambda^2} \vec{A},$$

где  $\lambda$  – глубина проникновения магнитного поля (или лондоновская длина), а магнитное поле внутри сверхпроводника (как и ток) удовлетворяло следующему уравнению:

$$\text{rot rot } \vec{h} + \lambda^{-2} \vec{h} = 0.$$

Лондоновская длина оказалась напрямую связанной с концентрацией сверхпроводящих электронов  $n_s$  следующим образом:

$$\lambda^{-2} = 2\pi e^2 n_s / m .$$

Удалось объяснить эффект Мейсснера и показать, что магнитное поле спадает в глубь сверхпроводника по экспоненциальному закону:

$$h(x) = h(0) \exp[-x/\lambda] . \quad (1.2)$$

Типичные значения  $\lambda \sim 500\text{--}2000 \text{ \AA}$  при нулевой температуре. На слое такой же ширины в сверхпроводнике течет сверхток. Таким образом, эффект Мейсснера объясняется полной экранировкой внешнего магнитного поля незатухающими поверхностными токами.

В 1953 г. Пиппард (Pippard) пришел к выводу, что локальные соотношения Лондонов для тока и поля необходимо заменить нелокальными, выражающими ток в данной точке как пространственное среднее по области размером  $\xi_0 \sim \hbar v_F / \Delta \sim 10^{-4} \text{ см}$ , где  $\Delta$  – характерная энергия сверхпроводящего взаимодействия. Тем самым он обобщил теорию Лондонов на нелокальный случай и ввел важное представление о некоторой характерной внутренней длине – радиусе нелокальности, или длине когерентности, в дальнейшем оказавшейся характерным размером связанных электронных пар.

Наиболее впечатляющим достижением феноменологического подхода явилось создание в 1950 г. теории Гинзбурга–Ландау, основанной на общей теории Ландау фазовых переходов второго рода и гипотезе о комплексности сверхпроводящего параметра порядка. Открытие в 1938 году сверхтекучести жидкого гелия и объяснение этого явления Л.Д.Ландау на основе сформулированного им критерия для систем бозе-частиц позволило трактовать сверхпроводимость как сверхтекучесть электронной жидкости. В.Л.Гинзбург и Л.Д.Ландау сформулировали феноменологические уравнения, описывающие термодинамику и электромагнитные свойства сверхпроводников вблизи критической температуры. Для комплексного параметра порядка  $\Psi$  и тока они имеют вид:

$$\frac{1}{2m} \left[ \frac{\hbar}{i} \nabla - \frac{2e}{c} \vec{A} \right]^2 \Psi + \alpha \Psi + \beta |\Psi|^2 \Psi = 0;$$

$$\vec{j} = -\frac{ie\hbar}{m} [\Psi^* \nabla \Psi - \Psi \nabla \Psi^*] - \frac{4e^2}{mc} |\Psi|^2 \vec{A};$$

$$\left[ \frac{\hbar}{i} \nabla - \frac{2e}{c} \vec{A} \right] \Psi \Big|_n = 0,$$

где  $\alpha$ ,  $\beta$  – феноменологические параметры Гинзбурга–Ландау, причем первый пропорционален разнице температур  $T - T_c$ , а второй слабо зависит от  $T$ . Последнее соотношение – граничное условие, соответствующее нулевой нормальной составляющей тока через границу. Теория Гинзбурга–Ландау (ГЛ) дала детальное и совпадающее с экспериментом описание магнитных свойств сверхпроводников, установила на основе анализа поверхностной энергии фундаментальное различие между сверхпроводниками I и II рода. Было показано, что основным параметр, определяющий род сверхпроводника – отношение глубины проникновения к длине когерентности – параметр Гинзбурга–Ландау  $\kappa = \lambda / \xi > 1/\sqrt{2}$  для сверхпроводников II рода и меньше  $1/\sqrt{2}$  для I рода. На основе теории ГЛ А.А.Абрикосов и Н.Н.Заварицкий в 1952 г. указали на возможность существования нового класса сверхпроводников (II рода), а в 1957 г. Абрикосову удалось предсказать существование в фазе Шубникова двумерной периодической структуры вихревых нитей в этих же сверхпроводниках II рода (вихри Абрикосова). Позднее эту решетку вихрей наблюдали экспериментально как напрямую методами магнитного декорирования (т.е. распылением порошка из магнитных частиц на отшлифованной плоской поверхности сверхпроводника, перпендикулярной внешнему магнитному полю), так и по нейтронному рассеянию (т.е. прямую дифракцию нейтронов на решетке вихрей). Критические поля по теории ГЛ трактуются как поле появления первого одиночного вихря ( $H_{c1}$ ) и поле полного проникновения магнитного потока в сверхпроводник, когда нормальные сердцевинки вихрей (коры) сливаются ( $H_{c2}$ ). Теория ГЛ объяснила температурную зависимость критического магнитного

поля, предсказала температурные зависимости двух характерных длин: глубины проникновения магнитного поля и длины когерентности

$$\lambda(T) \cong \lambda(0)[1 - T/T_c]^{-1/2}; \quad \xi(T) \cong \xi_0[1 - T/T_c]^{-1/2} \quad , \quad (1.3)$$

отражающих характерный масштаб пространственных изменений магнитного поля и сверхпроводящего параметра порядка соответственно. Были рассчитаны профили поля и параметра порядка по сечению уединенного вихря Абрикосова, оказавшегося двухмасштабной структурой, состоящей из нормальной (несверхпроводящей) цилиндрической сердцевинки диаметром  $\sim \xi$  (кор вихря), через которую проникает внешнее магнитное поле, и содержащей ровно один квант магнитного потока  $\Phi_0$  (см. ниже), и экранирующих кольцевых токов на большей длине  $\sim \lambda$ , на которой спадает поле (напомним, что для сверхпроводников II рода  $\lambda > \xi$ ).

С помощью теории ГЛ проводятся расчеты распределения магнитных полей и токов в массивных и низкоразмерных сверхпроводниках. Она является основой для построения теории пиннинга вихревых нитей, крипа потока, критического состояния в “жестких” сверхпроводниках второго рода (теории Бина, Кима-Андерсона). Дело в том, что в чистом сверхпроводнике II рода при включении сколь угодно малого транспортного тока вихри Абрикосова начнут двигаться за счет силы Лоренца и немедленно приведут к диссипации энергии (а вихревое, смешанное состояние будет всегда в токовой ситуации, так как даже в отсутствие внешнего магнитного поля собственного поля тока будет достаточно для возникновения вихревой структуры). Таким образом, появится конечная разность потенциалов, т.е. нормальное состояние. Фактически это означает, что критический ток равен нулю. В реальном же сверхпроводнике II рода дефекты структуры и примеси притягивают вихри, происходит зацепление (пиннирование) вихревой решетки, и для отрыва вихревой нити от дефекта (центра пиннинга) необходимо приложить существенную силу (силу Лоренца), т.е. ввести в систему конечный транспортный ток. Теория и эксперимент таких “жестких” сверхпроводников (их часто называют III-его рода), срыв вихрей при

увеличении тока (крип потока), и т.д. – самостоятельная область сверхпроводимости.

Теория ГЛ дала объяснение не только объемным фазам  $0 < H < H_{c1}$ ,  $H_{c1} < H < H_{c2}$ , но и наблюдаемой экспериментально поверхностной сверхпроводимости  $H_{c2} < H < H_{c3}$ , (метастабильные зародыши сверхпроводящей фазы на поверхности сверхпроводника, рис. 1.6б), взаимодействию вихрей с границей (барьер Бина–Ливингстона), а также явлениям промежуточного состояния, связанного с геометрией образцов. Детальное совпадение теоретической и экспериментальной кривой намагничивания объемных сверхпроводников II рода (см. рис. 1.6а) – блестящее подтверждение верности теоретических представлений.

Следует отметить, что теория ГЛ также объясняет красивый квантовый эффект – квантование магнитного потока, заключающийся в том, что магнитный поток  $\Phi$ , проникающий через отверстие многосвязного сверхпроводника, должен быть кратен величине  $\Phi_0 = \pi \hbar c / e = 2.07 \cdot 10^{-7} \text{ Гс} \cdot \text{см}^2$  – кванту магнитного потока:

$$\Phi = n \Phi_0, \quad n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad (1.4)$$

Впервые на это указал Ф. Лондон в 1950 г., анализируя уравнения Лондонов, но вывел квант потока в два раза больший. Онзагер (Onsager) в 1953 г. сделал гениальное предположение, что истинное значение кванта потока должно соответствовать кванту “эффективных” частиц, заряд которых  $2e$ . В 1961 году Дивер и Фербэнк [25] и независимо Долл и Нэбауэр [26] блестяще подтвердили экспериментально предсказание Онзагера, получив квантование (1.4) в массивном полом сверхпроводящем цилиндре, “заморозив” в нем магнитный поток.

Отметим, что согласно теории ГЛ, сами первое, второе и термодинамическое критические поля выражаются через квант магнитного потока и характерные длины следующим образом:

$$H_{c1} = \ln \left( \frac{\lambda}{\xi} \right) \frac{\Phi_0}{4\pi\lambda^2}, \quad H_{c2} = \frac{\Phi_0}{2\pi\xi^2}, \quad H_c = \frac{\Phi_0}{2\pi\sqrt{2}\lambda\xi}.$$

Отсюда можно связать эти поля соотношением:  $H_{c1} \cdot H_{c2} = \ln k H_c^2$ . Это соотношение используется для оценки длины когерентности и глубины проникновения из эксперимента.

Другим ярким проявлением сверхпроводящего состояния с единой комплексной волновой функцией, как предсказывает теория ГЛ, явился эффект Джозефсона ([28] – Нобелевская премия в 1973 г.). Наблюдается он в контакте двух сверхпроводников, разделенных либо диэлектрической прослойкой, либо геометрическим сужением зоны контакта (микромостик, туннельный переход). Различают стационарный и нестационарный эффекты Джозефсона. Стационарный заключается в протекании постоянного тока через контакт без сопротивления, так как квантовое туннелирование пар электронов делает единой волновую функцию. При увеличении тока через контакт вплоть до появления конечного напряжения  $V$  проявляется нестационарный эффект: это напряжение имеет переменную составляющую, осциллирующую с частотой, равной  $\omega=2eV$ .

Несмотря на очевидные успехи, рассмотренные выше феноменологические подходы не позволили раскрыть микроскопический механизм явления сверхпроводимости. Ключевая идея принадлежит Фрелиху (Fröhlich, 1950), который предположил, что сверхпроводимость является следствием взаимодействия электронов с волнами решетки (фононами), приводящего к косвенному притяжению между электронами. Обнаруженный в этом же году изотопический эффект блестяще подтвердил роль решетки в сверхпроводимости. Однако первые попытки построить последовательную теорию (Фрелих, 1950, Бардин, 1951), натолкнулись на существенные трудности. Оказалось, что применение обычной теории возмущений не позволяет получить, например, эффект Мейсснера.

Купер [29] в 1956 году показал, что при “включении” в ферми-систему сколь угодно слабого взаимодействия в узком слое вблизи поверхности Ферми (в импульсном пространстве) основное состояние двух выделенных электронов будет неустойчиво относительно образования связанного состояния. Этот факт называют феноменом Купера. Анализ Купера показал, что в этом случае электронам выгодно образовывать связанные пары с суммарным импульсом и спином, равным нулю (в отсутствие тока). Оценки размера такой связанной пары (куперовской пары) дают масштаб  $\xi_0 \sim$

$10^{-4}$  см. Согласно Куперу,  $\xi_0 = (2/\sqrt{3})[\hbar v_F / |E|]$ , где  $E$  – энергия связи:  $E = -\hbar\omega \exp[-2/\lambda]$ ,  $\omega$  – частота обрезания модельного взаимодействия “ $-V$ ” (порядка частоты Дебая),  $\lambda = VN(0)$  – константа взаимодействия. Сравнительно небольшая энергия связи куперовской пары оказывается существенно меньше кинетической энергии электронов, поэтому, согласно квантовой механике, связанные состояния не должны были бы возникнуть. Однако в данном случае речь идет об образовании пар не из свободных изолированных электронов, а из возбуждений электронного газа на поверхности Ферми, т.е. фактически о двумерной задаче. А хорошо известно, что в двумерной потенциальной яме связанные состояния возникают при сколь угодно малой глубине потенциала, поэтому Купер и получил отсутствие порога по взаимодействию. Полученная также неаналитичность выражения для энергии связи по константе взаимодействия и объясняла трудности регулярной теории возмущений по параметру  $\lambda$ .

Опираясь на идею Купера, в 1957 г. Бардин, Купер и Шриффер [30] построили первую успешную микроскопическую теорию сверхпроводимости (теорию БКШ (BCS) – Нобелевская премия 1972 г.). Они сконструировали “редуцированный” гамильтониан системы (гамильтониан БКШ), учитывая только взаимодействие между электронами через фононы во втором порядке теории возмущений (первый порядок – обычное рассеяние электрона с испусканием (поглощением) фонона) (рис. 1.7).

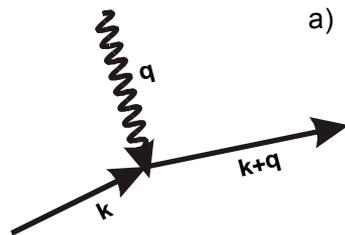
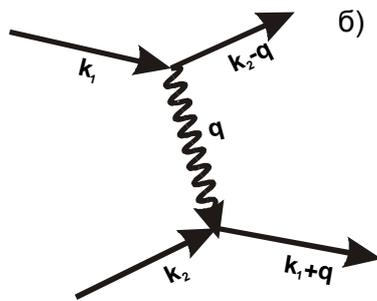


Рис. 1.7.

а) Фейнмановские диаграммы для электрон-фононного взаимодействия:  
 $a$  – рассеяние электрона с импульсом  $k$  на фононе с импульсом  $q$  (первый порядок теории возмущений);



б) – виртуальный обмен фононом двух электронов (второй порядок), приводящий к эффективному притяжению

Оказалось, что в импульсном пространстве в узкой области вблизи поверхности Ферми:  $\left| \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - E_F \right| < \hbar\omega_D$ ;  $\hbar\omega_D$  – энергия Дебая

(обычно много меньше энергии Ферми), это взаимодействие может быть притягивающим, и по абсолютному значению превысит кулоновское отталкивание, которое по сравнению с этим дальнедействующим притяжением экранировано на масштабе порядка нескольких межатомных расстояний. Это притяжение можно рассматривать как обмен виртуальными фононами между электронами. Аппроксимировав это взаимодействие постоянным потенциалом “ $-V$ ”, авторы теории смогли обойти трудности последовательной теории возмущений. Модельный редуцированный гамильтониан БКШ, учитывающий кинетическую энергию электронов и взаимодействие куперовских пар, имеет следующий вид:

$$\hat{H}_{BCS} = \sum_{k\sigma} \xi_k a_{k\sigma}^+ a_{k\sigma} - V \sum_{kk'} b_k^+ b_{k'},$$

где  $\xi_k = \hbar^2 k^2 / 2m - E_F$ , а  $b_k^+ = a_{k\uparrow}^+ a_{-k\downarrow}^+$ ,  $b_k = a_{-k\downarrow} a_{k\uparrow}$  – операторы рождения и уничтожения куперовской пары.

Шриффер построил вариационную волновую функцию основного состояния, минимизируя которую с гамильтонианом БКШ, удалось вычислить разницу энергий между нормальным и сверхпроводящим состоянием и показать выгодность последнего. Волновая функция имела следующий вид:

$$\phi_s = \prod_k (u_k + v_k a_{k\uparrow}^+ a_{-k\downarrow}^+) |0\rangle,$$

где пока феноменологические параметры  $u_k, v_k$  для нормировки на единицу должны удовлетворять соотношению:  $u_k^2 + v_k^2 = 1$ . После процедуры минимизации энергии системы были получены явные выражения для параметров  $u$  и  $v$ :

$$u_k^2 = \frac{1}{2} \left( 1 + \frac{\xi_k}{\sqrt{\xi_k^2 + \Delta^2}} \right), \quad v_k^2 = \frac{1}{2} \left( 1 - \frac{\xi_k}{\sqrt{\xi_k^2 + \Delta^2}} \right), \quad \xi = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - E_F,$$

и рассчитанная разница энергий при нулевой температуре получалась следующая:

$$\Delta E = E_S - E_N = -N(0)\Delta(0)^2/2 < 0,$$

где  $\Delta(0)$  – энергия связи пары электронов в теории БКШ при нуле температур:  $\Delta(0) = 2\hbar\omega_D \exp[-1/\lambda_f]$ ,  $\lambda_f = VN(0)$  – константа электрон-фононного взаимодействия,  $V$  – матричный элемент этого взаимодействия,  $N(0)$  – плотность состояний на уровне Ферми, приходящаяся на один спин. Были построены возбужденные состояния, которые оказались отделены от основного, конденсатного состояния, конечной щелью, зависящей от температуры  $\Delta(T)$ , построена эта зависимость (рис. 1.8). Основное уравнение БКШ, описывающее зависимость  $\Delta(T)$ , имеет вид:

$$1 = V \sum_{|\xi_k| < \hbar\omega_D} \text{th}[(\sqrt{\xi_k^2 + \Delta^2})/2T] / [2\sqrt{\xi_k^2 + \Delta^2}].$$

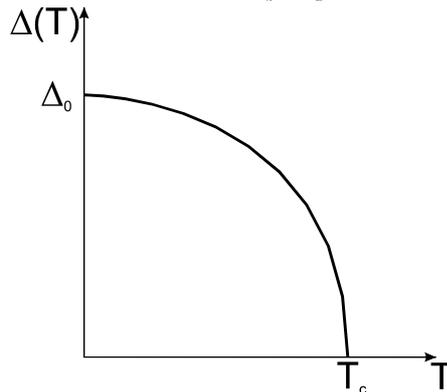


Рис. 1.8.

Температурная зависимость энергетической щели в теории БКШ,

$$\frac{2\Delta_0}{T_c} = 3.52$$

Полученная температурная зависимость  $\Delta(T)$  типична для параметра порядка термодинамического фазового перехода второго рода (чем и является переход “сверхпроводник-металл” в нулевом магнитном поле). Так, вблизи критической температуры параметр порядка имеет бесконечную производную и зависит от температуры как  $\Delta(T) \sim \sqrt{T_c - T}$ . Была также рассчитана термодинамика сверхпроводников, объяснен эффект Мейсснера, скачок теплоемкости. В частности, показано, что критическая температура

$$T_c = 1.14 \hbar \omega_D \exp[-1/\lambda_f], \quad (1.5)$$

поскольку  $\omega_D \sim M^{-1/2}$ . Этим и объясняется изотопический эффект, наблюдаемый на эксперименте. Получено соотношение между  $T_c$  и значением энергетической щели при нуле температур (основное соотношение БКШ):

$$2\Delta(0)/T_c = 3.52. \quad (1.6)$$

Элементарные возбуждения, согласно теории БКШ, имеют следующий закон дисперсии:

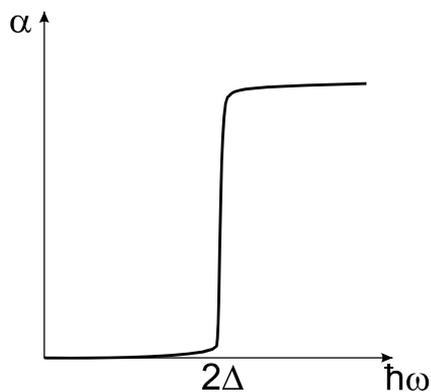
$$E(k) = \sqrt{\left(\frac{\hbar^2 k^2}{2m} - E_F\right)^2 + \Delta^2}. \quad (1.7)$$

Это приводит к “одномерным” корневым особенностям плотности состояний на уровне Ферми и объясняет экспоненциальный характер поведения теплоемкости сверхпроводника при малых температурах. Скачок теплоемкости точно при критической температуре, согласно БКШ, равен

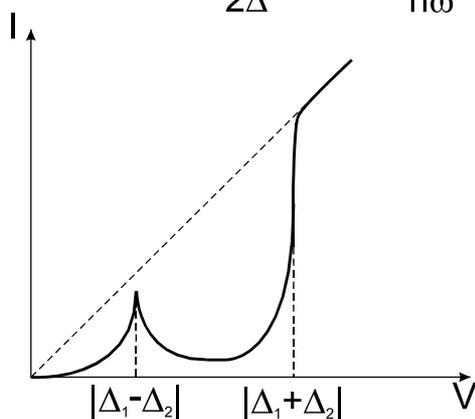
$$(C_s - C_N)/C_N = 1.43. \quad (1.8)$$

Закон дисперсии (1.7) и существование энергетической щели в спектре возбуждений были подтверждены экспериментами по поглощению электромагнитного поля и ультразвука [31-33]. Удалось наблюдать пороговое поглощение, и пороговая частота дает значение щели, неплохо согласующееся с (1.6) для сверхпроводников-элементов (рис. 1.9). Проводились также прямые измерения щели в спектре из измерения туннельного тока через контакт двух сверхпроводников, разделенных оксидной пленкой [34]. При  $T \rightarrow 0$  ток отсутствует до тех пор, пока приложенное напряжение  $V$  не превы-

сит  $2\Delta/e$ . При конечной температуре при этом значении на вольт-амперной характеристике также имеется особенность (рис. 1.10). Таким образом, удастся экспериментально получить температурную зависимость щели (см. рис. 1.7), согласующуюся с теорией. Наличие энергетической щели приводит к экспоненциальной зависимости ( $\sim \exp[-\Delta/T]$ ) в области низких температур всех величин, определяющихся числом электронов (теплоемкости, теплопроводности, коэффициентов поглощения ультразвука и электромагнитного излучения).



*Рис. 1.9.*  
Пороговое поглощение ультразвука  $\alpha$  в сверхпроводнике



*Рис. 1.10.*  
Вольт-амперная характеристика туннельного контакта двух сверхпроводников  $\Delta_1$  и  $\Delta_2$  при конечной температуре

Теория БКШ имела свои трудности, например, невозможность описать меняющиеся в пространстве поля и токи, построить калибровочно-инвариантную теорию эффекта Мейсснера. В 1958 г. Боголюбову [35] независимо удалось построить теорию сверхпроводимости с более фундаментальных исходных позиций и с помощью последовательного математического аппарата. Боголюбов ввел понятие квазисредних, проливших свет на проблему вырождения основного состояния сверхпроводника, и выяснил природу аномальных средних, неизбежно возникающих при построении теории сверхпроводимости. Введение в теорию обобщенных квазичастиц (квазичастицы Боголюбова–Валатина), описание системы на их языке позволило обобщить теорию БКШ на пространственно-неоднородные задачи. Так, операторные соотношения для квазичастиц Боголюбова  $\alpha_{k\sigma}$  через операторы рождения и уничтожения электронов имеют вид:

$$\begin{aligned}\alpha_{k\uparrow}^+ &= u_k a_{k\uparrow}^+ - v_k a_{-k\downarrow}; & \alpha_{-k\downarrow}^+ &= u_k a_{-k\downarrow}^+ + v_k a_{k\uparrow}; \\ \alpha_{k\uparrow} &= u_k a_{k\uparrow} - v_k a_{-k\downarrow}^+; & \alpha_{-k\downarrow} &= u_k a_{-k\downarrow} + v_k a_{k\uparrow}^+.\end{aligned}$$

Можно показать, что действие  $\alpha_{k\sigma}$  на волновую функцию основного состояния БКШ дает нуль, т.е. введенные таким образом квазичастицы являются истинными возбуждениями над конденсатом куперовских пар.

Далее, Горькову (1958 г., [36]) удалось объединить теорию БКШ и уравнения Боголюбова в единой схеме, используя технику функций Грина, введя наряду с “нормальной” аномальную функцию Грина (например, в матричном формализме Горькова–Намбу). Один из важнейших результатов такого подхода: проведен микроскопический вывод теории Гинзбурга–Ландау как асимптотической формы теории БКШ–Боголюбова в пределе  $T \rightarrow T_c$ . Единая теория ГЛАГ (Гинзбург, Ландау, Абрикосов, Горьков) – ярчайшее достижение отечественной теории, вбирает в себя как частные случаи и теорию БКШ, и подход Боголюбова, и (вблизи критических температур) теорию Гинзбурга–Ландау, и рассмотренные выше феноменологические подходы Лондонов, Пиппарда.

При микроскопическом выводе уравнений ГЛ удалось получить аккуратные соотношения для параметров Гинзбурга–Ландау и двух характерных длин как в случае “чистого предела”, когда сверхпроводник предполагается свободным от примесей, и длина пробега электрона  $l$  много больше длины когерентности  $\xi_0$ , так и в “грязном” пределе, когда  $\xi_0 \gg l$ . Оказалось, что в грязном пределе характерный размер куперовской пары перенормируется как  $\xi \rightarrow \sqrt{\xi_0 l}$ .

Следует отметить, что в теориях БКШ и ГЛАГ связь между электронами предполагается слабой, и критическая температура оказывается малой по сравнению с характерными фононными частотами. Однако многие сверхпроводники обладают большой константой электрон-фононного взаимодействия ( $\lambda_f > \sim 1$ ). Это, прежде всего, интерметаллиды со структурой А-15 :  $Nb_3Sn$ ,  $Nb_3Al$ ,  $Nb_3Ge$ , свинец и др. Они проявляют ряд аномальных свойств, в частности, нестандартные температурные зависимости критических полей, высокие критические параметры, аномально малые длины когерентности (например,  $\xi_{Nb_3Sn} = 50 \text{ \AA}$ ), структурные превращения, анизотропия энергетической щели, нарушение основного соотношения (1.6) и т.д. Для их описания и учета сильной электрон-фононной связи и прямого кулоновского отталкивания были предложены как последовательные обобщения теории ГЛАГ на случай сильной связи и кулоновского отталкивания (уравнения Элиашберга, [44]), так и эмпирические соотношения (например, формула Макмиллана для критической температуры). Отметим последовательный подход для описания интерметаллидов А-15 [37], основанный на идее поляронного сужения зоны в условиях сильного электрон-фононного взаимодействия, приводящего к серьезной перестройке электронного спектра и появлению пика в плотности состояний вблизи уровня Ферми. Достаточно полный обзор эксперимента и теории соединений типа А-15, фаз Лавеса и др. сверхпроводников с сильной связью был также представлен в 1977 г. (Вонсовский, Изюмов, Курмаев).

Существенная часть исследований в области сверхпроводимости была посвящена неравновесным явлениям (см., например, обзоры [38], [39]), возникающим под действием внешних статических электрических и переменных электромагнитных полей, туннельной накачки, ультразвукового воздействия и т.д. Так, в работе [40] было экспериментально показано, что лазерное излучение приводит к нестационарным неравновесным промежуточным состояниям в сверхпроводниках. Экспериментально и теоретически изучались вопросы разбалансировки заселенностей во внешнем электрическом поле, контактные явления, андреевское отражение, центры проскальзывания фаз, неравновесная стимуляция сверхпроводимости, лазерная накачка ([45] – вывод кинетических уравнений на основе техники Келдыша для неравновесных условий), термоэлектрические эффекты и др. Эксперимент и теория этих явлений – целая самостоятельная область в физике сверхпроводимости, имеющая практический выход на реальные приборы, работающие, как правило, во внешних полях.

Отметим также исследование влияния магнитных и немагнитных примесей на критическую температуру традиционных сверхпроводников. Так, согласно теореме Андерсона, немагнитные примеси не должны влиять на  $T_c$ . Однако, как показывает теория, в интерметаллидах A-15 из-за особенностей электронного спектра вблизи уровня Ферми теорема Андерсона нарушается, и экспериментально наблюдается зависимость (иногда нелинейная) критической температуры, электросопротивления от концентрации примесей (дефектов). Более чувствительны критические параметры к парамагнитным примесям и дефектам. Фактически малая их концентрация тут же разрушает сверхпроводящие свойства. Причина – взаимодействие с собственным магнитным моментом примеси приводит к переходу куперовской пары в триpletное состояние (когда спин пары равен 1), ослаблению энергии связи и разрушению пары. В узком диапазоне концентраций около порога разрушения сверхпроводимости может даже реализоваться необычное состояние бесщелевой сверхпроводимости. Окончательное резюме следующее: обычный электрон-фононный механизм спаривания носителей заряда, как правило, несовместим с магнитным упорядочением.

Проводились эксперименты и теоретические исследования по влиянию давления на критические параметры сверхпроводников. Большинство СП-соединений улучшало свои параметры при повышении давления, т.е.  $dT_c/dP > 0$ . Некоторое исключение – халькогенидные стекла, где иногда наблюдали  $dT_c/dP < 0$ . Как правило, у обычных металлов, сплавов и интерметаллидов-сверхпроводников  $dT_c/dP$  порядка 0.05 – 0.2 К/кбар. Теория БКШ–Элиашберга объясняет положительную производную просто уменьшением периода решетки и тем самым возрастанием средней частоты фононного спектра (и, естественно, дебаевской частоты).

Несмотря на успехи теории и эксперимента, сверхпроводимость была достаточно изолированной, “лабораторной” областью физики твердого тела, в основном из-за трудоемкой технологии поддержания гелиевой температуры (криогенной техники). Более-менее широко распространялись приборы слаботочной сверхпроводимости, например, сквиды (сверхпроводящие квантовые интерферометры) – приборы для сверхточного определения магнитных полей, болометры – измерители одиночных фотонов.

Дополнительный стимул для развития сверхпроводящая силовоточная тематика приобрела в связи с развертыванием в конце 70-х, начале 80-х гг. 20 века работ по управляемому термоядерному синтезу, так как основная разрабатываемая схема термоядерного реактора – токамак, т.е. тороидальная камера с плазменным шнуром, сжатым по периметру кольца сильными магнитными полями. Создать сильные стационарные поля (~10-15 Тл) можно только магнитами со сверхпроводящими обмотками. Наиболее перспективными в смысле токонесущих способностей и критических параметров были интерметаллиды ( $Nb_3Sn$ ) и сплав  $NbTi$ . Была развита целая технология получения многожильных композитных проводов на основе медной матрицы: 7000-25000 сверхпроводящих жил диаметром ~ 0.1-1 мкм вставлялись в медную проволоку в просверленные отверстия, затем весь комплекс сжимался по периметру и растягивался вдоль прокаткой, а также скручивался (твистировался) для минимизации транспортных потерь. Медная матрица стабилизировала СП-жилы от перехода в нормальное состояние в результате тепловых и магнитных флуктуаций. Такие композитные провода

выдерживали плотность тока до  $10^6$  А/см<sup>2</sup> в поле до 15 Тл. Именно СП-магниты с такой обмоткой и использовались для отечественного токамака Т-15. Технология была развита настолько, что даже в настоящее время, уже через полтора десятка лет после открытия ВТСП, существует проект международного термоядерного реактора (ИТЭР), который планируют построить США, Россия, Япония и Европейское сообщество, причем провода для сверхпроводящих магнитов будет делать Россия на основе “низкотемпературного” соединения Nb<sub>3</sub>Sn с  $T_c=18$  К.

В смысле научных исследований эти “сильноточные” разработки требовали изучения радиационной стойкости сверхпроводников, так как неизбежно было проникновение высокоэнергетических частиц в обмотки магнитов при реальной эксплуатации токамака. Проводилось ионное, электронное и нейтронное облучение пленок сверхпроводников, реальных проводов, и выяснялось влияние доз радиации на критические параметры. В частности, оказалось, что сверхпроводники (например, Nb<sub>3</sub>Sn) достаточно устойчивы к сильным дозам облучения (около  $10^{18}$  частиц/см<sup>2</sup>, нейтроны  $E \sim 1$  МэВ), при этом критические параметры практически линейно деградируют с увеличением дозы.

Что касается более высоких критических температур в рамках электрон-фононного механизма спаривания, то, хотя формально ограничений на  $T_c$  в уравнениях Элиашберга нет, по теоретическим оценкам предельные критические температуры в традиционной схеме БКШ–Элиашберга, не могут превысить 30-40 К [42-43]. Правда, это если опираться на типичные параметры обычных сверхпроводников с энергией Ферми  $\sim 1-10$  эВ, и температурой Дебая  $\sim 100-500$  К. Поэтому перспективы для повышения  $T_c$  были неутешительны. Возможные модификации фононного механизма и некоторые нефононные механизмы сверхпроводимости (эти проблемы рассматривались при изучении так называемых систем с тяжелыми фермионами – соединения урана (UB<sub>13</sub>), церия (CeCu<sub>6</sub>, CeAl<sub>3</sub>), фаз Шевреля (тройные соединения молибдена) и др., типа триплетного спаривания, бозе-конденсация экситонов (электрон-дырочных пар) и др.) не представлялись как перспективные теории,

в рамках которых возможно существенное повышение критических параметров.

Заметим также, что фактически все исследуемые низкотемпературные сверхпроводящие вещества и соединения в нормальном (несверхпроводящем) состоянии также обладали хорошими проводящими свойствами. В 1964 г. было открыто первое оксидное сверхпроводящее соединение (в США) со структурой перовскита  $\text{SrTiO}_3$  с  $T_c=0.3-0.5$  К, в нормальном состоянии обладающее скорее полупроводниковой проводимостью. И лишь с 1973 года стали известны неметаллические соединения: оксиды и сульфиды, халькогениды (типа  $\text{GeTe}$ ,  $\text{As}_2\text{Te}_3$ ), являющиеся сверхпроводниками при температурах ниже 10 К. Наиболее высоким по  $T_c$  из класса неметаллов в то время было соединение  $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ ,  $x=0.25$  с  $T_c=13$  К, открытое в 1975 г., оно проявляло полупроводниковые свойства в нормальном состоянии, и его сверхпроводимость казалась аномалией на фоне свойств остальных известных в то время сверхпроводников. Как оказалось впоследствии, это соединение было предтечей оксидных высокотемпературных сверхпроводников, наиболее близко сопоставимое с ними как по структуре, так и по физическим свойствам.

### Задачи

**Задача 1.1.** Учитывая, что магнитное поле в объемном сверхпроводнике полностью выталкивается, найти распределение индукции магнитного поля вблизи массивного сверхпроводящего шара, помещенного во внешнее магнитное поле  $H$ . Доказать, что объемный ток равен нулю. Найти распределение поверхностного тока  $i$ , магнитный момент.

Ответ:

$$\vec{B} = B_r \vec{r} / r + B_\theta \vec{e}_\theta; \quad B_r = H \cos\theta(1 - R^3 / r^3);$$

$$B_\theta = -\sin\theta(1 + R^3 / 2r^3), \quad r \geq R;$$

$$\vec{i} = c / 4\pi \left[ \frac{\vec{r}}{r}, \vec{B} \right], \quad \vec{M} = -\vec{H}R^3 / 2.$$

**Задача 1.2.** Найти распределение индукции магнитного поля вблизи массивного бесконечного цилиндра, помещенного во внешнее поперечное магнитное поле, а также распределение поверхностного тока и магнитный момент единицы длины. Обсудить ситуацию с продольным полем.

Ответ:

$$\begin{aligned}\bar{B} &= B_p \bar{i}_p + B_\varphi \bar{i}_\varphi; \quad B_p = H \cos \varphi (1 - R^2 / \rho^2); \\ B_\varphi &= -\sin \varphi (1 + R^2 / \rho^2), \quad r \geq R. \\ \bar{i} &= c / 4 \pi [\bar{i}_p, \bar{B}]; \quad \bar{M} = -\bar{H} R^2 / 4.\end{aligned}$$

**Задача 1.3а.** Найти энергию связанного состояния в мелкой двумерной потенциальной яме.

Ответ: Энергия связанного состояния подчиняется следующему трансцендентному уравнению:

$$\begin{aligned}kJ_0(\chi a)K_0'(ka) &= \chi J_0'(\chi a)K_0(ka); \quad k = \sqrt{-2mE/\hbar^2}; \\ \chi &= \sqrt{k^2 + 2mU_0/\hbar^2}.\end{aligned}$$

Здесь  $K_0, J_0$  – функции Бесселя,  $U_0$  – глубина потенциальной ямы,  $a$  – радиус ямы. В случае мелкой ямы ( $ka \ll 1, \chi a \ll 1$ ) имеем:

$$E = -2\hbar^2/ma^2 \exp[-1/(S\lambda)]; \quad S = 2\pi a^2; \quad \lambda = U_0 N_0;$$

где  $N_0 = m / 2 \pi \hbar^2$  – двумерная плотность состояний.

**Задача 1.3б.** Известно, что в задаче Купера уравнение для энергии связи имеет вид:  $1/V = \sum_k [\xi_k + \xi_{k'} + |E|]^{-1}$ , где суммирование – по области

$0 < \xi_k, \xi_{k'} < \hbar\omega_D$ . Найти энергию связанного состояния куперовской пары с малым, но неравным нулю полным импульсом  $K$ . Сравнить энергию пары при нулевом импульсе с решением квантовой задачи о двумерной потенциальной яме.

Ответ:  $1 = (VN(0)/2) \{ \ln[2\omega_D / |E| + 1] - \hbar^2 K k_F / m |E| \}$ .

В линейном по  $K$  приближении имеем:  $|E| = |E_0| - \hbar^2 K k_F / m$ ; где

$$E_0 = -2\omega_D \exp[-2/VN(0)] – энергия связи пары в отсутствие тока.$$

**Задача 1.4.** Найти энергию связанного состояния куперовской пары при нулевой энергии Ферми. Показать наличие порога по взаимодействию. Обсудить физические причины появления порога (размерность).

Ответ:

$$\begin{aligned}1/VN(\theta) &= 1 - \text{arctg}(x)/x; \quad x = \sqrt{2\hbar\omega_D/|E|}; \\ N(\theta) &= m^{3/2} \sqrt{2\hbar\omega_D} / 2\pi^2 \hbar^3.\end{aligned}$$

Проанализировать графически, определить область ненулевых решений ( $0 < 1 - 1/VN(\theta) < 1$ , отсюда пороговое значение  $\rightarrow VN(\theta) > 1$ ), разложить вблизи порога по взаимодействию ( $VN(\theta) - 1 \ll 1$ ).

**Задача 1.5.** Найти среднее расстояние между электронами в куперовской паре и определить число электронов  $N_p$ , находящихся в объеме, занимаемом одной куперовской парой.

Указание: для плотности пар использовать выводимое в рамках БКШ соотношение  $n_s = \pi N(0)\Delta/4$ , а также вместо  $|E|$  везде использовать  $\Delta$ .

Ответ:  $\xi_0 = 2\hbar v_F / \sqrt{3}\Delta$ ;  $N_p = (16/9\sqrt{3})(E_F / \Delta)^2$ .

**Задача 1.6.** Волновая функция основного состояния сверхпроводника, предложенная Шриффером, имеет следующий вид:  $\phi_s = \prod_k (u_k + v_k a_{k\uparrow}^+ a_{-k\downarrow}^+) |0\rangle$ .

Найти соотношение, которому удовлетворяют  $u_k$  и  $v_k$ , исходя из нормировки основного состояния БКШ ( $\langle \phi_s^* | \phi_s \rangle = 1$ ).

Ответ:  $u_k^2 + v_k^2 = 1$ .

**Задача 1.7.** Найти средние по основному состоянию БКШ:

$\langle a_{k\sigma} \rangle$ ;  $\langle a_{k\sigma}^+ \rangle$ ;  $\langle a_{k\uparrow}^+ a_{-k\downarrow}^+ \rangle$ ;  $\langle a_{-k\downarrow} a_{k\uparrow} \rangle$ ;  $\langle a_{k\uparrow}^+ a_{-k\downarrow}^+ a_{-k\downarrow} a_{k\uparrow} \rangle$ ;  $k \ll k'$ ,  
 $\langle a_{k\uparrow}^+ a_{-k\downarrow}^+ a_{-k\downarrow} a_{k\uparrow} \rangle$ .

Ответ:  $\langle a_{k\sigma} \rangle = 0$ ;  $\langle a_{k\sigma}^+ \rangle = 0$ ;  $\langle a_{k\uparrow}^+ a_{-k\downarrow}^+ \rangle = v_k^* u_k$ ;  $\langle a_{-k\downarrow} a_{k\uparrow} \rangle = u_k v_k$ ;  
 $\langle a_{k\uparrow}^+ a_{-k\downarrow}^+ a_{-k\downarrow} a_{k\uparrow} \rangle_{k \ll k'} = u_k u_{k'} v_k v_{k'}^*$ ;  $\langle a_{k\uparrow}^+ a_{-k\downarrow}^+ a_{-k\downarrow} a_{k\uparrow} \rangle = |v_k|^2$ ;  
 $\langle a_{-k\downarrow} a_{k\uparrow} a_{k\uparrow}^+ a_{-k\downarrow}^+ \rangle = u_k^2$ .

**Задача 1.8.** Найти соотношения коммутации (или антикоммутации) для операторов рождения и уничтожения куперовской пары  $b_k^+ = a_{k\uparrow}^+ a_{-k\downarrow}^+$ ;  $b_k = a_{-k\downarrow} a_{k\uparrow}$ .

Ответ:  $[b_k b_{k'}^+] = [1 - n_{k\uparrow} - n_{-k\downarrow}] \delta_{kk'}$ .

**Задача 1.9.** Рассчитать число куперовских пар в единице объема  $n_s$ .

Указание:  $b_k^+ |\varphi_s\rangle = \sqrt{N_k} |\varphi_s\rangle$ .

Ответ:  $N_k = |v_k^2| u_k^2$ ;  $n_s = \sum_k N_k = [\pi N(0)]/4$ .

**Задача 1.10.** Рассчитать число электронов в единице объема, флуктуацию числа электронов  $\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2$  для основного состояния БКШ.

Ответ:  $\langle N \rangle = 2 \sum_k v_k^2$ ,  $\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2 = 4 \sum_k u_k^2 v_k^2 \sim N$ .

**Задача 1.11.** Рассчитать энергию возбужденных состояний:

$a_{k\uparrow}^+ |\phi_s\rangle$ ,  $a_{-k\downarrow}^+ |\phi_s\rangle$ ,  $a_{k\uparrow}^+ a_{k'\downarrow}^+ |\phi_s\rangle$ ,  $a_{k\uparrow}^+ a_{k\uparrow} |\phi_s\rangle$ ,  $a_{k\uparrow}^+ a_{-k\downarrow}^+ |\phi_s\rangle$ ,  $a_{k\downarrow} a_{k\uparrow} |\phi_s\rangle$ .

**Задача 1.12.** Доказать операторное тождество (для бозе- и ферми-статистики)  $U^\dagger a_{k\sigma} U = a_{k\sigma} \exp[i\varphi]$ , где  $U = \exp[i\varphi N]$ ,  $N$  – оператор числа частиц.

Указание: продифференцировать левую часть тождества по  $\varphi$  и получить дифференциальное уравнение на  $a_{k\sigma} = U^\dagger a_{k\sigma} U$ . Доказать сходное тождество и для эрмитово-сопряженного оператора.

**Задача 1.13.** Пользуясь результатом предыдущей задачи, доказать инвариантность гамильтониана БКШ относительно градиентных преобразований первого рода:  $U^\dagger H U$ .

**Задача 1.14.** Найти волновую функцию  $U|\Phi_S\rangle$ , где  $|\Phi_S\rangle$  – волновая функция основного состояния сверхпроводника,  $U$  – унитарный оператор из задачи 1.12.

Ответ:  $U|\Phi_S\rangle = \prod_k (u_k + v_k \exp(-2i\varphi) a_{k\uparrow}^+ a_{-k\downarrow}) |0\rangle$ .

**Задача 1.15.** Доказать, что преобразование Боголюбова можно записать в виде  $a_{k\sigma} = U^{-1} a_{k\sigma} U$ ,  $U = \exp[-\sum_k \varphi_k (b_k^+ - b_k)]$ ,  $b_k$  – оператор пары,  $u_k = \cos\varphi_k$ ,  $v_k = \sin\varphi_k$ .

Указание: Дифференцированием по  $\varphi_k$  можно получить следующее уравнение:  $\partial a_{k\sigma} / \partial \varphi_k = -\delta_{k\uparrow k'\sigma} \alpha_{-k\downarrow}^+ + \delta_{-k\downarrow k'\sigma} \alpha_{k\uparrow}^+$ ; и соответствующее уравнение для эрмитово-сопряженного оператора. Решая их, находим, что операторы  $\alpha$  подчиняются соотношениям Боголюбова.

**Задача 1.16.** Показать, что унитарное преобразование, используемое в предыдущей задаче, приводит гамильтониан БКШ в диагональный вид:

$$U^{-1} H_{BCS} U = E_0 + \sum_{k\sigma} E(k) \alpha_{k\sigma}^+ \alpha_{k\sigma},$$

где  $E_0$  – энергия основного состояния сверхпроводника,  $E(k) = \sqrt{\xi_k^2 + \Delta^2}$  – спектр возбуждений,  $\alpha$ ,  $\alpha^+$  – операторы квазичастиц Боголюбова.

**Задача 1.17а.** Основное уравнение БКШ для энергетической щели имеет вид:  $1 = V \sum_{|\xi_k| < \theta} \text{th}[\sqrt{\xi_k^2 + \Delta^2} / 2T] / [2\sqrt{\xi_k^2 + \Delta^2} / 2T]$ .

Найти зависимость энергетической щели при  $T \ll T_c$  и  $|T - T_c| \ll T_c$ .

Ответ:

а)  $T \rightarrow 0$ ,  $\Delta = \Delta_0 + \Delta_1$ ;  $\Delta_1 = -\sqrt{2\pi T \Delta_0} \exp(-\Delta_0/T) \ll \Delta_0$ ,  $\Delta_0 = \hbar\omega_D / \text{sh}(1/\lambda)$ ;

$$\Delta^2 = \gamma T_c (T_c - T); \quad \gamma = 8\pi^2 / 7\zeta(3); \quad \sqrt{\gamma} = 3.06;$$

б)  $T \rightarrow T_c$ :  $\sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^s} = (1 - 2^{-s})\zeta(s)$ ;

$\zeta(s)$  – дзета-функция Римана,  $\zeta(3) = 1.202$ .  $T_c = [2\gamma/\pi]\omega_D \exp(-1/\lambda) = 1.14\omega_D \exp(-1/\lambda)$ ,  $\gamma = \exp(C)$ ,  $C = 0.577$  – постоянная Эйлера.

**Задача 1.17б.** Найти плотность состояний одночастичных возбуждений в сверхпроводнике.

Ответ:

$$N(E) = \sum_k \delta(E - \sqrt{\xi_k^2 + \Delta^2}) = N(0) [E \text{sgn}(E) / \sqrt{E^2 - \Delta^2}] \theta(|E| - \Delta).$$

**Задача 1.17в.** Найти зависимость теплоемкости от температуры при  $T \ll T_c$ .

Ответ:

$$\begin{aligned}
C &= 2/T^2 \sum_k f(E)[1-f(E)][E^2 - T\Delta d\Delta/dT] = \\
&= 2N(0)\sqrt{2\pi\Delta_0}[\Delta_0^2/T^{3/2}] \exp(-\Delta_0/T); \\
f(E) &= [1 + \exp\{E/T\}]^{-1}; \quad E = \sqrt{\xi_k^2 + \Delta^2}.
\end{aligned}$$

**Задача 1.17г.** Найти зависимость теплоемкости от температуры при  $(T_c - T)/T_c \ll 1$  с точностью до  $(T_c - T)/T_c$  включительно.

Ответ:

$$\begin{aligned}
[C_s(T) - C_N(T)]/C_N(T) &= \beta[1 + (1 - T/T_c)(-2 + \chi)]; \\
\beta &= 12/7\zeta(3); \quad \chi = 93\zeta(5)/48\zeta^2(3).
\end{aligned}$$

**Задача 1.17д.** Найти свободную энергию сверхпроводника при  $T \ll T_c$  и  $|T - T_c| \ll T_c$ .

Указание: энергию сверхпроводника следует брать из выражения:

$$\sum_k 2\xi_k [u_k^2 n_k + v_k^2 (1 - n_k)] - V \sum_{kk'} u_k u_{k'} v_k v_{k'} (1 - 2f_k)(1 - 2f_{k'}),$$

где  $f_k$  – функция распределения квазичастиц. Энтропию следует получить как энтропию свободного газа, но с функцией распределения  $f_k$ . В результате некоторых преобразований имеем:

$$F = E - TS = \sum_k [\xi_k - \xi_k^2/E_k - 2f_k E_k] - \Delta^2/V.$$

Далее, в предельных случаях находим:

а) низкие температуры:

$$\begin{aligned}
F_s(T) - F_N(T) &= -[N(0)\Delta_0^2/2][1 - 2\pi^2 T^2/3\Delta_0^2] + dF; \\
dF &= -N(0)\Delta_0 \sqrt{2\pi T\Delta_0} \exp(-\Delta_0/T);
\end{aligned}$$

б) вблизи критической температуры:

$$F_s(T) - F_N(T) = -4\pi^2 N(0)(T_c - T)^2/7\zeta(3).$$

Из последнего соотношения получаем скачок теплоемкости при  $T_c$ :

$$(C_s - C_N)/C_N = 12/7\zeta(3) = 1.43.$$

**Задача 1.17е.** Получить уравнения на параметр порядка, закон дисперсии для двухзонного сверхпроводника в приближении среднего поля. Законы дисперсии  $\xi_k^{1,2}$  заданы. Частицы в зонах взаимодействуют с электрон-фононными потенциалами  $V_1, V_2$ , а между зонами:  $V_{12}, V_{21} = V_{12}^*$ . Между зонами происходит только обмен куперовскими парами.

Указание: модель имеет вид:

$$\hat{H} = H^1 + H^2 + U^{12} + U^{21};$$

$$H^i = \sum_{k,\sigma} \xi_k^i a_{k\sigma}^{+(i)} a_{k\sigma}^{(i)} - V_i \sum_{kk'} a_{k\uparrow}^{+(i)} a_{-k\downarrow}^{+(i)} a_{-k'\downarrow}^{(i)} a_{k'\uparrow}^{(i)};$$

$$U^{ij} = -V_{ij} \sum_{kk'} a_{k\uparrow}^{+(i)} a_{-k\downarrow}^{+(i)} a_{-k'\downarrow}^{(j)} a_{k'\uparrow}^{(j)}.$$

Следует ввести квазисредние вида:  $X_i = \sum_k \langle a_{-k\downarrow}^{(i)} a_{k\uparrow}^{(i)} \rangle$ ,

с их помощью “разрезать” по среднему полю гамильтониан, затем ввести свои квазичастицы Боголюбова для каждой зоны, и диагонализировать гамильтониан. Условие диагонализации удобно переписать, введя параметры порядка вида:  $\Delta_1 = V_1 X_1 + V_{12} X_2$ ;  $\Delta_2 = X_2 V_2 + V_{21} X_1$ . Тогда законы дисперсии будут иметь вид, обычный для сверхпроводника.

**Задача 1.18а.** Найти фурье-компоненту парамагнитного отклика сверхпроводника при малых, но ненулевых импульсах. Рассчитать условия, которые надо наложить на импульс для реализации эффекта Мейсснера.

**Решение:** следует стартовать из следующего соотношения для фурье-компоненты парамагнитной части тока:

$$J_P(q) = \frac{e^2 \hbar^2}{4m^2 c} \sum_k \frac{(\vec{A}_q, (2\vec{k} + \vec{q}))(2\vec{k} + \vec{q})}{E_k + E_{k+q}} \left[ 1 - \frac{\Delta^2 + \xi_k \xi_{k+q}}{E_k E_{k+q}} \right].$$

При этом поперечная компонента равна нулю. Вводим единичный вектор по направлению векторного потенциала:  $\vec{A} = |\vec{A}| \vec{n}$ ;  $\vec{Q}_q = (\vec{n}, J_P) / |\vec{A}|$ .

Тогда для  $Q_q$  имеем после интегрирования в пределе малых импульсов  $q$ :

$$Q_q = \left( \frac{\hbar v_F}{\Delta} \right)^2 q^2 \frac{e^2}{mc} n \frac{1 + 2 \cos^2 \theta_q}{15}. \text{ Здесь } \theta_q \text{ – угол между вектором } q \text{ и векторным}$$

потенциалом  $A_q$ . Если вспомнить, что диамагнитный ток имеет вид:  $\vec{J}_D = -\frac{e^2}{mc} n \vec{A}$ ,

$n = 2|\Psi|^2$ , то эффект Мейсснера будет иметь место при слабо меняющихся полях при условии  $q \xi_0 \ll 1$ ;  $\xi_0 = \hbar v_F / \Delta$ .

**Задача 1.18б.** Доказать, что в нормальном состоянии парамагнитный ток точно компенсирует диамагнитный вклад.

**Указание:** положить формально  $\Delta=0$  в выражении для парамагнитного тока, затем найти область ненулевых значений когерентного фактора (в квадратных скобках), заменив в пределе малых импульсов:

$$\xi_{k+q} = \xi_k + \hbar v_F q; \quad E_k = |\xi_k|.$$

Отдельно рассмотреть область телесного угла  $\vec{v}_F \vec{q} > 0$  и область  $\vec{v}_F \vec{q} < 0$ . Рассмотреть продольную и поперечную по векторному потенциалу компоненты.

**Задача 1.19а.** Найти работу, которую необходимо затратить для того, чтобы создать разность фаз  $\varphi$  между двумя сверхпроводниками, разделенными джозефсоновским контактом, который может пропускать максимальный сверхпроводящий ток  $I_0$ . Первоначальная разность фаз равна нулю.

Решение: исходим из уравнений джозефсоновского контакта:

$$\begin{aligned} I &= I_0 \sin \varphi; \quad \varphi = \chi_2 - \chi_1; \quad I = 2e\dot{N}_1 = -2e\dot{N}_2; \\ -\hbar\sqrt{N_1}\dot{\chi}_1 &= E_1\sqrt{N_1} + U\sqrt{N_2} \cos \varphi; \\ -\hbar\sqrt{N_2}\dot{\chi}_2 &= E_2\sqrt{N_2} + U\sqrt{N_1} \cos \varphi; \quad I_0 = 2U/\hbar\sqrt{N_1N_2}. \end{aligned}$$

Химические потенциалы  $E_{1,2}$  связаны с приращениями энергии  $dE_{1,2} = E_{1,2} dN_{1,2}$ . Из уравнений после некоторых преобразований имеем для искомой работы  $A$ .

Ответ:  $A = \int_0^\varphi (dE_1 + dE_2) = I_0 / 2e(1 - \cos \varphi)$ .

**Задача 1.19б.** Исходя из выражения для полного туннельного тока через контакт SiS, выделить ток стационарного эффекта Джозефсона и выражение для максимального тока. Рассчитать температурную зависимость максимального тока в случае одинаковых и разных сверхпроводников.

**Задача 1.20.** Рассмотреть квазичастичный ток через контакт при нулевой температуре. Показать, что пороговое значение (для одинаковых сверхпроводников  $\Delta_1 = \Delta_2$ ) квазичастичного тока точно совпадает с максимальным током Джозефсона.

**Задача 1.21.** Уравнения Лондонов устанавливают соотношение между током и векторным потенциалом:  $\vec{j} = -\frac{c}{4\pi\lambda} \vec{\Delta}$ ,  $\lambda$  – лондоновская глубина проникновения. Рассчитать распределение индукции магнитного поля и тока в бесконечной пластине толщиной  $2a$  во внешнем параллельном магнитном поле. Рассмотреть предельные случаи  $a \gg \lambda$ ,  $a \ll \lambda$ .

Ответ: 
$$\begin{aligned} \vec{H} &= H_0 \text{ch}(x/\lambda) / \text{ch}(a/\lambda), \\ \vec{j} &= -n_y c \text{Hsh}(x/\lambda) / 4\pi\lambda \text{ch}(a/\lambda). \end{aligned}$$

**Задача 1.22.** По бесконечной пластине течет ток. Толщина пластины  $2a$ . Средняя плотность тока  $J$ . Найти распределение тока и поля в пластине.

Ответ: 
$$\begin{aligned} \vec{j} &= [a \vec{J} / \lambda] \text{ch}(x/\lambda) / \text{sh}(a/\lambda); \\ \vec{H} &= n_z [4\pi a J / c] \text{sh}(x/\lambda) / \text{sh}(a/\lambda). \end{aligned}$$

**Задача 1.23.** По пластине течет ток со средней плотностью  $J$ . Пластина помещена во внешнее поле  $H$ , параллельное ее поверхности. Найти распределение тока и поля по пластине в этом случае. Поле  $H$  направлено перпендикулярно току.

Ответ:

$$\vec{H} = \vec{H}_0 \operatorname{ch}(x/\lambda) / \operatorname{ch}(a/\lambda) - \vec{n}_z [4\pi a J / c] \operatorname{sh}(x/\lambda) / \operatorname{sh}(a/\lambda);$$

$$\vec{j} = -\vec{H}_0 [c/4\pi\lambda] \operatorname{sh}(x/\lambda) / \operatorname{ch}(a/\lambda) + \vec{n}_z [aJ/\lambda] \operatorname{ch}(x/\lambda) / \operatorname{sh}(a/\lambda).$$

Обсудить принцип компенсации, если  $|H_0| = 4\pi a J / c$ .

**Задача 1.24.** Сверхпроводящий шар радиусом  $R \ll \lambda$  помещен во внешнее однородное магнитное поле. Найти распределение тока в шаре и магнитный момент шара.

Ответ:  $\vec{j} = -[c/8\pi\lambda^2][\vec{H} \times \vec{r}]$ ;  $\vec{M} = R^5 \vec{H} / 30\lambda^2$ .

**Задача 1.25.** То же, что и в задаче 1.24, только для бесконечного цилиндра диаметра  $R \ll \lambda$ : а) в параллельном; б) в перпендикулярном поле.

Ответ:

а)  $\vec{j} = -[c\rho/8\pi\lambda^2][H|\vec{n}_\phi]$ ;  $\vec{M} = R^4 \vec{H} / 16\lambda^2$ ;

б)  $\vec{j} = -[c/8\pi\lambda^2][\vec{H} \times \vec{\rho}]$ ;  $\vec{M} = R^4 \vec{H} / 32\lambda^2$ .

**Задача 1.26.** Уравнения Гинзбурга-Ландау для комплексного параметра порядка  $\Psi$  и тока имеют вид:

$$\frac{1}{2m} \left[ \frac{\hbar}{i} \nabla - \frac{2e}{c} \vec{A} \right]^2 \Psi + \alpha \Psi + \beta |\Psi|^2 \Psi = 0;$$

$$\vec{j} = -\frac{ie\hbar}{m} [\Psi^* \nabla \Psi - \Psi \nabla \Psi^*] - \frac{4e^2}{mc} |\Psi|^2 \vec{A};$$

$$\left[ \frac{\hbar}{i} \nabla - \frac{2e}{c} \vec{A} \right] \Psi \Big|_n = 0.$$

Последнее соотношение – граничное условие. Рассчитать зависимость параметра порядка от координаты в глубь сверхпроводника в одномерной ситуации при условии, что он не равен нулю на границе. Ток и поле равны нулю.

Ответ:  $f = \psi / \psi_0 \operatorname{th}[x/\sqrt{2}\xi(T) + C]$ ;  $\psi_0^2 = -\alpha/\beta$ .

**Задача 1.27.** Найти свободную энергию как функцию температуры однородного сверхпроводника вблизи  $T_c$  в отсутствии магнитного поля.

Ответ:  $F_s - F_N = -|\alpha|^2/\beta$ ;  $\alpha = \gamma(T - T_c)$ .

**Задача 1.28.** Найти разность энтропий сверхпроводящего и нормального состояния.

Ответ:  $S_s - S_N = \gamma(T - T_c)/\beta$ .

**Задача 1.29.** Доказать калибровочную инвариантность уравнений Боголюбова:

$$\begin{aligned}\varepsilon_n u_n &= \left[ \frac{1}{2m} \left( \frac{\hbar}{i} \nabla - \frac{e}{c} \vec{A} \right)^2 + U - E_F \right] u_n + \Delta v_n; \\ \varepsilon_n v_n &= - \left[ \frac{1}{2m} \left( \frac{\hbar}{i} \nabla + \frac{e}{c} \vec{A} \right)^2 + U - E_F \right] v_n + \Delta^* v_n\end{aligned}$$

и определить, как преобразуются функции  $u_n(r)$ ,  $v_n(r)$ ,  $\Delta(r)$  при калибровочных преобразованиях векторного потенциала.

Ответ:

$$\begin{aligned}v_n &= v'_n \exp(-ie\chi/\hbar c); u_n = u'_n \exp(ie\chi/\hbar c); \\ \Delta_n &= \Delta'_n \exp(i2e\chi/\hbar c); A = A' + \nabla\chi.\end{aligned}$$

**Задача 1.30.** Доказать калибровочную инвариантность уравнений ГЛ. Определить, как преобразуется параметр порядка при калибровочном преобразовании векторного потенциала.

Ответ:  $\Delta_n = \Delta'_n \exp(i2e\chi/\hbar c); A = A' + \nabla\chi$ .

**Задача 1.31.** Обезразмерить уравнения ГЛ, оставив только один параметр – параметр Гинзбурга–Ландау  $\kappa = \lambda/\xi$ , и только безразмерный параметр порядка и безразмерное магнитное поле.

Ответ:

$$\begin{aligned}-\nabla^2 f / \kappa^2 - f + f^3 + (\text{rot } \vec{h})^2 / f^3 &= 0; \text{rot}[f^{-2} \text{rot } \vec{h}] = -\vec{h}; \\ \text{rot } \vec{h} &\rightarrow \text{rot}_z; \vec{z} = \vec{r}/\lambda; \vec{h} = \frac{2e\xi\lambda}{\hbar c} \vec{H}; f = \psi/\psi_0.\end{aligned}$$

**Задача 1.32.** Доказать, что разность свободных энергий нормального и сверхпроводящего состояний в точке перехода равна  $H_c^2(T)/8\pi$ .

Указание: следует приравнять потенциалы Гиббса. Полезно связать критическое термодинамическое поле и параметры Гинзбурга–Ландау ( $H_c^2 = 4\pi\alpha^2/\beta$ ).

**Задача 1.33.** Доказать соотношение  $dH_c/dT = (S_N - S_S)/(M_S - M_N)$ ,  $S$  – энтропия,  $M$  – магнитный момент.

**Задача 1.34.** Найти разность энтропий сверхпроводящего и нормального состояний, считая заданным термодинамическое критическое магнитное поле как функцию температуры.

Ответ:  $[H_c(T)/4\pi] dH_c(T)/dT = S_S(T) - S_N(T)$ .

**Задача 1.35.** Найти разность теплоемкостей сверхпроводящего и нормального состояний, считая заданным термодинамическое критическое магнитное поле как функцию температуры (формула Рутгерса).

Ответ:  $[T/4\pi] [(dH_c/dT)^2 + H_c d^2 H_c / dT^2] = C_S(T) - C_N(T)$ .

**Задача 1.36.** Рассчитать, при каком внешнем магнитном поле массивный сверхпроводящий шар переходит в смешанное состояние.

Ответ:  $H_c^* = 2/3 H_c$ .

**Задача 1.37.** Доказать, что тонкая бесконечная сверхпроводящая пластина не может находиться в меисснеровском состоянии в поперечном магнитном поле. Обсудить понятие смешанного состояния, его отличие от шубниковской фазы.

**Задача 1.38.** Бесконечная тонкая пластина из сверхпроводника помещена во внешнее поле, параллельное ее поверхности. Толщина пластины  $d \ll \lambda, < \sim \xi$ . Найти зависимость параметра порядка от магнитного поля, критическое магнитное поле.

Указание: выбрать векторный потенциал в виде  $\vec{A} = Hx \vec{n}_y$ , затем, пренебрегая градиентами параметра порядка, проинтегрировать разницу свободных энергий ГЛ по толщине. Результат проварьировать по параметру порядка.

Ответ:  $\psi^2 = \psi_0^2 (1 - H^2 d^2 / 24 \lambda^2 H_c^2)$ .

Занулить параметр порядка и выписать критическое поле.

**Задача 1.39.** То же, что и в задаче 1.38, для сверхпроводящего шара  $R$ .

Ответ:  $\psi^2 = \psi_0^2 (1 - H^2 R^2 / 20 \lambda^2 H_c^2)$ .

**Задача 1.40.** По плоской сверхпроводящей пластине толщиной  $d \ll \lambda, \xi$  течет ток. Найти зависимость параметра порядка от плотности тока и критическую плотность тока двумя способами: а) при действительной калибровке параметра порядка; б) при калибровке с нулевым векторным потенциалом.

Ответ:

$$mj^2 / 8 \beta e^2 = -(\psi^2 - \psi_0^2) \psi^4;$$

$$j_c = c H_c / 3 \sqrt{6} \pi \lambda.$$

**Задача 1.41.** Показать, что в условиях задачи 1.40 критический ток – фактически ток распаривания, и соответствует обращению в ноль концентрации пар.

Ответ: в действительной калибровке  $\Psi \rightarrow n_s = \psi^2, j = 2ev_s n_s$ , получаем:

$$j = 2ev_s (|\alpha - mv_s^2/2|/\beta); n_s = (|\alpha - mv_s^2/2|/\beta).$$

Нарисовать критический ток и плотность пар как функцию  $v_s$ .

**Задача 1.42.** Доказать, что  $\kappa = 1/\sqrt{2}$  – критическое значение параметра ГЛ, при котором поверхностная энергия сверхпроводника равна точно нулю.

**Задача 1.43.** В массивном сверхпроводнике имеется отверстие  $d = 0.1$  мм, в котором захвачено 7 квантов магнитного потока. Определить напряженность магнитного поля в отверстии.

Ответ:  $H = 2 \cdot 10^2$  Э.

**Задача 1.44.** Определить величину магнитного потока, который может быть захвачен тонкостенным сверхпроводящим цилиндром радиуса  $R$ . толщина

стенок  $d \ll \lambda, \xi, R$ . Цилиндр внесен в магнитное поле и переведен в сверхпроводящее состояние. Затем магнитное поле выключено.

Ответ:  $\Phi = \Phi_0 n / \{1 + 2\lambda^2 / R d\}; n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$

**Задача 1.45.** Задано поле  $H_{c2}$ , параметр Гинзбурга–Ландау  $\kappa$ . Определить  $H_{c1}$ .

Ответ:  $H_{c1} = \ln \kappa H_{c2} / 2\kappa^2$ .

**Задача 1.46.** Найти плотность вихревого тока на расстоянии  $r = \xi$  от центра одиночного вихря в сверхпроводнике с  $\kappa \gg 1$ .

Ответ:  $j = [c / 4\pi] dH / dr |_{\xi} = \sqrt{2} c H_c / 4\pi \lambda$ .

**Задача 1.47.** Связать первое, второе и термодинамическое поля.

Ответ:  $H_{c1} H_{c2} = \ln \kappa H_c^2$ .

**Задача 1.48.** Найти амплитуду рассеяния нейтронов на вихревой решетке. Нейтрон с магнитным моментом  $\mu$  влетает под углом  $\theta$  к вихревым нитям.

Ответ:  $f_q = [m \mu \cos \theta / 2\pi \hbar] \sum_G [\Phi_0 n / (1 + \lambda^2 q^2)] \delta_{q,G}$ .

Здесь  $n$  – концентрация вихрей,  $G$  – вектор обратной решетки периодической системы вихрей.

**Задача 1.49.** Найти критическое поле поверхностной сверхпроводимости, используя вариационный метод, в предположении, что на границе существует сверхпроводящий зародыш с вариационной волновой функцией вида  $\psi = \exp[-ax^2 + iky]$ ,  $a, k$  – вариационные параметры.

Ответ:  $H_{c3} = H_{c2} \sqrt{\pi / (\pi - 2)} = 1.66 H_{c2}$ .

Точное решение через функции Вебера –  $1.69 H_{c2}$ .

**Задача 1.50.** Показать, что граничное условие для параметра порядка на поверхности сверхпроводника  $\{(\hbar/i)\nabla - (2e/c)\vec{A}\}_n \Psi = i\lambda \Psi$ , соответствует отсутствию тока через поверхность.

**Задача 1.51.** Рассчитать силу притяжения вихревой нити к границе сверхпроводника, когда она находится на расстоянии  $\lambda = 1000 \text{ \AA}$ .

Ответ:  $F = \frac{\Phi_0^2}{8\pi^2 \lambda^3} K_1(2x/\lambda) |_{x=\lambda} \approx \frac{\Phi_0^2}{16\pi^2 \lambda^3} = 0.25 \text{ дин/см}$ .

Воспользоваться методом отображения.

**Задача 1.52.** Вывести зависимость энергии (Гиббса) одиночного вихря вблизи границы сверхпроводника в магнитном поле (т.е. барьер Бина–Ливингстона). Нарисовать график.

**Задача 1.53.** Получить поток, захваченный одиночным вихрем вблизи границы сверхпроводника.

**Задача 1.54.** Оценить силу тока, которую необходимо приложить, чтобы оторвать вихрь от цилиндрической полости. Определить условия, необходимые для пиннинга.

Ответ:  $j = cH_c / (16\sqrt{2}\pi\lambda)$ . Эта величина близка по порядку величины к току распаривания.

**Задача 1.55.** Вихревая нить расположена около прямого угла, образуемого границей сверхпроводника, на расстоянии  $d_1=400 \text{ \AA}$  от одной стороны угла и  $d_2=600 \text{ \AA}$  от другой стороны.  $\lambda=1500 \text{ \AA}$ . Найти силу  $F$ , действующую на нить. Показать направление силы.

Ответ:  $|F|=0.198 \text{ дин/см}$ . Использовать метод отображений.

## 2. Высокотемпературные сверхпроводники (ВТСП). История открытия. Основные классы ВТСП. Отличие от низкотемпературных соединений. Основные эксперименты

27 января 1986 г., в год 75-летия открытия самого явления сверхпроводимости, сотрудники фирмы IBM в Швейцарии (г. Цюрих) Беднорц и Мюллер [48] обнаружили, что исходно сильный антиферромагнитный диэлектрик  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ , со структурой перовскита, при допировании барием, примесью-замещением для La ( $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ ,  $x=0.15-0.2$ ), проявляет при температуре  $\sim 30-35$  К сверхпроводящие свойства. Исчезало не только электросопротивление, но и объемный диамагнитный отклик, два несомненных атрибута сверхпроводящего состояния. Такой сенсационный скачок критической температуры был настолько неожиданным, что сами авторы статьи, опубликованной в апреле 1986 г. в журнале *Zeitschrift für Physik*, очень осторожно назвали ее “Возможная сверхпроводимость в системе Ва-La-Cu-O”. Сначала эти результаты были встречены недоверием. Так, в России практически вплоть до осени 1986 г. отношение к этому открытию было откровенно скептическое. Дело в том, что ко всем работам, претендующим на существенное повышение критических параметров сверхпроводников (а таких “сенсационных” статей было предостаточно), как правило, относились как к работам конструирования вечного двигателя. В этом же случае серьезный характер приводимых аргументов, точность описания эксперимента допускали воспроизводимость и прямую проверку, что было проделано другими исследователями в этом же году, и результаты подтвердились. Поэтому апрель 1986 года можно считать началом эры высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП (HTSC)). Рекордно быстро, в 1988 г., авторам открытия была вручена Нобелевская премия. Сила признания открытия Беднорца и Мюллера состояла не только в том, что критическая температура поднялась сразу примерно на 20 градусов выше точки кипения жидкого водорода (20.3 К) и превысила точку кипения жидкого неона (27.2 К), но и в том, что в нормальном состоянии новое сверхпроводящее соединение являлось практически диэлектриком (причем первые образцы

представляли собой керамические “таблетки”, спекаемые при высокой температуре из оксидов металлов Ba, Cu, La, состав был многофазным, образец – гранулированным, о чем говорила существенная ширина перехода). Т.е. оказалось, что и технологи, и теоретики совершенно неправильно представляли себе поиск новых высокотемпературных соединений, полагая, что хороший сверхпроводник должен быть и хорошим проводником в нормальном (несверхпроводящем) состоянии. Более того, обнаружилось, что структуры Ba-La-Cu-O (и Sr-La-Cu-O) исследовались в химических лабораториях давно, и лежали “на полках” (в частности, в Москве в Институте общей и неорганической химии РАН еще в 1978 году были синтезированы эти соединения), однако не были промерены их низкотемпературные свойства. Верный шаг смогли сделать только швейцарские ученые. Таким образом, взоры исследователей, благодаря Беднорцу и Мюллеру, обратились к неметаллическим соединениям, а точнее, к металлооксидам с перовскитоподобными структурами. И результаты посыпались как из рога изобилия.

Так, в январе 1987 г. Кава с сотрудниками [49] из Хьюстонского университета представили результаты по той же системе  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ , но со стронцием в качестве примеси-замещения ( $(\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4, x=0.2)$ ). Наблюдалась сверхпроводимость также при близких критических параметрах ( $T_c=36$  К). На сегодняшний день эти соединения – “лантановые ВТСП” – самые исследованные высокотемпературные сверхпроводники. А в феврале того же года группа К.Чу (Chu) из Техаса и в апреле группа Ву из Алабамы [50] сообщили еще об одной сенсации – критическая температура превысила “азотный предел” – точку кипения жидкого азота (77.4 К) и достигла 92 К. Этого удалось достичь на медь-оксидном соединении с включением другого редкоземельного элемента – иттрия ( $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}, 0<\delta<0.5$ ), так называемом “иттриевом” ВТСП. Сверхпроводники с такой структурой также наиболее изучены на настоящее время (их называют также “1-2-3” в соответствии со структурной формулой). Важность этого шага объясняется доступностью и дешевизной жидкого азота, который, как правило, получают как побочный продукт при сжижении воздуха и производстве жидкого кислорода в черной металлургии. Несравненно более простое крио-

генное оборудование при азотных температурах, по сравнению со сложной технологией получения жидкого гелия и работе с ним, позволяет использовать высокотемпературные сверхпроводники в науке и технике более широко, чем с низкотемпературными соединениями. В конце того же года французские исследователи обнаружили признаки “низкотемпературной” сверхпроводимости в не содержащей редкоземельных элементов смеси Bi-Sr-Cu-O (при  $T_c=7-22$  К), а в январе 1988 г. японские ученые при исследовании смеси Bi-Sr-Ca-Cu-O получили образцы с критической температурой, близкой к точке кипения жидкого азота [51]. Отметим, что на настоящее время из этого состава наиболее исследуются две высокотемпературные модификации:  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$  (2-2-1-2) с  $T_c\sim 85-88$  К и  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$  (2-2-2-3) с  $T_c=110$  К. Так что иттриевые ВТСП (точнее, структуры 1-2-3) оказались не единственными, перешагнувшими азотный рубеж. Было открыто много модификаций ВТСП с участием висмута, например,  $\text{Bi}_4(\text{SrCa})_6\text{CuO}_{16}$  с  $T_c=105$  К в 1988 г. На сегодняшний день висмутовые медь-оксиды - наиболее технологичные ВТСП.

Гонка за повышением критических температур продолжалась. В конце 1988 г. американские ученые [52] сообщили об открытии ВТСП на основе таллия  $\text{Tl}_2\text{BaCa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{16}$  с  $T_c=110-120$  К (кристаллические модификации у таллиевых ВТСП близки к аналогичным у висмутовых). Более аккуратные эксперименты показали  $T_c=125$  К [53].

После упорной работы на образцах так называемых ртутных ВТСП (системы Hg-Ba-Ca-Cu-O) в 1993 г. наблюдали  $T_c=140$  К [55] и даже 160 К [54]. В настоящее время считается надежно установленным фактом на этих ртутных соединениях  $T_c=150$  К (1996 г.). Вплоть до настоящего времени эти соединения – рекордсмены по критической температуре.

Следует особо отметить здесь также открытый в 2000 году сверхпроводник  $\text{MgB}_2$  с критической температурой 39К – соединение, давно известное химикам и фармацевтам, и опять “пропущенное” исследователями, отклонившимися в металлооксидные структуры. Дело в том, что это типичный металл, по всем параметрам переходящий в сверхпроводящее состояние по сценарию теории

БКШ и являющийся сверхпроводником второго рода (по крайней мере, основные эксперименты по температурным зависимостям критической щели, критического поля, тока свидетельствуют об этом). Удивительно, что обычный по свойствам, можно сказать традиционный сверхпроводник имеет критическую температуру в “высокотемпературном” диапазоне.

И последнее – в начале 2001 года группа физиков из Хорватии представила результаты изучения соединения  $\text{Ag}_x\text{Pb}_6\text{CO}_{9+\delta}$ . Данные свидетельствуют в пользу возможной критической сверхпроводимости при 340 К. Однако это также только начало исследований, и такая сенсация, как сверхпроводимость при комнатной температуре, должна очень тщательно проверяться.

Тем не менее, последние два примера свидетельствуют о том, что гонка за повышением критической температуры продолжается в неослабевающем темпе.

Параллельно с гонкой за повышением критических параметров шло интенсивное исследование уже открытых классов ВТСП. Сотни лабораторий с фундаментальным, технологическим, химическим и др. профилями включились в работу по изучению этих соединений. Так, в лантановых системах проводилось также замещение кальцием, т.е. уже имелся класс соединений  $\text{La}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_4$  (M – двухвалентный ион  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ) с близкими  $T_c \sim 30\text{-}40$  К (структура 2-1-4). Сверхпроводящими оказалось и соединение  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$  ( $T_c=24$  К) – неодимовый ВТСП, причем в отличие от остальных ВТСП, он оказался с электронным типом проводимости (все остальные – дырочного типа). Системы 1-2-3 уже выглядели так:  $\text{M}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+y}$ , M= Y, Lu, Nd, Sm, Eu, Gd, Er, Ho, Yb, т.е. исследователи перепробовали почти все редкоземельные элементы, и критические температуры слабо менялись:  $T_c \sim 80\text{-}90$  К. Были получены ВТСП с составом:  $\text{La}_3\text{Ba}_3\text{Cu}_6\text{O}_{14+y}$ ,  $\text{Y}_2\text{BaCu}_2\text{O}_{6-y/2+y}$ ,  $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$  и др., многие с  $T_c > 77$  К. При исследовании влияния различных примесей замещения создавались структуры  $\text{M}\text{Ba}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Z}_x\text{O}_{6+y}$ , Z=Fe, Co, Mn, Ni, Zn и т.д. Число металлооксидных соединений со сверхпроводящими температурами порядка температуры кипения жидкого азота и выше – более двух сотен. Технология изготовления ВТСП постоянно улучшалась, и удавалось получать не только “керамиче-

ские” образцы, но и пленки с помощью лазерного и магнетронного осаждения, и выращивать монокристаллы. Следует сказать, что наиболее высокие критические параметры на пленочных образцах получают при осаждении на подложке из SrTiO<sub>3</sub>, очень дорогого, малотехнологичного и обладающего плохими теплопроводящими и оптическими свойствами материала. В последнее время удается получать неплохие пленки ВТСП на кремнии и сапфире (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), более перспективных для практики материалов.

Исходя из вышесказанного, можно выделить несколько главных семейств термодинамически стабильных ВТСП: лантано-вые (неодимовые) структуры 2-1-4, редкоземельные 1-2-3; 1-2-4 (иттриевоподобные), и, наконец, сложные многокомпонентные купраты, представляемые общей формулой как (Bi, Tl, Pb, Hg)<sub>m</sub>(Sr, Ba)<sub>2</sub>Ca<sub>n-1</sub>Cu<sub>n</sub>O<sub>x</sub>,  $m, n=1, 2, \dots$ , обладающие чрезвычайным разнообразием стехиометрических составов и фаз (висмут-овые, таллиевые, ртутные и др. ВТСП).

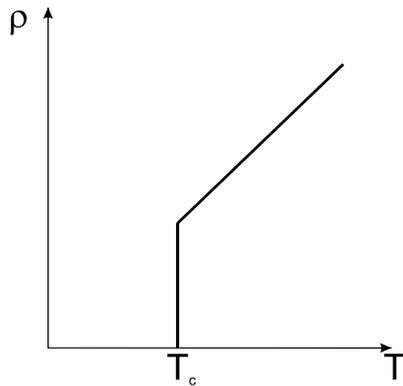
Отметим также параллельное исследованию купратных перовскитных с анизотропной структурой сверхпроводников (которые и называются традиционно ВТСП) направление в физике сверхпроводимости, специализирующееся на изучении кубических структур. В первую очередь заметим, что в 1988 г. было получено родственное по структуре уже известному “низкотемпературному” сверхпроводнику с кубической структурой BaPb<sub>1-x</sub>Bi<sub>x</sub>O<sub>3</sub> ( $T_c=13$  К) соединение Ba<sub>1-x</sub>K<sub>x</sub>BiO<sub>3</sub>, имеющее при  $x=0.4$  критическую температуру уже “высокотемпературного” диапазона  $T_c=30$  К. Вдохновленные успехами поиска новых сверхпроводников среди класса диэлектриков исследователи в 1991 г. обнаружили новый тип высокотемпературных сверхпроводников – фуллерены. Эти соединения – допированный щелочными металлами (K, Rb, Cs) исходно сильный диэлектрик – кубическая углеродная модификация C<sub>60</sub>, молекула которого представляет правильный многогранник (усеченный икосаэдр, см. далее рис. 3.6). Соответственно соединение K<sub>3</sub>C<sub>60</sub> имеет критическую температуру 19 К, Rb<sub>3</sub>C<sub>60</sub> – 28 К, Cs<sub>2</sub>Rb<sub>1</sub>C<sub>60</sub> – уже 33-42 К.

Какие же основные экспериментальные данные накоплены за прошедшие 13 лет исследования ВТСП? Все многообразие экс-

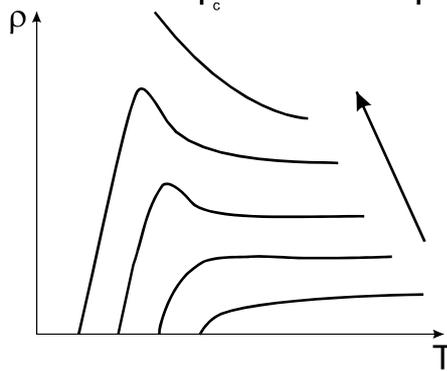
периментальных данных отразить в нашем обзоре невозможно. Отметим, что в первые годы открытия ВТСП число научных работ, посвященных этой тематике, приближалось к 3-4 тысячам в год. Интересно, что за 60 лет исследования низкотемпературной сверхпроводимости (с 1911 по 1970 гг.) опубликовано всего менее 7000 работ, посвященных этой тематике. В журнале *Physical Review B* до сих пор половина номеров отводится под работы, касающиеся исследования высокотемпературных сверхпроводников. Появились даже специализированные журналы по ВТСП (например, *Physica C Superconductivity*, *СФХТ (Сверхпроводимость: Физика, Химия, Техника)* и др.) Поэтому проанализируем лишь некоторые факты, ярко отражающие специфику ВТСП.

Первое, что надо сразу отметить, это температурная зависимость электросопротивления (рис. 2.1). В хороших монокристаллах и пленках оксидных ВТСП наблюдается почти линейный рост сопротивления с повышением температуры сразу за  $T_c$  вплоть до  $T=300$  К и выше без насыщения. Такой “металлический” ход температурной зависимости до сих пор окончательно не прояснен. Следует сказать, что величина удельного сопротивления при этом  $\sim 400-800 \cdot 10^{-6}$  Ом·см (для сравнения, обычная, не очищенная медь –  $10^{-6}$  Ом·см), т.е. на три порядка выше, чем у металлов.

В связи с этим заметим, что характерной особенностью высокотемпературных сверхпроводников является близость сверхпроводящего и диэлектрического состояний. Поэтому наблюдаются фазовые переходы “металл–диэлектрик” (рис. 2.1б), индуцированные, например, изменением концентрации кислорода (у образцов 1-2-3 ( $YBa_2Cu_3O_{6+\delta}$ ), или замещением атомов металла (атомов иттрия бором в системе 1-2-3, атомов кальция одним из редкоземельных элементов (Nd, Sm, Gd, Dy) в системе  $Bi_2Sr_2CaCu_2O_x$ , и т.п.



*Рис. 2.1а.*  
 Линейный ход сопротивления  
 ВТСП в чистых монокристаллах  
 ( $\rho_{T_c} \sim 400 - 800 \cdot 10^{-6} \text{ Ом}\cdot\text{см}$ )



*Рис. 2.1б.*  
 Фазовый переход «металл–  
 диэлектрик» при изменении сте-  
 хиометрического состава либо  
 под влиянием облучения, давле-  
 ния. Направление стрелки соот-  
 ветствует либо уменьшению кон-  
 центрации кислорода, либо уве-  
 личению дозы облучения, либо  
 увеличению давления.

Так, в системе  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$  при уменьшении содержания кислорода от значения  $\delta=1$ , соответствующего наиболее высоким критическим параметрам, до  $\delta=0.5$ , где сверхпроводимость исчезает, изменяется характер температурных зависимостей электросопротивления от металлического к полупроводниковому, понижается  $T_c$  (см. рис. 2.1б). При этом температурная зависимость подчиняется закону Мотта для прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка ( $\rho \sim \exp\{[T_0/T]^{1/4}\}$ ), т.е. можно предположить, что происходит переход «металл–диэлектрик» андерсоновского типа (напомним, что андерсоновский вариант этого фазового перехода – это локализация носителей заряда в случае, когда амплитуда случайного потенциала дефекта превысит уровень Ферми).

Похожие эффекты наблюдаются при радиационном воздействии на ВТСП. При облучении высокоэнергетичными электронами, ионами, нейтронами также происходит смена “металлической” зависимости на полупроводниковую (только непосредственно за переходом, в низкотемпературной области). Также ход температурной зависимости в большинстве случаев укладывается в схему фазового перехода металл–диэлектрик из-за андерсоновской локализации (см. также [56]). Некоторые особенности указывают на сценарий Мота–Хаббарда как возможный механизм такого фазового перехода, когда учитывается расщепление энергетических зон за счет сильных кулоновских взаимодействий (в этом случае фазовый переход металл–изолятор происходит из-за появления диэлектрической щели в зоне проводимости, обусловленной кулоновским отталкиванием носителей заряда). На это указывают также экспериментальные данные по влиянию давления на температурную зависимость удельного сопротивления. Так, в висмутовом соединении 2-2-1-2 наблюдается тенденция к полупроводниковому виду температурной зависимости при увеличении давления до 160 кбар (см. рис. 2.1б).

Оценки постоянной Зоммерфельда  $\gamma$  из измерений электронной теплоемкости в нормальном состоянии (в приближении свободных электронов  $C=\gamma T$ ,  $\gamma=(2\pi^2/3)N(E_F)$ ) и энергии Ферми дают  $E_F\sim 1000\text{K}$ , что чрезвычайно мало, и низкую скорость на поверхности Ферми  $v_F\sim 10^7\text{ см/с}$ . На температурной зависимости теплоемкости в точке перехода прослеживается иногда аномально большой скачок (по сравнению с 1.43 из БКШ), а ниже  $T_c$  зачастую наблюдают не экспоненциальную, а степенную зависимость, никак не вписывающуюся в концепцию конечной энергетической щели в спектре возбуждений, типичной для сверхпроводника.

В соединениях ВТСП чрезвычайно низкие концентрации носителей заряда (по измерениям коэффициента Холла)  $n\sim 10^{21}\text{ см}^{-3}$ . Более того, эффект Холла показал, что практически во всех ВТСП носители – дырки, за исключением неодимового и празеодимового ВТСП  $(\text{Nd/Pr})_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ , где реализуется электронная проводимость. Зависимость  $T_c(n)$ , полученная из эксперимента, как правило, линейна для большинства ВТСП.

ВТСП-соединения обладают сильной анизотропией физических свойств даже в нормальном состоянии. Так, проводимость в плоскости, перпендикулярной кристаллографической оси  $c$  в 5-10 раз выше, чем в продольном направлении. Также соотносятся и значения критических токов и полей, т.е. ВТСП – сверхпроводники второго рода с сильной анизотропией первого и второго критических полей, глубины проникновения магнитного поля, критического тока, длины когерентности. Заметим, что критический ток в качественных образцах (монокристаллах) примерно такой же, как и в низкотемпературных сверхпроводниках:  $\sim 10^6$ – $10^7$  А/см<sup>2</sup> при низких температурах и  $\sim 10^4$ – $10^5$  А/см<sup>2</sup> при  $T=77$  К. Причем на пленочных образцах ВТСП были обнаружены более высокие критические токи, чем в объемных. А вот критические поля существенно выше. Измерения дают  $H_{c2} > \sim 100$  Тл (табл. 2.1). Температурная зависимость  $H_{c2}(T)$ , в отличие от низкотемпературных СП, имеет иногда другую по знаку вторую производную, т.е.  $d^2H_{c2}/dT^2 > 0$  при малых температурах (ср. с рис. 1.2).

Таблица 2.1

Соединение	Поле перпендикулярно оси $c$		Поле параллельно оси $c$	
	$H_{c2}(0)$ , Тл	$\xi_{\parallel}(0)$ , Å	$H_{c2}(0)$ , Тл	$\xi_{\perp}(0)$ , Å
$\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$	83	74	6	5
$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$	140	35	28	7
$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$	270-400	34-40	21-29	2-3

Особенность ВТСП – очень малые длины когерентности (несколько периодов решетки). Это говорит о сильной локализации, сильных корреляциях носителей заряда, в отличие от носителей заряда в традиционных сверхпроводниках.

Изотопический эффект при замене  $^{16}\text{O}$  на  $^{18}\text{O}$  в иттриевом ВТСП  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$  практически отсутствует, проводились замены изотопов Ba и Cu, также с нулевым результатом. Данные по системе  $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$  приводят к слабому изотоп-эффекту:  $T_c \sim M^{-\alpha}$ ,  $\alpha \sim 0.16$ , в то время как для неоптимальной стехиометрии  $\text{La}_{1.89}\text{Sr}_{0.11}\text{CuO}_4$  имеем  $\alpha \sim 0.6$ – $0.8$ . Оценки из зонных расчетов константы электрон-фононного взаимодействия для последнего соединения  $\lambda_f \sim 2$ . В со-

вокупности эти факты свидетельствует как о существенном вкладе в механизм сверхпроводимости нефононных взаимодействий, так и об особенностях фононного спектра ВТСП. Так, в структурах 2-1-4 полагают существование ангармонических мод с характерными частотами порядка нескольких десятков К.

Проводились исследования фононных спектров ВТСП. С помощью неупругого рассеяния нейтронов были восстановлены все 21 ветви колебаний в иттриевом ВТСП  $YBa_2Cu_3O_{6+\delta}$ . Характерные фононные температуры (дебаевские) обычно порядка 300-400 К. Измерения фононной плотности состояний говорят о существенном ангармоническом вкладе, связанном со смещением кислорода в базовых плоскостях в связях Cu-O (так называемые “дышащие” моды). В соединении  $La_{2-x}Sr_xCuO_4$  при увеличении допирования Sr (или Ba) наблюдается так называемое “смягчение” фононных мод, что находит отражение в уменьшении температуры Дебая от 360 К ( $x=0$ ) до 280 К ( $x=0.17$ ).

Первые оценки основного соотношения БКШ ( $2\Delta(0)/T_c$ ) привели к большому разбросу значений:  $4 < 2\Delta(0)/T_c < 10$ , причем при измерении щели из туннельных экспериментов и пропускании тока вдоль оси  $c$  и поперек эти значения различаются в 3-4 раза (т.е. сверхпроводящие параметры возрастают в плоскости, перпендикулярной  $c$ ).

Особый вопрос – температурная и полевая зависимость критического тока в ВТСП. Надежно установлено, что вольт-амперная характеристика (ВАХ) ВТСП вблизи критического тока может быть описана с помощью эмпирического соотношения:  $E=C \cdot (j-j_c)^\alpha$ . Для классических сверхпроводников такое соотношение справедливо в режиме вязкого течения потока. Измеренный из ВАХ критический ток имеет нелинейную температурную зависимость (рис. 2.2), причем при низких температурах – экспоненциальную  $\sim \exp(-T/T_0)$ , а вблизи  $T_c$  удовлетворяет эмпирическому соотношению:

$$j_c=C \cdot (1-T/T_c)^\alpha. \quad (2.1)$$

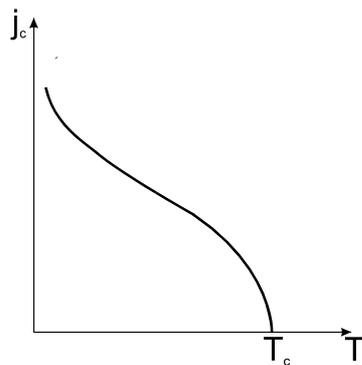


Рис. 2.2.  
Типичная температурная зависимость критического тока монокристаллов  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$

Если последнее соотношение укладывается в рамки модели Гинзбурга–Ландау, то экспоненциальная зависимость в низкотемпературном диапазоне до сих пор не нашла своего теоретического объяснения.

Зависимость критического тока от внешнего магнитного поля неплохо укладывается в следующее соотношение (рис. 2.3):

$$j_c(B) = j_c(0) \exp[-B/B_0], \quad (2.2)$$

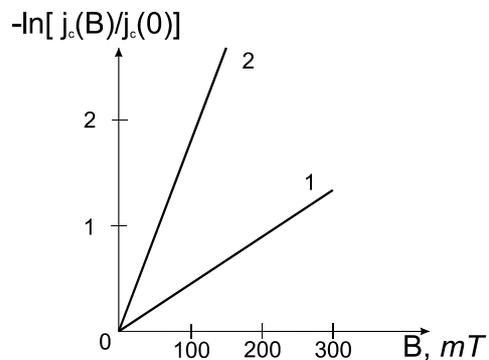


Рис. 2.3.  
Полевая зависимость критической плотности тока для монокристалла  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ :  
1 –  $B \perp c$ , 2 –  $B \parallel c$ .  $T = 30\text{K}$

где эмпирический параметр  $B_0$  в свою очередь сильно зависит от температуры и ориентации поля относительно оси  $c$  (для поперечной ориентации он в несколько раз больше, чем для продольной (см. рис. 2.3)).

Ток, как и другие критические параметры, сильно анизотропен, так что при пропускании его вдоль оси  $c$  его значение в 2-10 раз меньше, чем в перпендикулярном направлении.

Проводились эксперименты по квантовым эффектам в присутствии магнитного поля. Так, на керамических гранулированных образцах 1-2-3 наблюдали квантование магнитного потока, замороженного в сверхпроводящих петлях, образованных несколькими смежными сверхпроводящими гранулами, соединенными слабыми связями. Измерение осцилляций динамической магнитной восприимчивости как функции внешнего магнитного поля позволяет определить квант магнитного потока, который, как и полагается в сверхпроводящем состоянии, равен  $\Phi_0$ . Также наблюдали захват магнитного потока на полых цилиндрах из гранулярных ВТСП.

Обсудим также эксперименты по отклику ВТСП на внешние поля. Так, измерения поглощения продольного ультразвука свидетельствуют о появлении пика в коэффициенте поглощения ниже температуры сверхпроводящего перехода. Это в корне расходится с предсказаниями теории БКШ. Теоретическое объяснение этого явления пока не получено, предполагают, что этот эффект связан с анизотропией энергетического спектра квазичастиц. Далее, изучались нелинейные отклики ВТСП на световые импульсы пикосекундной ( $10^{-12}$ с) длительности. Оказалось, что, в отличие от низкотемпературных СП, в которых характерные времена релаксации  $\tau \sim 10^{-9}$ с, в ВТСП  $\tau \sim 10^{-10} - 10^{-11}$ с, т.е. существенно меньше. В связи с этим ВТСП оказываются более перспективными для устройств оптических линий связи, регистрирующих приборов и т.д.

Следует также сказать, что спектр экспериментальных методов, используемый для исследования ВТСП, чрезвычайно широк: это и обычные методы измерения динамического и статического сопротивления, статической и динамической магнитной восприимчивости, и рентгеновская, нейтронная дифракция, и мессбауэровские измерения, и электронная, и мюонная спектроскопия ( $\mu$ SR), и калориметрические исследования, воздействия ультразвуком, аннигиляция позитронов и эффект де-Гааза-ван-Альфена, и циклотронный резонанс, СВЧ и светового диапазона излучение, туннельная накачка, ЯМР, ЯКР и ЭПР-спектроскопия, фотоэмиссионные и ин-

версные фотоэмиссионные спектры, воздействие давления, радиации, лазерных импульсов, термоЭДС, комбинационное рассеяние света, разнообразные контактные явления, холловские измерения и многое другое. Системы ВТСП оказались настолько сложными, что только комплексное использование практически всех известных современных экспериментальных методик физики твердого тела могло дать полную физическую картину как нормального, так и сверхпроводящего состояний этих соединений.

### 3. Кристаллическая структура. Фазовые диаграммы. Антиферромагнитное упорядочение. Влияние давления, примесей, облучения на сверхпроводящие параметры ВТСП. Особенности вихревого состояния

Коснемся вопроса о кристаллической структуре ВТСП. Как показали рентгеноструктурные и нейтронографические исследования, а также электронная микроскопия, представители основных семейств металлооксидных сверхпроводников имеют так называемую перовскитоподобную структуру (т.е. элементарную ячейку, подобную ячейке перовскита – соединения  $K_2NiF_4$ ). Типично перовскитная ячейка – у соединения 2-1-4 ( $La_{2-x}(Sr/Ba/Ca)_xCuO_4$ ) (рис. 3.1). Она представляет составную кубическую ОЦК-подобную структуру (ОЦК – объемно-центрированная кубическая), образуемую в углах и в центре атомами меди, в ребрах и гранях – кислородными атомами, а в центрах крайних кубиков и на гранях – атомами лантана (либо замещение: барий/стронций). Ячейка анизотропная, вытянутая вдоль оси  $c$  примерно в три раза больше, чем в поперечном направлении ( $a, b$ ). Похожую структуру имеет соединение 1-2-3 ( $YBa_2Cu_3O_{6+\delta}$ , рис. 3.2) – здесь атомы меди – строго в углах кубов, атомы кислорода – только на гранях, а атомы иттрия и бария – в центрах кубов. Отметим, что полное заполнение кислородом дало бы структуру  $YBa_2Cu_3O_8$  (тоже сверхпроводящую), однако в наиболее высокотемпературной сверхпроводящей фазе, где от 6,5 до 7 атомов кислорода на ячейку, в базовых плоскостях имеются вакансии кислорода, поэтому, в частности, параметры решетки  $a$  и  $b$  не равны (см. рис. 3.2), а связи Cu-O в них – несколько под углом (гофрированы, что мы не показываем на рис. 3.2). Получающийся дефицит кислорода на практике всегда известен с определенной точностью и контролируется в процессе изготовления образцов. В результате кислородные атомы, имеющие низкую энергию активации, могут мигрировать по кристаллу, и, в частности, уходить из образца. Известно поэтому, что со временем иттриевая керамика, исходно имеющая оптимальное содержание кислорода (~7 атомов на элементарную ячейку), сдвигается по кислородному содержанию к 6.5 и становится несверхпроводящей (т.е. нестабильна во време-

ни). Вопросы миграции кислорода в этом соединении, проблемы его упорядочения – самостоятельная область исследования.

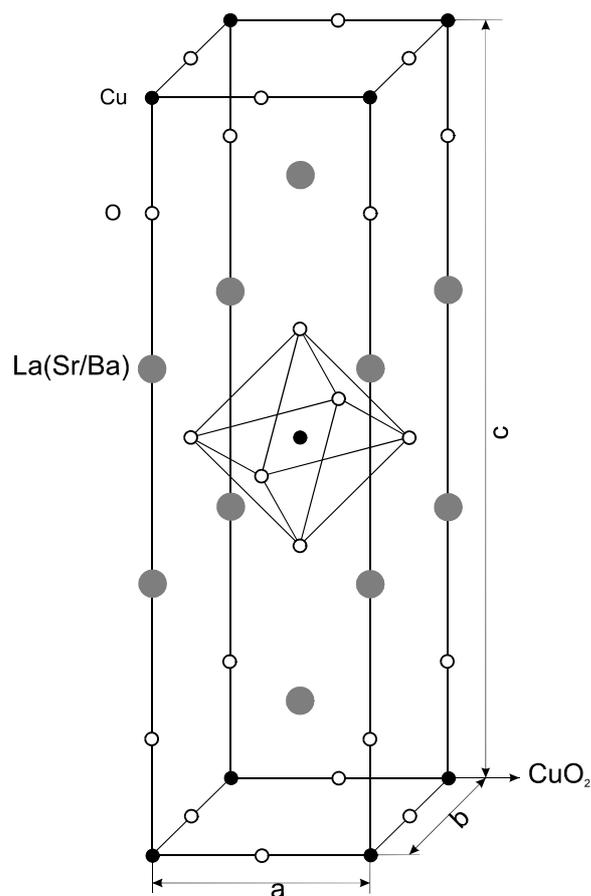


Рис. 3.1.  
Кристаллическая  
структура  
соединения  
 $\text{La}_{2-x}(\text{Sr/Ba})_x\text{CuO}_4$ :  
 $a = b = 3.787 \text{ \AA}$ ;  
 $c = 13.288 \text{ \AA}$

Кроме того, количество кислорода в соединении 1-2-3 играет решающую роль в структурных превращениях. Известно, что именно при  $\delta \sim 0.5$  происходит фазовый переход из орторомбической модификации ( $\delta > 0.5$ ,  $a \neq b$ , сверхпроводящая фаза) в тетрагональную структуру ( $\delta < 0.5$ ,  $a = b$ , несверхпроводящая фаза).

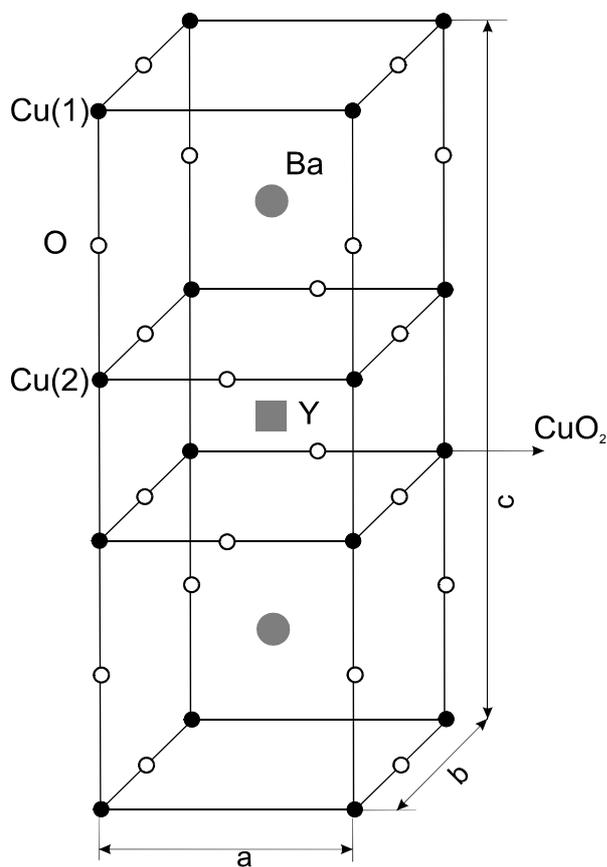


Рис. 3.2.  
Структура соединения  
 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$ :  
 $a=3.824 \text{ \AA}$ ;  
 $b=3.894 \text{ \AA}$ ;  
 $c=11.683 \text{ \AA}$ .  
Здесь Cu(1) – по-  
ложение меди в  
базовой плоскости;  
Cu(2) – в плоско-  
сти  $\text{CuO}_2$

Вернемся к кристаллической структуре. Представим также условную элементарную ячейку висмутовых (таллиевых) ВТСП, например, высокотемпературной модификации  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  (рис. 3.3). Это – наиболее сложные структуры, они имеют множество кристаллических модификаций. Если внимательно присмотреться к кристаллическим структурам ВТСП, можно заметить, что существует определенная связь между количеством медь-кислородных плоскостей  $\text{CuO}_2$  (рис. 3.4), приходящихся на ячейку, и критической температурой.

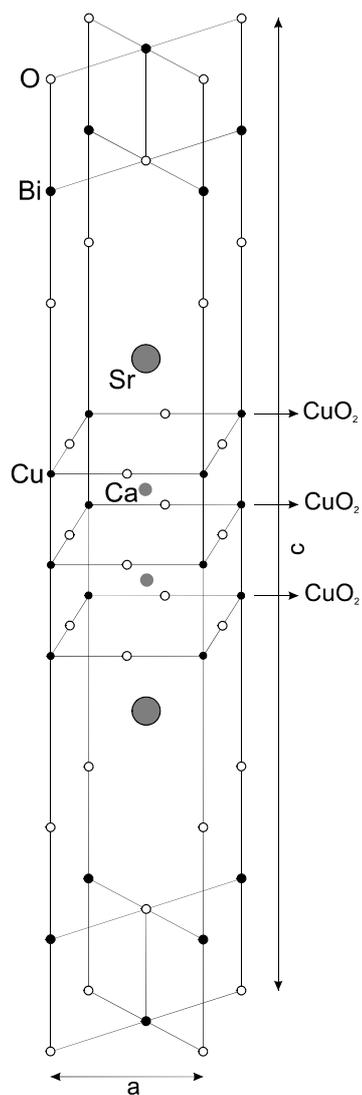


Рис. 3.3.  
 Структура соединения  
 $2-2-2-3 \text{ Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ :  
 $a=3.85 \text{ \AA}$ ;  
 $c=17.8 \text{ \AA}$

Так, лантановые системы, 2-1-4, имеют одну плоскость  $\text{CuO}_2$  и  $T_c \sim 40 \text{ K}$ , иттриевые 1-2-3 имеют уже две  $\text{CuO}_2$  плоскости и  $T_c \sim 80-90 \text{ K}$ , а висмутовые структуры 2-2-2-3 – три плоскости и  $T_c \sim 110 \text{ K}$ .

Таким образом, критическая температура растет примерно на 40 градусов с добавлением каждой медь-кислородной плоскости. Это, а также отмечаемое во всех экспериментах ярко выраженное увеличение проводящих и сверхпроводящих свойств вдоль этих плоскостей, свидетельствует в пользу двумерного варианта сверхпроводимости в ВТСП. Наиболее ярко слоистая структура выражена в висмутовом ВТСП, так как в иттриевом соединении можно говорить еще о достаточно выделенных цепочках Cu-O в базовых плоскостях поперек оси  $c$  (см. рис. 3.2), а в лантановых ВТСП – о слоях кислородных октаэдров, центрированных катионами меди (см. рис. 3.1), в центре ячейки. Отметим, что наличие ориентированных цепочек O-Cu-O-Cu... в соединении 1-2-3 приводит к специфическим протяженным дефектам структуры – плоскостям двойникования (рис. 3.5). Они представляют собой плоскости, разграничивающие две соседние области с перпендикулярной друг другу ориентацией цепочек, и оказывают существенное значение на механические и сверхпроводящие свойства ВТСП. В частности, полагают, что они ответственны за особенности зацепления вихревых нитей в смешанном состоянии (пиннинг), температурные и др. зависимости критического тока и ВАХ.

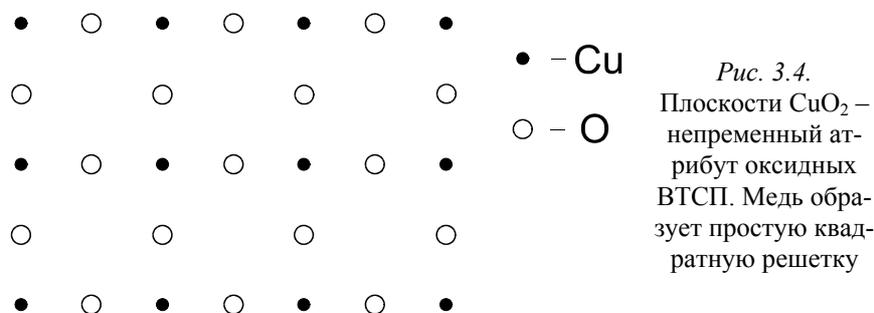
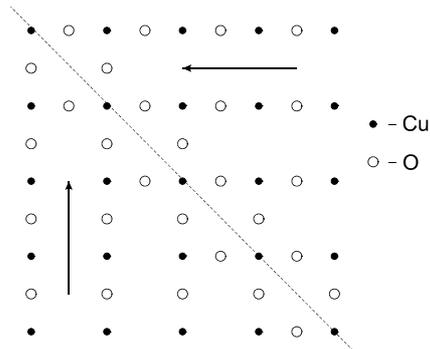


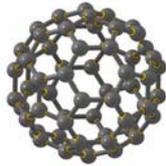
Рис. 3.4.

Плоскости  $\text{CuO}_2$  –  
непременный атрибут оксидных ВТСП. Медь образует простую квадратную решетку

Для завершенности обсуждения структур ВТСП покажем также кристаллическую структуру фуллерена – макромолекулу  $\text{C}_{60}$  (рис. 3.6), допирование которой щелочными металлами K, Rb, Cs переводит исходный диэлектрик в сверхпроводник. Далее мы не будем обсуждать физику фуллеренов, а сосредоточимся только на оксидных ВТСП.



*Рис. 3.5.*  
Плоскости двойникования в системе 1-2-3. Стрелки указывают ориентацию цепочки Cu-O-Cu-O



*Рис. 3.6.*  
Макромолекула  $C_{60}$  – усеченный икосаэдр – основа сверхпроводящих фуллеренов

Следует отметить, что структуры 2-1-4, 1-2-3 являются антиферромагнетиками, с температурами Нееля  $T_N \sim 300-500$  К. Основной магнитный ион – медь, имеющий собственный нескомпенсированный момент. Температура антиферромагнитного упорядочения (Нееля) сильно зависит от стехиометрического состава: в структурах 2-1-4 – от степени допирования  $x$  металлом Sr(Ba/Ca), а в 1-2-3 – от дефицита кислорода  $\delta$ . Интересно, что области существования антиферромагнетизма (АФМ) и сверхпроводимости не перекрываются. На рис. 3.7 воспроизведены соответствующие фазовые диаграммы.

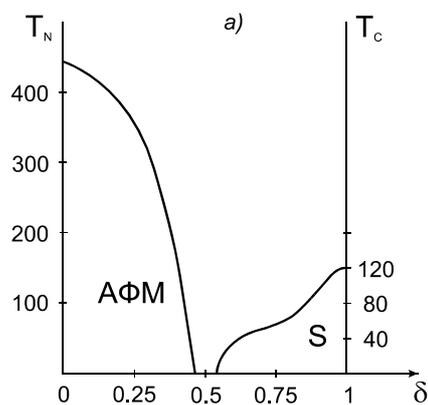
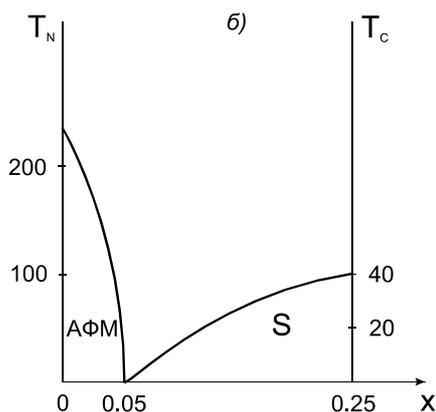


Рис. 3.7.  
Фазовые диаграммы существования сверхпроводимости (S) и антиферромагнетизма (АФМ) в зависимости от стехиометрии состава:  
 $a - \text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7+\delta}$ ;



$b - \text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$

Химическая связь в оксидных ВТСП – типичная ионно-ковалентная. Так, в ответственных за проводимость и сверхпроводимость плоскостях  $\text{CuO}_2$  связь осуществляется за счет перекрытия  $d$ -оболочек меди с  $p$ -оболочками кислорода ( $pd$ -гибридизация). Таким образом, состояние и свойства купратных плоскостей определяются валентными состояниями ионов меди и кислорода, которые, в свою очередь, зависят от присутствия других элементов структуры - интеркалирующих слоев переменного состава (их называют спейсерами)  $\text{La-O}$ ,  $\text{Ba-O}$ ,  $\text{Tl-O}$  и т.д. Напомним, что исходная электронная конфигурация меди –  $3d^{10}4s^1$ , а кислорода –  $2p^4$ , а в

плоскости при  $pd$ -гибридизации имеем  $3d^9$  и  $2p^6$ , т.е. образуются ионы  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{O}^{2-}$ , соответственно  $d$ -электрон меди (это состояние называют  $d_{x^2-y^2}$ ) гибридизуется с кислородными вакантными состояниями  $p_x, p_y$  (рис. 3.8). Однако медь может быть также в зарядовых состояниях  $\text{Cu}^{1+}$ ,  $\text{Cu}^{3+}$ , и исходные (вакуумные) состояния для плоскости  $\text{CuO}_2$  считаются состояниями с  $\text{Cu}^{1+}$ ,  $\text{O}^{2-}$ , когда  $d$ -оболочка у меди и  $p$ -кислорода оказываются полностью заполненными, и система – диэлектрик (что указывает эксперимент). В среднем у нас тогда одна дырка на атом меди (его называют половинным заполнением, так как дырочная зона наполовину заполнена). К появлению избыточного (как правило) дырочного заряда в плоскости приводит допирование за счет изменения внешних к плоскости  $\text{CuO}_2$  слоев ВТСП (спейсеров) с изменением стехиометрического состава. Легко понять, например, дырочный характер проводимости в основной массе ВТСП: например, при иновалентном замещении  $\text{La}^{3+} \rightarrow \text{M}^{2+}$  в  $\text{La}_2^{3+}\text{Cu}^{2+}\text{O}_4^{2-}$  либо при добавлении кислорода в систему 1-2-3- $\text{O}_6$  ( $\text{Y}^{3+}\text{Ba}_2^{2+}\text{Cu}_2^{2+}\text{Cu}^{1+}\text{O}_6^{2-}$ ) отрицательный заряд увеличивается и должен компенсироваться “изнутри”, например, появлением ионов  $\text{Cu}^{3+}$  (и вводом их в плоскость  $\text{CuO}_2$ ). Родившаяся на меди дырка вследствие сильного  $pd$ -перекрывтия перейдет на кислородную орбиталь и далее, и будет “путешествовать” по плоскости, образуя зону проводимости.

Обсудим далее важные данные по влиянию давления на критические параметры ВТСП. В основном критическая температура дырочных ВТСП возрастает с давлением  $P$ . Производная  $dT_c/dP$  положительна и имеет большую величину в дырочно-допированных ВТСП в противоположность малой и отрицательной  $dT_c/dP$  в электронных ВТСП. Величина  $d \ln T_c / dP$  как функция  $T_c$  ведет себя качественно одинаково как для электронных, так и для дырочных ВТСП: абсолютное значение  $d \ln T_c / dP$  выше для образцов с более низкими  $T_c$ . Однако имеются исключения. Например, дырочно-допированные  $(\text{Y}_{1-x}\text{Pr}_x)\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  и  $\text{Tl}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Ba}_2\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4-\delta}$  соединения показывают отрицательные значения величины  $dT_c/dP$ . Более того,  $dT_c/dP$  в  $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$  и  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$  меняет знак с положительного на отрицательный с возрастанием  $P$ . Поэтому в ВТСП

возможны все три типа зависимостей критической температуры от приложенного давления (рис. 3.9). Все это никак не укладывается в старые рамки теории БКШ, и любая теория, претендующая на объяснение механизма сверхпроводимости в ВТСП, должна описывать и эти факты.

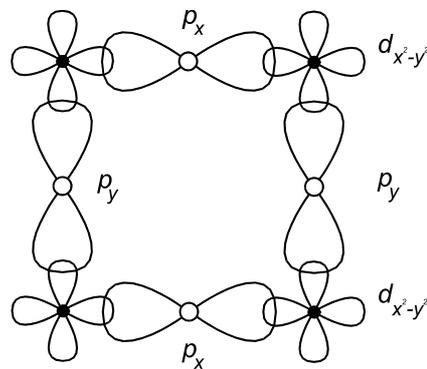


Рис. 3.8.  
 $pd$ -гибридизация состояний  $d_{x^2-y^2}$  меди с  $p_x, p_y$  кислорода в плоскости  $\text{CuO}_2$

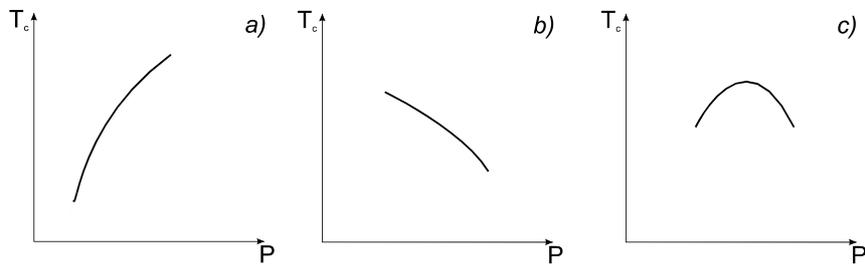


Рис. 3.9.

Качественные зависимости критической температуры от давления в ВТСП:

$a$  – дырочные ВТСП;  $b$  – электронные ВТСП;  
 $c$  –  $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ ,  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$

Характерной особенностью ВТСП является их чувствительность к магнитным и немагнитным примесям и дефектам кристаллической структуры, образующимся при отклонении от стехиометрии, изменении состава или воздействии излучений.

Большое значение всегда уделялось в исследовании ВТСП влиянию магнитных и немагнитных примесей на критические параметры. Напомним, что на традиционные сверхпроводники немагнитные примеси практически не действуют, а магнитные сразу же уменьшают сверхпроводящие характеристики.

В то же время одним из перспективных методов исследования механизма спаривания в высокотемпературных сверхпроводниках является частичное замещение одного или более химических элементов, входящих в состав ВТСП. Такое замещение может влиять на электронную структуру ВТСП, перераспределение носителей в элементарной ячейке, магнитные и сверхпроводящие корреляции в системе. Наиболее перспективным является замещение атомов меди и кислорода в плоскости  $\text{CuO}_2$ , являющейся основным структурным элементом ВТСП. Особое внимание следует уделить замещению ионов  $\text{Cu}$ , в связи с тем, что это меняет магнитное упорядочение плоскости  $\text{CuO}_2$ , что, в свою очередь, существенно отражается на сверхпроводящих свойствах высокотемпературных соединений.

Для детального анализа влияния примесных атомов в конкретных экспериментах необходимо знать расположение примесей: замещают ли они атомы меди в слоях  $\text{CuO}_2$  (позиция  $\text{Cu}(2)$  в соединениях типа 1-2-3 – рис. 3.2), либо замещение происходит в цепочках  $\text{Cu-O}$  (позиция  $\text{Cu}(1)$ ). С этой точки зрения наиболее удачными соединениями является  $\text{Bi}$ -содержащие ВТСП, где ярко выражена слоистая структура, и нет проблем с расположением примесей на атомах меди. В лантановых и неодимовых соединениях также все позиции  $\text{Cu}$  эквивалентны, и это упрощает сравнение с расчетными результатами. Однако наиболее исследовано замещение медной подсистемы именно в соединениях типа 1-2-3, где имеется несколько неэквивалентных позиций атомов меди. Так, подробные данные получены при замещении меди на  $\text{Fe}$ ,  $\text{Co}$ ,  $\text{Zn}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Mn}$  в системах  $\text{M-Ba-Cu-O}$  ( $\text{M}=\text{Y}$ ,  $\text{Eu}$ ,  $\text{Ga}$ ),  $\text{Y}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ ,  $\text{CaBaLaCu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ,  $\text{Y}_{1-z}\text{Ca}_z\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ .

Данные рентгеноструктурных исследований и мессбауэровской спектроскопии указывают на то, что  $\text{Zn}$ ,  $\text{Ni}$  и  $\text{Mg}$  в этих соединениях занимают преимущественно позиции  $\text{Cu}(2)$ ,  $\text{Mn}$  -  $\text{Cu}(1)$ ,  $\text{Fe}$  и

Co - Cu(1) – при малой концентрации и Cu(2) при достаточно большой. Так, в системе  $Y_{1-y}Pr_yBa_2Cu_{3-x}M_xO_y$  ( $M=Fe, Co, Zn$ ) с помощью мессбауэровской спектроскопии определено, что Fe и Co располагаются в основном на узлах Cu(1) при  $x < 0.2$ , а при  $x > 0.2$  – частично и на Cu(2). Отметим, что  $x = x_c = 0.4$  – критическое значение концентрации примесей железа и кобальта, при котором  $T_c$  обращается в нуль – существенно выше, чем критическая концентрация Zn в этом же соединении ( $x_c = 0.2$ ). Зависимость  $T_c$  от концентрации Fe и Co имеет следующий вид: при  $x < 0.2$   $T_c$  практически неизменно, при  $x > 0.2$  спад  $T_c$  до полного подавления сверхпроводимости при  $x = 0.4$ . Корреляция между замещением Fe или Co меди в позиции Cu(2) с зависимостью  $T_c(x)$  очевидна: влияние Fe и Co на критическую температуру существенно (резкий спад) только при концентрациях, когда Fe и Co начинают замещать медь в позиции Cu(2).

Убедительное доказательство этого факта продемонстрировано в работе [57] на системе  $Y_{1-z}Ca_zBa_2(Cu_{1-x}Fe_x)_3O_{6+y}$ . Ученые установили, что изменение концентрации кальция перемещает атомы железа из позиций Cu(1) в Cu(2). Так, при  $z = 0$  при критической концентрации железа  $x_c = 0.15$  ( $T_c = 0$ ) – только 13% атомов железа замещают медь в позиции Cu(2), а при  $z = 0.05$  критическая концентрация  $x_c = 0.10$  и уже 47% Fe на Cu(2). При этом с увеличением доли Fe, попадающего на места Cu(2), зависимость  $T_c(x)$  становится все более линейной (при небольшом уменьшении исходной  $T_c(0)$ ), и критическое значение  $x_c$  уменьшается.

Соединения, где атомы замещения (неважно, магнитные или нет) в основном находятся в позиции Cu(2) (например, Fe в соединении  $EuBa_2Cu_3O_y$ , Zn в Y-Ba-Cu-O), имеют обычно линейную зависимость  $T_c(x)$  и малую критическую концентрацию ( $x_c = 0.01-0.05$ ). Так, замещение меди в соединении  $CaBaLaCu_3O_{7.8}$  магнитным Ni и немагнитным Zn приводит к линейной зависимости  $T_c(x)$ . Заметим, что в общем критические значения  $x$  для магнитных примесей несколько меньше, чем для немагнитных.

При введении примесей в системы и  $x_c = 0.03$  в обоих случаях с разными возможными *позициями* меди отмечается сильная зависимость концентрации носителей от примесной концентрации. Это касается таких примесей, как Fe, Co, которые перераспределяются с

цепочек (Cu(1)) в плоскость (Cu(2)). Если же примеси находятся в плоскости  $\text{CuO}_2(\text{Ni}, \text{Zn})$ , то холловская концентрация практически не зависит от  $x$ . Более того, при увеличении концентрации примесей с переходом Fe на позиции Cu(2) концентрация носителей стремится к константе (как раз когда влияние на  $T_c$  максимально). Все это показывает, что при нахождении примеси в плоскости  $\text{CuO}_2$  концентрация носителей не меняется с увеличением концентрации примесей.

Что касается соединений, где медные позиции эквивалентны и располагаются только на плоскостях  $\text{CuO}_2$  (Bi-содержащие ВТСП, лантановые и неодимовые соединения), то там действие примесей наиболее эффективно (например при замене меди на Co в  $\text{Nd}_{1,85}\text{Ce}_{0,15}\text{CuO}_4$ , при замещении меди на Ni, Fe, Co, Ga в  $\text{Bi}_2\text{CaSr}_2\text{Cu}_2\text{O}_8$ ) и влияние магнитных и немагнитных примесей примерно одинаково. При этом зависимость  $T_c(x)$  линейна. Более того, зависимость  $T_c(x)$  при введении Zn (немагнитного) и Fe (магнитного) практически совпадают в  $(\text{Bi}, \text{Pb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ . Зависимость концентрации носителей от концентрации примесей здесь практически отсутствует (как в  $\text{La}_{2-y}\text{Sr}_y\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$ ), что вполне согласуется с данными по системам 1-2-3.

Если сравнивать критические концентрации примесей для дырочных и электронных ВТСП, то, как правило,  $x_c^h / x_c^e = 3-6$ , т.е. в электронных ВТСП подавление сверхпроводимости происходит существенно эффективнее.

Замещение второй компоненты плоскости  $\text{CuO}_2$  – кислорода на F, I, S в Y-Ba-Cu-O не приводит к существенному влиянию на  $T_c$  этих примесей, так как эти элементы в основном занимают кислородные вакансии в базовой плоскости. Однако, существенно другой эффект возникает при фторировании неодимовой керамики  $\text{Nd}_2\text{CuO}_{4-x}\text{F}_x$ : происходит резкая линейная деградация  $T_c$ , и при  $x_c=0.3$  имеем  $T_c=0$ .

Что касается магнитных свойств, то обычно средний магнитный момент на меди (и температура антиферромагнитного упорядочения  $T_N$ ) при введении магнитной примеси (Fe, Ni, Co) растет, а при введении немагнитной примеси (Ga, Zn) падает. При введении

немагнитного Zn в соединении 1-2-3 иногда наблюдают появление эффективного магнитного момента и антиферромагнитного упорядочения.

Отмеченные экспериментальные данные позволяют сделать обобщающие выводы по влиянию примесей замещения на ВТСП.

1. Немагнитные и магнитные примеси оказывают примерно одинаковое влияние на деградацию сверхпроводящих свойств ВТСП в случае их расположения на плоскости  $\text{CuO}_2$ .

2. При замещении Cu наиболее существенным является позиция Cu (2) в плоскости  $\text{CuO}_2$ .

3. При замещении O также существенной является позиция кислорода в плоскостях  $\text{CuO}_2$ .

4. Критические значения концентрации примесей у электронных ВТСП в 3-6 раз ниже, чем у дырочных.

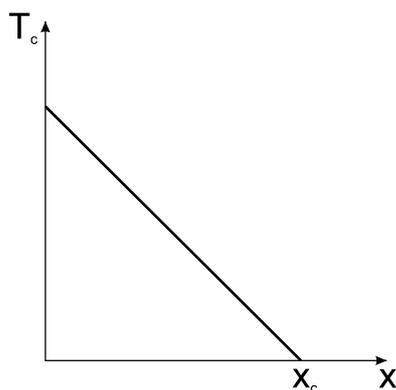


Рис. 3.10.

Качественная зависимость критической температуры от концентрации магнитных и немагнитных примесей замещения:  $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_{6+\delta}$ ,  $\text{La}_{2-z}\text{Sr}_z(\text{Cu}_{1-x}\text{M}_x)\text{O}_4$ ,  
 $\text{M}=\text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}, \dots$ ;  
 $x_c = 0.1 \div 0.3$

5. Зависимость  $T_c(x)$  у магнитных и немагнитных примесей обычно линейна (рис. 3.10), и лишь при наличии нескольких неэквивалентных позиций примеси может быть нелинейна, что обычно связано с нелинейностью нарастания “истинной” концентрации примесей в плоскости  $\text{CuO}_2$ . Значения критических концентраций для магнитных примесей в среднем ниже, чем для немагнитных.

6. Эффективный магнитный момент на медных узлах растёт с введением магнитных примесей и падает в случае немагнитных замещений.

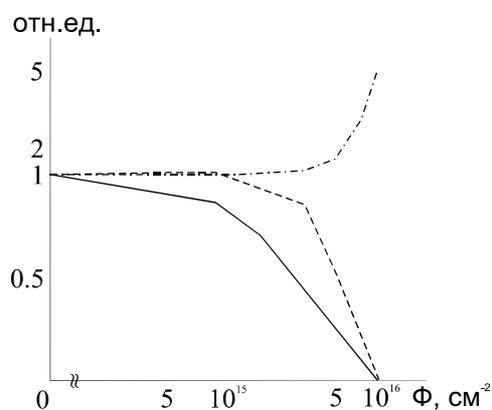
7. Концентрация носителей в плоскости  $\text{CuO}_2$  не зависит от внесения примесей в эту же плоскость, и все наблюдаемые изменения связаны с перераспределением примесей между плоскостью и цепочками  $\text{Cu-O}$ .

Как уже отмечалось, характерной особенностью ВТСП является их чувствительность к дефектам кристаллической структуры, образующимся при отклонении от стехиометрии, изменении состава или воздействию излучений. Как известно, усиление беспорядка может привести к переходу в диэлектрическое состояние и обращению в нуль критической температуры. Характер изменения критических параметров сверхпроводников при атомном разупорядочении зависит от механизма сверхпроводящего спаривания, поэтому исследование влияния дефектов на свойства ВТСП имеет не только практическое, но и фундаментальное значение, поскольку способствует пониманию явления высокотемпературной сверхпроводимости. Обсудим эксперименты по радиационному воздействию на ВТСП. Облучение ионами и нейтронами ВТСП привело к следующим результатам: для "электронного" ВТСП  $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$  критическое значение дозы облучения  $\Phi_c$ , при котором происходит подавление сверхпроводимости, в 8-10 раз меньше, чем для "дырочного" ВТСП  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  и составляет (при облучении, например, ионами  $\text{He}^+$ , с энергией 3.6 МэВ)  $\sim 10^{16}$  частиц/см<sup>2</sup>. Отметим также, что с ростом  $\Phi$  критическая температура как "дырочных", так и "электронных" ВТСП уменьшается линейно по  $\Phi$  (рис. 3.11). Если сравнивать значения критического флюенса для "низкотемпературного" сверхпроводника  $\text{Nb}_3\text{Sn}$ , то там он на порядок выше, т.е. ВТСП оказались менее радиационно стойкими.

В результате облучения критический ток ВТСП также быстро (в 8-10 раз быстрее, чем у  $\text{Nb}_3\text{Sn}$ ) монотонно (почти линейно) спадает с увеличением дозы до нуля (рис. 3.11). Скорость уменьшения  $dj_c/d\Phi$  значительно превосходит  $dT_c/d\Phi$ , т.е. критический ток оказывается более чувствительным к дефектам, чем  $T_c$ . Это может быть связано с тем, что вблизи критического значения флюенса

происходит рост удельного сопротивления (в нормальной области вблизи  $T_c$  – см. рис. 3.11), что ранее обсуждалось нами в связи с переходом “металл–диэлектрик” (см. предыдущий раздел и рис. 2.1).

Экспериментально доказано, что облучение тяжелыми высокоэнергетичными частицами приводит к образованию точечных немагнитных дефектов в толще сверхпроводника типа вакансий и межузельных атомов. Таким образом, ВТСП ведут себя совершенно отлично от традиционных сверхпроводников, критическая температура которых слабо зависит от немагнитных примесей согласно теореме Андерсона. Наиболее чувствительные к дефектам “низкотемпературные” соединения А-15 (например,  $Nb_3Sn$ ) также ведут себя по-другому. Так, в них не наблюдается неограниченного роста электросопротивления, а  $T_c$  и  $j_c$ , уменьшаясь, уменьшают свои производные по  $\Phi$ . Таким образом, опять поведение ВТСП не укладывается в известные схемы.



*Рис. 3.11.*  
Качественная зависимость критической температуры (пунктир), критического тока (сплошная линия) и электросопротивления (штрихпунктир) от дозы облучения (в логарифмическом масштабе)

Коснемся также в этом разделе вопросов магнитного упорядочения в шубниковской фазе ВТСП.

Во-первых, естественно, после открытия ВТСП и определения их как сверхпроводников II рода встал вопрос о природе смешанного состояния. Методами магнитного декорирования на сколе кристаллов висмутовых и неодимовых ВТСП, а также с помощью

магнитного рассеяния нейтронов, и относительно новой методики – мюонной спектроскопии ( $\mu$ SR – muon-spin-relaxation – основана на распаде мюона  $\mu^+$  на позитрон и два нейтрино ( $\mu^+ \rightarrow e^+ + \nu_e + \nu_\mu$ ) в твердом теле, причем регистрируется именно позитрон, а взаимодействует с магнитным полем – мюон) было убедительно доказано существование вихревой (абрикосовской) решетки. Кривая намагничивания, также измеренная в ВТСП, неплохо соответствовала стандартной картине, наблюдаемой в сверхпроводнике II рода (см. рис. 1.6). Все это показывает, что основные постулаты теории Гинзбурга–Ландау (может быть, с некоторыми поправками на флуктуации и слоистую, почти двумерную структуру) в основном справедливы и для ВТСП. Это в общем понятно, так как теория ГЛ – феноменологическая, не опирающаяся на тип механизма спаривания носителей заряда. Однако особенности кристаллического строения ВТСП сильно меняют картину вихревых состояний. Так, чередование сверхпроводящих слоев  $\text{CuO}_2$  и несверхпроводящих (спейсерных) слоев должно привести к чередованию усиления и ослабления упругих свойств вихревых линий в случае, если они перпендикулярны плоскостям  $\text{CuO}_2$ . В общем случае в высокотемпературных сверхпроводниках комбинация высоких температур, малой длины когерентности и значительной анизотропии свойств усиливает роль тепловых флуктуаций для абрикосовских вихрей, приводя к заметным изменениям в природе и фазовой картине смешанного состояния. Наиболее сильный эффект от учета термических флуктуаций выражается в возможности *плавления* вихревой решетки и перехода в вихревую жидкость при температурах гораздо ниже температуры сверхпроводящего перехода. Под вихревой жидкостью понимается неупорядоченная плоская структура вихрей, которая не имеет дальнего порядка, а обладает только ближними корреляциями. На фазовой диаграмме  $H$ - $T$  появляется значительная область, занимаемая вихревой жидкостью. Присутствие дефектов приводит к пиннингу вихревых линий, который увеличивает число возможных состояний вихревой структуры. В частности, разупорядочение при концентрации дефектов, близкой к концентрации вихрей, приводит к преобразованию вихревой решетки в вихревое стекло. Замерзание вихревой жидкости и переход в вихревое стекло (т.е. разупорядоченную вих-

ревую решетку) в сверхпроводящих кристаллах с примесями происходит посредством непрерывного фазового перехода, точно так же, как и формирование вихревой решетки при  $H_{c2}$ . Наличие слоистой структуры в ВТСП приводит к дополнительному усложнению фазовой диаграммы. В слоистых материалах вихревая решетка плавится через две независимые стадии: плавление вихревой решетки в жидкость вихревых линий – “melting”-переход, и потеря когерентности между слоями в пределах одной вихревой нити – “decoupling”-переход. Последнее означает, что вихри настолько “перепутываются” между сверхпроводящими слоями, что каждый слой перестает чувствовать соседний, и происходит переход вихревой жидкости в жидкие двумерные “вихревые блины” (3D-2D переход). В зависимости от величины остаточного или наведенного пиннинга соотношения между фазами могут иметь самый разнообразный характер. Линии на фазовой диаграмме, ограничивающие области вихревой решетки, вихревого стекла, вихревой жидкости и линия потери когерентности между слоями могут сдвигаться относительно друг друга, совпадать и даже пересекаться. Структура различных вихревых состояний и природа термодинамических переходов между фазами в последнее время стала одним из центральных вопросов физики смешанного состояния в высокотемпературных сверхпроводниках.

Первое экспериментальное доказательство плавления решетки посредством перехода первого рода было дано из наблюдений четкого излома на резистивном переходе в магнитном поле чистого  $YBa_2Cu_3O_7$  кристалла. Более того, были продемонстрированы атрибуты перехода первого рода: скрытая теплота и скачок удельной плотности. В проведенных экспериментах было показано, что в области низких полей  $H < 380$  Гс наблюдается ясный скачок в локальной плотности вихрей. Была определена линия плавления чистого монокристалла  $Bi_2Sr_2CaCu_2O_x$  и обнаружено существование критической точки, выше которой по полю скачок в плотности вихрей пропадает. Аналогичную критическую точку наблюдали и в экспериментах с  $Y-Ba-Cu-O$ .

Сложности аналитического изучения фазовой диаграммы вихревой структуры, основанные как на критерии плавления Лин-

демана, так и на других физических подходах, необходимость учета большого количества внешних факторов диктует интенсивное использование численных методов, в том числе метода Монте-Карло. Наиболее популярный подход к численному исследованию вихревой решетки – представление вихрей как классических частиц с дальним взаимодействием на плоской решетке с последующим расчетом статистических средних с гиббсовским весом. Для исследования перехода “decoupling” рассматриваются несколько вихревых плоскостей с учетом межплоскостного взаимодействия. Методом Монте-Карло исследованы фазовые переходы “melting”, “melting-decoupling”, учитывалось влияние пиннинга и т.п. В целом такой подход позволяет описывать процессы плавления решетки в ВТСП и давать разумные количественные и качественные оценки.

И в заключение раздела обсудим проблемы практического использования высокотемпературных соединений. Основной фактор, стимулирующий развитие этой области – высокие критические температуры, позволяющие использовать дешевую технику азотно-го охлаждения. Эксперименты показали, что ВТСП обладают более короткими временами релаксации ( $\sim 10^{-10}$ - $10^{-11}$  с), поэтому в последнее время обсуждаются и конструируются разнообразные СВЧ-антенны, линии связи, болометры (сверхчувствительные приемники излучений), сверхпроводящие переключатели и т.д. К преимуществам ВТСП (как правило, используют пленочные материалы иттриевых и висмутовых соединений) следует также отнести резкое (на несколько порядков) изменение поверхностного сопротивления сверхпроводниковых пленок при переходе из сверхпроводящего в резистивное состояние даже в СВЧ-диапазоне.

Что касается сильноточной области применения ВТСП, то ВТСП-провода необходимы, например, для обмоток сверхпроводящих магнитов термоядерных реакторов, транспорта на магнитной подушке, медицинских томографов. Оказалось, что наиболее технологичными сверхпроводниками являются висмутовые из-за их слоистой структуры. В основном, предпочтительна высокотемпературная модификация 2-2-2-3:  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ , так как имеется более приличный запас по температуре ( $T_c=110$  К) над точкой кипения азота (77.4 К), что обезопасит конструкцию от тепловых и магнит-

ных флуктуаций. Технология изготовления композитных проводов близка к процессу производства проводов из станида ниобия (см. раздел. 1): в матрице из нормального металла (здесь берут не медь, а серебро, так что провода подороже) так же просверливают отверстия, и закладывают от 700 до 7000 ВТСП-жил диаметром  $\sim 1$  мкм. Отличие – в основном прокаткой придают не круглое сечение, а в виде сплюснутого эллипса (и СП-жилы такой же формы). Такие провода держат ток до  $10^4$  А/см<sup>2</sup> при температуре 77 К. Несомненные преимущества ВТСП-проводов кроме азотного диапазона температур – отсутствие ограничений на “рабочее” магнитное поле ( $H_{c2} > 400$  Тл).

**4. Особенности электронного строения, поверхность Ферми, дисперсия возбуждений. Эксперимент. Симметрия сверхпроводящей щели, *s*- и *d*-спаривание. Экспериментальные данные**

До обсуждения теоретических представлений о механизме сверхпроводимости в соединениях ВТСП обсудим две важные темы: особенности электронного строения ВТСП (согласно эксперименту) и аномалии импульсной зависимости энергетической щели (или, как принято говорить, симметрию щели). Оба вопроса чрезвычайно важны для анализа проблемы механизма спаривания носителей.

Познакомимся вначале кратко с основными экспериментальными методами, используемыми для получения информации об электронном спектре. Следует отметить, что известные традиционные способы восстановления поверхности Ферми, такие как циклотронный резонанс или эффект де-Гааза-ван-Альфена, связанные с квантованием энергии электрона в сильном магнитном поле, не будут работать в сверхпроводящем состоянии из-за экранировки магнитного поля. Более того, эти методы хорошо подходят для достаточно чистых простых веществ и при очень низкой температуре, многие детали электронной структуры получены этими методиками. Мы не будем здесь подробно касаться таких методов, как ядерный магнитный резонанс (ЯМР) и ядерный квадрупольный резонанс (ЯКР), позволяющие измерять так называемый сдвиг Найта – вклад электронов проводимости в резонансные частоты, или эффект Мессбауэра, с высокой точностью определяющий положение и концентрацию примесей и их электронное окружение, и т.д. Все эти методы использовались при исследовании ВТСП, но детальную информацию о зонной структуре из них извлечь напрямую крайне непросто, зачастую приходится прибегать к некоторым приближениям и предварительным расчетам. Поэтому для высокотемпературных сверхпроводников для получения более подробных данных об энергетическом спектре носителей заряда предпочтительнее другие подходы, дающие зонную картину напрямую из эксперимента.

Это, прежде всего, исследования края поглощения рентгеновского излучения, такие методы, как XANES (X-ray absorption near-edge-structure – структура коэффициента поглощения рентгеновских лучей вблизи края поглощения) и EXAFS (extended X-ray absorption fine structure – протяженная тонкая структура коэффициента поглощения рентгеновского излучения). Метод XANES иногда называют NEXAFS (near-edge X-ray absorption fine structure, т.е. вариант метода EXAFS около края поглощения). Фактически измеряется зависимость линейного коэффициента поглощения рентгеновского излучения  $\alpha$  с энергией  $\gamma$ -квантов до 20 КэВ от частоты падающего излучения вблизи порога ионизации какого-либо из основных атомных уровней, и она имеет обычно вид, схематически изображенный на рис. 4.1.

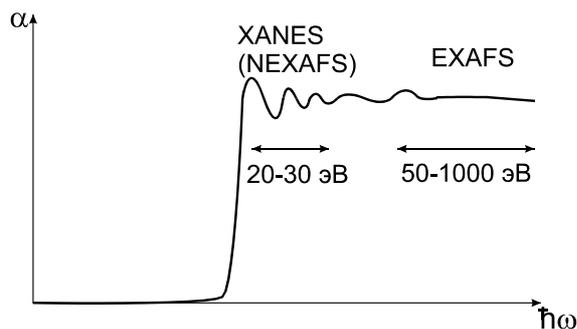


Рис. 4.1.

Коэффициент поглощения рентгеновского излучения вблизи края поглощения. Отмечены области методов XANES и EXAFS

Область резкого роста  $\alpha$  называется краем поглощения (при ионизации очередного занятого атомного уровня K, L<sub>1</sub>, L<sub>2</sub>,...). В зависимости от зарядности атома энергия края может меняться на величину  $\sim 2-3$  эВ. Это изменение, называемое химическим сдвигом, несет информацию о валентном составе атомов в веществе. Таким образом были определены зарядовые состояния атомов меди (Cu<sup>+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Cu<sup>3+</sup>), кислорода (O<sup>2-</sup>, O) и др. в ВТСП. Изолированные максимумы, энергии которых меньше, чем энергия края, называются предкраевыми особенностями и являются возбуждениями основных электронов на дискретные свободные уровни – в ВТСП, например, здесь видны переходы между медными состояниями  $d^9 \rightarrow d^8$  и

## СОВРЕМЕННЫЕ ПРОБЛЕМЫ ФИЗИКИ ТВЕРДОГО ТЕЛА

$d^9 \rightarrow d^{10}$ . Это диапазон XANES (NEXAFS), и именно этим методом были определены параметры модельных гамильтонианов Хаббарда и Эмери, отражающих кулоновское взаимодействие носителей на меди, кислороде и между ними, а также амплитуды межузельных переходов (позднее мы это обсудим) с точностью не хуже 0.2 эВ. Сам метод EXAFS (диапазон 50-1000 эВ от края поглощения) дает информацию об окружении ионизированных атомов, в частности, о примесях замещения. Как правило, фотоэлектрон, вылетающий в результате поглощения рентгеновского излучения, многократно перепоглощается в методе XANES и не перепоглощается в методе EXAFS, поэтому для описания XANES используют многоэлектронное приближение, а для EXAFS достаточно одноэлектронного.

Следующий мощный метод сканирования электронной структуры – аннигиляция позитронов. Явление аннигиляции – превращение электрона и позитрона в два гамма-кванта, т.е. реакция вида:  $e^+ + e^- \rightarrow 2\gamma$ . Источники позитронного пучка – это радиоактивные изотопы  $^{22}\text{Na}$ ,  $^{64}\text{Cu}$ ,  $^{58}\text{Co}$ , которые рождают позитроны с энергией  $\sim 1$  МэВ в результате  $\beta$ -распада. Попав в твердое тело, позитроны за время  $\sim 10^{-15}$  с за счет ионизации вещества теряют энергию вплоть до 1 эВ, затем за  $3 \cdot 10^{-12}$  с – до тепловых энергий  $\sim 0.03$  эВ  $\sim kT$ . В этот момент резко возрастает сечение взаимодействия такого теплового позитрона и электрона проводимости. Очевидно, анализ этой реакции может дать информацию о зонной структуре (о восстановлении зонной структуры из аннигиляции см. задачи ниже). Собственно актом наблюдения аннигиляции является одновременная регистрация двух гамма-квантов под углом разлета, близким к  $\pi$  (т.к. они несут всю энергию покоя электрона и позитрона,  $\sim 1$  МэВ, а суммарный импульс – небольшой, порядка импульса Ферми). Преимущества этого способа исследования электронного спектра – независимость от температуры, наличие поляризации дает возможность исследовать магнетики, независимость от полей дает возможность исследовать даже сверхпроводящее состояние.

И, наконец, следующий метод – фотоэмиссионная спектроскопия – основан на измерении энергетических спектров электронов, вылетающих при фотоэлектронной эмиссии. Измерение фото-

эмиссионных (PES, а если энергия фотона больше 1 эВ – XPS – X-ray photoemission spectroscopy) и инверсных фотоэмиссионных (IPS) спектров дает наиболее полную информацию о спектральной плотности состояний электронной подсистемы твердого тела.

Суть метода: внесение (IPS) или удаление (PES) электрона в систему из внутренних оболочек (K,L...) атома с последующей релаксацией системы в равновесие и удалением (добавлением) электрона из зоны проводимости. В результате имеем информацию об энергетическом распределении электронов в зонах по их интенсивности вылета, или по генерируемому ими рентгеновскому излучению. Интенсивность инверсного фотоэмиссионного спектра при нулевой температуре можно записать (с точностью до константы) как

$$I_{IPS}(\omega) = \sum_m |\langle \psi_m(N+1) | a_p^+ | \psi_0(N) \rangle|^2 \delta(\omega + E_0^N - E_m^{N+1}), \quad (4.1)$$

а прямого фотоэмиссионного –

$$I_{PES}(\omega) = \sum_m |\langle \psi_m(N-1) | a_p | \psi_0(N) \rangle|^2 \delta(\omega - E_0^N + E_m^{N-1}). \quad (4.2)$$

Здесь  $a_p$  – оператор уничтожения электрона с импульсом  $p$ ;  $E_n(N)$  – энергия  $n$ -го возбужденного состояния в системе из  $N$  электронов (дырок);  $\Psi_n(N)$  – соответствующая волновая функция;  $E_0(N)$  – энергия основного состояния системы из  $N$  электронов (дырок),  $\Psi_0(N)$  – волновая функция основного состояния. Сумма этих выражений – не что иное, как мнимая часть одночастичной функции Грина, или спектральная плотность. При PES-измерениях фотоэлектронный спектр дает информацию о занятых электронами состояниях, а в IPS-экспериментах – о свободных. Можно показать, что спектр  $I_{IPS}$  лежит правее энергии  $\omega_{IPS} = E_0^{N+1} - E_0^N$ , а спектр  $I_{PES}$  лежит левее энергии  $\omega_{PES} = E_0^N - E_0^{N-1}$ . Если состояние с  $N$ -электронами – диэлектрическое, то наблюдаемая оптическая щель в спектре будет равна  $\omega_{XPS} - \omega_{IPS}$ .

Если зафиксировать импульс  $p$  электрона, то можно снимать зависимость от импульса (или от угла вылета электрона). Фотоэмиссия с угловым разрешением (ARPES – angle-resolution-photoemission-spectroscopy) позволяет получать напрямую закон диспер-

## СОВРЕМЕННЫЕ ПРОБЛЕМЫ ФИЗИКИ ТВЕРДОГО ТЕЛА

сии носителей заряда  $\varepsilon(k)$ . Последний метод на сегодняшний день дает наиболее детальную информацию о спектре электронов (или дырок) проводимости. Энергетическое разрешение в этом методе, как правило, не хуже 1 мэВ (миллиэлектронвольта), а угловое достигает 0.1-0.05 градуса.

Кратко просуммируем полученные с помощью этих методов экспериментальные данные по ВТСП.

Первоначальные результаты измерений для соединений  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ ,  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$  и  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$  в целом были совместимы с представлениями о сдвиге уровня Ферми при допировании вместе с изменением структуры спектра в области щели. Однако в последнее время получены новые данные, не укладывающиеся в модель “жестких” зон с простой заливкой состояний с допированием (см. обзор [58]). Так, интересные экспериментальные данные по плотности состояний и дисперсии квазичастиц в высокотемпературных сверхпроводниках получены с помощью фотоэмиссии с угловым разрешением и позитронной аннигиляции. Как показывают эксперименты, кривые  $\varepsilon(k)$  имеют достаточно широкую бездисперсионную область, что дает основание говорить о наличии особенностей в плотности состояний типа “седла” на уровне Ферми вблизи половинного заполнения. Так, для висмутовых ВТСП мы показываем типичные картины закона дисперсии и поверхности Ферми (рис. 4.2б). Заметна широкая седловая особенность по линии  $(0,0)$ – $(\pi,\pi)$ , а также видно, что на линии  $(\pi,0)$ – $(\pi,\pi)$  происходит открытие диэлектрической щели при уменьшении допирования. Если бы была справедлива модель жесткой зоны с простой заливкой ее дырочными носителями, то уменьшение дырок приводило бы лишь к уменьшению площади сечения поверхности Ферми при сохранении формы. Поэтому такое аномальное поведение не укладывается в рамки простой ферми-жидкостной картины.

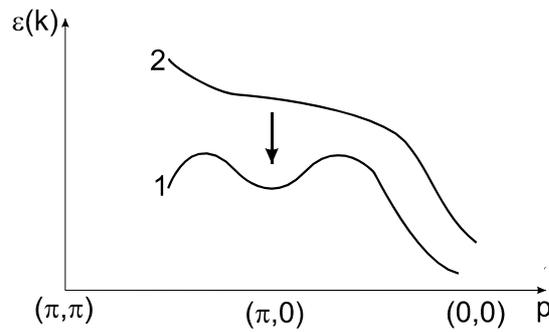


Рис. 4.2а.  
Законы дисперсии для образцов с меняющейся концентрацией дырок  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+y}$ :  
1 – отожженный на воздухе,  $T_c = 85\text{K}$  ;  
2 – отожженный в аргоне,  $T_c = 67\text{K}$  (дырок меньше)

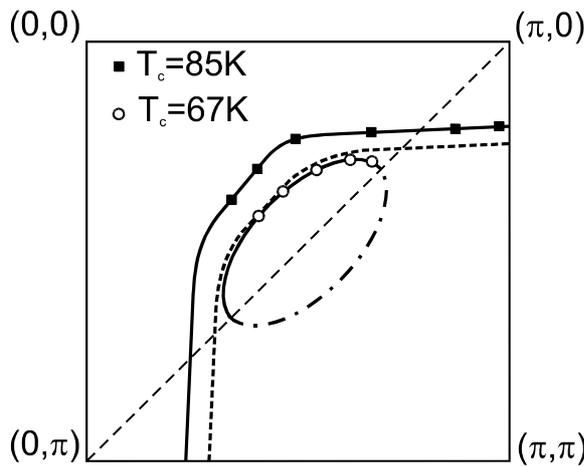
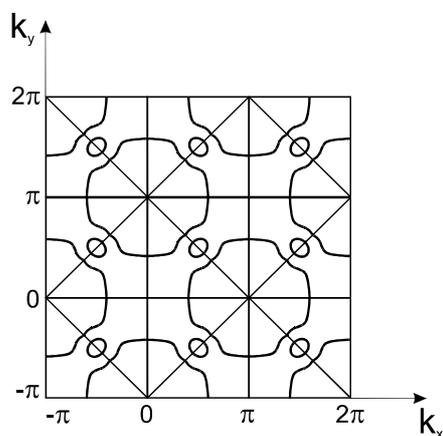


Рис. 4.2б.  
Сечение поверхности Ферми на  $1/4$  двумерной зоны Бриллюэна

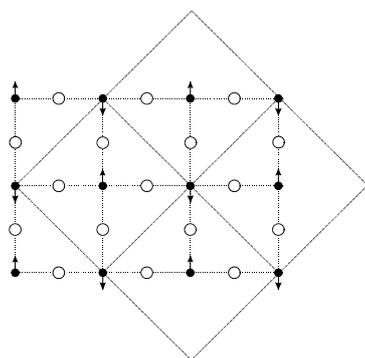
Далее, методом ARPES было убедительно доказана роль антиферромагнитных корреляций в формировании квазичастичного спектра в ВТСП. На сверхпроводнике  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ , в отличие от стандартной схемы эксперимента ARPES, когда задается направление вектора  $\mathbf{k}=(k_x, k_y)$  и измеряются спектры вдоль небольшого числа, как правило, высокосимметричных направлений в зоне Бриллюэна, исследователи [59] ограничили диапазон энергий  $\Delta E=10$  мэВ в окрестности уровня Ферми и построили карту интенсивностей вылетевших фотоэлектронов для всей зоны Бриллюэна по 6000 дискретным значениям вектора  $\mathbf{k}$  с угловым разрешением 0.1 градуса.

## СОВРЕМЕННЫЕ ПРОБЛЕМЫ ФИЗИКИ ТВЕРДОГО ТЕЛА

В результате получено сечение поверхности Ферми, схематически показанное на рис. 4.3а. Видна перестройка спектра, так что под углом  $45^\circ$  образуется новая периодическая структура в импульсном пространстве с редуцированной ячейкой  $\sqrt{2}/2 \times \sqrt{2}/2$  по отношению к исходной ячейке Бриллюэна. Это соответствует в реальном пространстве новой укрупненной периодической структуре с размером элементарной ячейки  $\sqrt{2} \times \sqrt{2}$ .



*Рис. 4.3а.*  
Схема расширенных зон  
Бриллюэна по результа-  
там APRES на  
 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$  около  
энергии Ферми



*Рис. 4.3б.*  
Плоскость  $\text{CuO}_2$  с анти-  
ферромагнитным упоря-  
дочением на медной под-  
решетке, отражающим  
новое упорядочение  
 $\sqrt{2} \times \sqrt{2}$

Так как реальной перестройки атомной структуры в этот момент в сверхпроводнике нет, то удвоение периода ассоциируется с магнитными корреляциями (антиферромагнитное упорядочение на квад-

ратной медной подрешетке – как раз тогда и появляются такие подзоны – рис. 4.3б). Подобные состояния называются теневыми зонами (shadow bands).

В последнее время интенсивно обсуждается такое явление, как спиновая псевдощель. Она проявляется как особенность температурной зависимости обратного времени релаксации в ЯМР-экспериментах, при этом максимум имеет место в слабодопированной (underdoped) системе 1-2-3 при  $T^*=130-150$  К, что много выше  $T_c$  в них. Эта щель была обнаружена также при неупругом рассеянии нейтронов (и для многих семейств ВТСП) как щель для спиновых возбуждений с импульсом  $q=(\pi/a, \pi/a)$ . Реально наблюдается уменьшение спектрального веса в области низких частот и увеличение в области высоких, поэтому и появился термин “псевдощель”. Величина  $T^*$  понижается с ростом концентрации дырок и для оптимально допированных составов  $T^*=T_c$ . Псевдощель в спектре квазичастиц также проявляется в инфракрасных оптических спектрах, в рамановской спектроскопии и т.д. Она непосредственно получается из данных ARPES (см. рис. 4.2б), так что видно открытие щели на поверхности Ферми вдоль линии  $(\pi,0)$ – $(\pi,\pi)$  с уменьшением концентрации. Похоже, природа этого явления тесно связана с антиферромагнитными доменами и теневыми зонами, обсуждаемыми выше. Экспериментально наблюдали [64] температурную эволюцию поверхности ВТСП в висмутовом кристалле 2-2-1-2, начиная с  $T^*=180$  К, когда псевдощель только появляется и “съедает” идеальный скругленный квадрат поверхности Ферми (рис. 4.4), и, заканчивая  $T=T_c=85$  К, когда псевдощель “расползается” по направлению к скругленным углам. Поверхность Ферми при этом представляет собой четыре не связанные друг с другом дуги. Заметим, что при  $T_c$  появляется также и сверхпроводящая щель, при этом она равна нулю точно в точках диагоналей исходного квадрата, где при подходе сверху по температуре еще имеет место поверхность Ферми и псевдощель также равна нулю. Таким образом, эксперимент показывает, что и псевдощель, и сверхпроводящая щель коррелированы и анизотропны (ниже мы подробнее коснемся анизотропии сверхпроводящей щели).

## СОВРЕМЕННЫЕ ПРОБЛЕМЫ ФИЗИКИ ТВЕРДОГО ТЕЛА

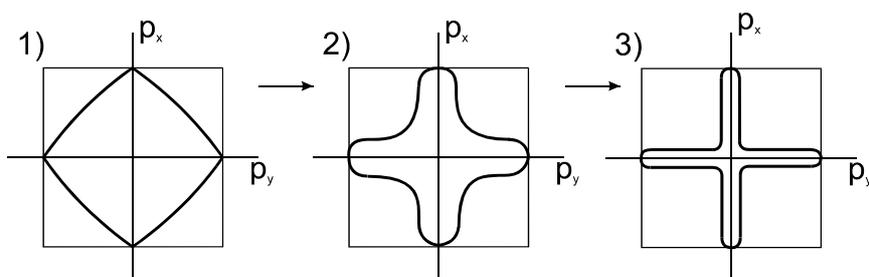


Рис. 4.4. Температурная эволюция поверхности Ферми кристалла 2-2-1-2:  
1 –  $T_c = 180$  К; 2 –  $T_c = 120$  К; 3 –  $T_c = 85$  К

И последнее, что следует упомянуть в связи с особенностями спектральных состояний в ВТСП, это квазиодномерное зарядовое упорядочение в реальном пространстве, наблюдаемое в висмутовых и др. ВТСП напрямую с помощью EXAFS и электронной дифракции выше критической температуры. Оказывается, что внедренные в плоскости  $\text{CuO}_2$  за счет допирования антиферромагнитного диэлектрика дырочные носители образуют медленно флуктуирующие металлические полосы с квазиодномерным движением дырок. Между полосками находятся области диэлектрика, индуцирующие упомянутую выше спиновую псевдощель. Эти “одномерные” структуры (их называют *страйп-фазы*, от английского *stripe* – полоса) приводят к своеобразным “спиновым лестницам”, в которых спины меди связаны сильным антиферромагнитным обменом. Спиновые лестницы разделены проводящими полосками, в которых антиферромагнитные корреляции ослаблены за счет свободных носителей. В общем случае полагают, что и спиновые, и зарядовые флуктуации ответственны за наблюдаемые страйп-фазы.

Теперь коснемся вопроса о симметрии сверхпроводящего порядка в ВТСП, понимание которого дает информацию об основном состоянии. В разделе 2 мы упомянули, что экспериментальные данные по основному соотношению БКШ  $2\Delta(0)/T_c$  в ВТСП противоречивы, вплоть до наблюдения отсутствия щели в спектре. Это не случайно. Более аккуратные систематические исследования привели к парадоксальному результату: оказалось, что сверхпроводящая щель анизотропна и может обращаться в нуль вдоль некоторых

кристаллографических направлений. Так, фотоэмиссия с угловым разрешением (ARPES) позволила определить особенность в спектре, исчезающую в  $T_c$ , которую отождествляют с величиной  $\Delta$  [60]. Вдоль определенных направлений этой особенности не наблюдалось. Далее, рамановское рассеяние (отклик электронов на оптическое излучение) [61], измерение джозефсоновского тока через контакт ВТСП-изолятор-Pb [62], измерения термоЭДС, скорости спинрешеточной релаксации ЯМР, температурное поведение теплоемкости ниже  $T_c$  и многие другие эксперименты надежно подтвердили этот факт. Блестящее доказательство наличия нулей  $\Delta(p)$  – это измерение температурной зависимости лондоновской глубины проникновения магнитного поля  $\lambda(T)$  с помощью мюонной спектроскопии и измерения намагниченности [63]. Оказалось, что  $\lambda(T)^{-2} \sim T$  в широком интервале температур  $0 < T < 50$  К. Напомним, что согласно теории Лондонов и Гинзбурга-Ландау, лондоновская длина связана с концентрацией сверхпроводящих электронов  $n_s$  ( $\sim \Delta$ ) следующим образом:  $\lambda^{-2} = 2\pi e^2 n_s / m$ . Таким образом, усредненная по направлениям щель  $\Delta$  пропорциональна температуре. Однако это возможно, только если допустить зависимость  $\Delta$  от импульса и зануление  $\Delta$  по определенным направлениям импульса, так как ненулевая всюду щель привела бы при этих достаточно низких температурах к экспоненциальной зависимости типа “ $\exp[-\Delta(0)/T]$ ”. Именно отсутствие щелевой особенности на уровне Ферми дает линейное с температурой изменение числа сверхпроводящих электронов  $n_s$  и, соответственно, числа возбуждений, как в обычном фермиевском газе. Поэтому наблюдаются изменения всех температурных зависимостей с экспоненциальных на степенные, а также существенно иное поведение в “грязном” пределе.

Все это позволяет говорить об анизотропном (в плоскости) сверхпроводящем параметре порядка в ВТСП (см. обзоры: [65], [66]). Предполагают, что возможны три типа симметрии  $\Delta$  (рис. 4.5):

СОВРЕМЕННЫЕ ПРОБЛЕМЫ ФИЗИКИ ТВЕРДОГО ТЕЛА

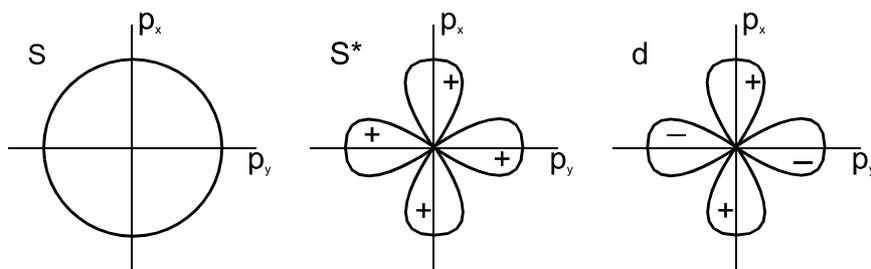


Рис. 4.5.

Симметрия сверхпроводящей щели: изотропия  $s$ ; анизотропия  $s^*$ ;  $d$ -симметрия со сменой фазы

1) обычная изотропная  $s$ -симметрия,  $\Delta = \text{const}$ . Модель БКШ – пример этого типа спаривания;

2) анизотропная  $s^*$ -симметрия. В этом случае импульсную зависимость щели аппроксимируют следующим образом:

$$\Delta = \Delta_0 (\cos[p_x a] + \cos[p_y b]). \quad (4.3)$$

3)  $d$ -волновая симметрия (или  $d_{x^2-y^2}$ ). Тогда зависимость  $\Delta(p)$  имеет вид:

$$\Delta = \Delta_0 (\cos[p_x a] - \cos[p_y b]). \quad (4.4)$$

В этом случае не только нули  $\Delta$  имеют место, но и смена знака (фазы) (см. рис. 4.5). Последние типы симметрий тесно связаны с особенностями  $pd$ -гибридизации в плоскости  $\text{CuO}_2$  (см. рис. 3.8), и с зарядовым распределением в электронных облаках, и, соответственно, с фазами волновых функций.

Экспериментальная ситуация такова, что однозначного ответа на тип симметрии сверхпроводящего параметра порядка пока не дано. Действительно, измерения анизотропии щели в джозефсоновских мостиках и сквидах, так же, как и экспериментальные данные по ядерному магнитному резонансу, рамановскому рассеянию и туннельной микроскопии, интерпретируются как доказательство  $d_{x^2-y^2}$ -симметрии, в то время как другие данные (например, результаты фотоэмиссии с угловым разрешением и измерения в джозефсоновских контактах) свидетельствуют о  $s^*$ -симметрии. Следует отметить, что в большинстве случаев наблюдается сильная анизо-

тропия модуля параметра порядка, однако существование нулей в зависимости параметра порядка от волнового вектора еще не доказывает  $d$ -симметрию, так как параметр порядка может зануляться и при сильно анизотропном  $s$ -спаривании. Для разрешения вопроса о  $d$ -спаривании необходимо измерять также и фазу параметра порядка (что возможно в случае джозефсоновского контакта). Кроме того, некоторые данные интерпретируются как смешанное  $s^*$ - и  $d_{x^2-y^2}$ -спаривание (так называемая  $s+id$ -симметрия).

В заключение сформулируем основные выводы об особенностях физических свойств высокотемпературных оксидных соединений, которые следует прежде всего учитывать при построении любой теоретической модели, претендующей на объяснение природы спаривания носителей заряда в ВТСП и объяснение их аномальных, нормальных и сверхпроводящих свойств:

большой размер перовскитной элементарной ячейки, резко выраженное слоистое строение, наличие структурных фазовых переходов;

присутствие или одиночных, или собранных в блоки купратных плоскостей  $\text{CuO}_2$ , которые являются токонесущими;

достаточно слабая связь между купратными плоскостями, вследствие чего наблюдается большая (от  $10^{-10^2}$  до  $10^5-10^6$ ) анизотропия проводимости, прямо указывающая на квазидвумерный характер электронных свойств ВТСП;

слабая электрон-фононная связь для ряда ВТСП, малая длина когерентности, указывающая на локальность куперовских пар;

ключевая роль купратных плоскостей в сверхпроводящих свойствах, которые демонстрируют анизотропию в соответствии с двумерным характером сверхпроводимости, так что ВТСП представляют собой слоистые анизотропные сверхпроводники “ультра-второго” рода с огромными значениями  $H_{c2}$ ;

малое число носителей заряда, низкая энергия Ферми и локализованность носителей;

наличие антиферромагнитного упорядочения, фазового перехода “металл–диэлектрик”, сильных кулоновских корреляций;

## СОВРЕМЕННЫЕ ПРОБЛЕМЫ ФИЗИКИ ТВЕРДОГО ТЕЛА

аномалии в зонной структуре, противоречащие картине “жестких зон”;

линейный ход температурной зависимости электросопротивления за точкой перехода без насыщения, противоречащий ферми-жидкостному описанию;

аномальное анизотропное (даже со сменой фазы) поведение сверхпроводящего параметра порядка;

аномалии в поведении критической температуры, критического поля и тока от давления, концентрации примесей и т.д.

Перечислять можно и дальше, но и этих основных экспериментальных данных достаточно, чтобы понять, что, скорее всего, для теоретического описания стандартная электрон-фононная схема типа БКШ–Элиашберга здесь не подойдет. В крайнем случае, следует провести коренную модификацию электрон-фононного механизма, либо отказаться от него и предложить иной механизм спаривания.

### Задачи

**Задача 4.1.** Рассчитать вероятность аннигиляции электрона проводимости с тепловым позитроном с рождением двух гамма-квантов с суммарным импульсом  $p$ .

Решение: мы не будем выписывать коэффициенты, проследим только за качественными зависимостями. Интенсивность, т.е. число гамма-квантов, вылетевших в интервал  $d^3p$  импульсного пространства, равна:

$$G(p)d^3p \sim |H|^2 d^3p; \quad H \sim \sum_{p_1, p_2} a_{p_1} b_{p_2} \delta(\vec{p}_1 + \vec{p}_2 - \vec{p}).$$

Здесь  $a, b$  – операторы уничтожения электрона и позитрона, соответственно. Выпишем их:

$$a_{p_1} = \frac{1}{\sqrt{V}} \int d^3r \exp[-i\vec{p}_1\vec{r}/\hbar] \psi_-(r);$$

$$b_{p_2} = \frac{1}{\sqrt{V}} \int d^3r \exp[-i\vec{p}_2\vec{r}/\hbar] \psi_+(r).$$

Возьмем свободные электроны, тогда волновые функции

## Часть 2. ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНАЯ СВЕРХПРОВОДИМОСТЬ

$$\psi_-(r) = \frac{1}{\sqrt{V}} \exp[i\vec{p}_e \vec{r} / \hbar] \theta[p_F - |\vec{p}_e|];$$

$$\psi_+(r) = \frac{1}{\sqrt{V}} \exp[i\vec{p}_p \vec{r} / \hbar] \sim \frac{1}{\sqrt{V}}.$$

В случае позитрона можно пренебречь его тепловым импульсом по сравнению с импульсом электрона проводимости. Подставив все это в интенсивность, находим:

$$G(p)d^3p \sim \sum_{|\vec{p}_e| < p_F} \delta(\vec{p} - \vec{p}_e) d^3p.$$

**Задача 4.2.** Получить явную зависимость интенсивности гамма-квантов от импульса в приближении свободных электронов, в направлении  $z$ .

**Решение:** полученное в предыдущей задаче выражение – это вклад одного электрона проводимости. Следует проинтегрировать его по  $p_x, p_y$ , зафиксировав выделенное направление  $p_z$ :

$$N(p_z)dp_z \sim \int_{-\infty}^{\infty} dp_x \int_{-\infty}^{\infty} dp_x G(p) dp_z.$$

Для свободного газа функция  $G(p)$  постоянна внутри сферы Ферми и равна нулю вне. Поэтому интеграл в данном случае представляет собой площадь круга, возникающего в результате пересечения сферы Ферми с плоскостью, перпендикулярной оси  $p_z$  и расположенной на расстоянии  $p_z$  от центра:  $N(p_z) \sim \pi(p_F^2 - p_z^2)$ .

**Задача 4.3.** Получить зависимость интенсивности от угла разлета гамма-квантов.

**Решение:** следует нарисовать картину – закон сохранения импульсов до и после аннигиляции. До – только учесть импульс электрона (вдоль оси  $z$ ), после – два гамма-кванта, разлетающиеся почти под развернутым углом друг к другу. Принято считать, что один вылетает под углом  $\pi$ , другой – под  $\vartheta$ . Легко сосчитать:

$$p_z = [2\hbar\omega/c](\sin \vartheta / 2) \cong \hbar\omega\vartheta/c.$$

Учитывая, что вся энергия покоя электрона и позитрона ушла в энергию гамма-квантов, окончательно имеем:

$$N(p_z) \sim (p_F^2 / m_0c^2 - \vartheta^2).$$

Это – перевернутая парабола. Видно, что критическое значение угла дает абсолютное значение импульса Ферми (этого ни один другой экспериментальный метод больше не дает!). Максимальный угол разлета небольшой:  $\sim v_F/c \sim 10^{-2}$ . Сам вид зависимости в реальных веществах – не идеальная парабола, и дает информацию о зонной картине. Прописываются все особенности поверхности Ферми.

**Задача 4.4.** Показать, что спектр  $I_{IPS}$  лежит правее энергии  $\omega_{XPS} = E_0^{N+1} - E_0^N$ , а спектр  $I_{PES}$  лежит левее энергии  $\omega_{IPS} = E_0^N - E_0^{N-1}$ . Обсудить связь этих спектров с областями занятых и пустых состояний.

## СОВРЕМЕННЫЕ ПРОБЛЕМЫ ФИЗИКИ ТВЕРДОГО ТЕЛА

**Задача 4.5.** Пусть состояние с  $N$  электронами – диэлектрическое. Показать, что наблюдаемая оптическая щель в спектре будет равна  $\omega_{XPS} - \omega_{IPS}$ .

**Задача 4.6.** Показать, что для свободного электронного газа сумма выражений для спектра  $IPS$  и  $PES$ , просуммированная по импульсу, совпадает с обычным выражением для плотности состояний  $\sim \sqrt{\omega}$  (с точностью до коэффициента).

**Задача 4.7.** Доказать, что сумма по импульсам и интеграл по энергиям от  $I_{PES}$  равен числу электронов  $\sum_p \langle a_p^\dagger a_p \rangle$ , а от  $I_{IPS}$  – равен числу дырок

$\sum_p \langle 1 - a_p^\dagger a_p \rangle$ . Таким образом, фотоэмиссионный спектр пропорционален плотности состояний, умноженной на функцию распределения.

## 5. Обзор теоретических моделей ВТСП. Модели с электрон-фононным механизмом спаривания

Сразу заметим, что достаточно полный обзор по механизмам спаривания носителей в ВТСП изложить в рамках данного учебного пособия невозможно, так как предлагаемых теоретических подходов – сотни. Поэтому коснемся далее только самых ярких, качественно отличающихся мотивов, чтобы просто проиллюстрировать как сложность теоретического исследования систем ВТСП, так и массивность “мозговой” атаки теоретиков на бросающую до сих пор им вызов физическую проблему.

Известные теоретические подходы, касающиеся ВТСП, можно разделить на две большие группы: *фононные* модели, опирающиеся на традиционную схему косвенного взаимодействия электронов посредством виртуальных фононов, и прочие так называемые *нефононные* модели, берущие за основу другие типы спаривания (магнитные корреляции, кулоновское взаимодействие и др.) (см. великолепный обзор по механизмам ВТСП [67]).

Начнем обзор теоретических моделей ВТСП с предлагаемых различными авторами фононных механизмов спаривания. Ибо, перефразируя известное высказывание Ландау о кулоновском взаимодействии, можно сказать, что “фононов, как и закон Кулона, никто не отменял”. Известно, что многие исследователи упорно придерживаются точки зрения, что модифицируя стандартную электрон-фононную схему, можно добиться не только высоких  $T_c$ , но и объяснить аномальные свойства ВТСП. Так, однозначно высказывается за это один из основоположников теории ГЛ В.Л. Гинзбург. Поддерживается эта точка зрения экспериментами на лантановых ВТСП, согласно которым имеет место изотоп-эффект, и оценки константы электрон-фононного взаимодействия дают  $\lambda_f \sim 2$ .

Первая фононная модель, которую мы обсудим – это просто попытка объяснить свойства ВТСП (и высокую критическую температуру) обычным подходом БКШ или его обобщением на случай сильной связи Элиашберга [68]. Первое, что необходимо авторам – это доказать, что не существует ограничения на максимальное значение  $T_c$ . Ведь известно, что противники этого подхода (известные

## СОВРЕМЕННЫЕ ПРОБЛЕМЫ ФИЗИКИ ТВЕРДОГО ТЕЛА

теоретики Андерсон, Коэн) еще в 1972 г. утверждали, что в рамках теории БКШ принципиально нельзя получить высокие значения критической температуры (см., например, [69]). Главный аргумент Андерсона – сильное прямое кулоновское отталкивание, которое эффективно ослабляет притяжение за счет электрон-фононного взаимодействия. Познакомимся с этими аргументами в простой модельной схеме. Действительно, вспомним, что критическая температура в модели БКШ подчиняется соотношению:

$$T_c = 1.14\hbar\omega_D \exp[-1/\lambda_f]. \quad (5.1)$$

Модифицируем это соотношение, учитывая, что кроме электрон-фононного притяжения в системе имеет место и прямое кулоновское отталкивание, т.е. суммарный матричный элемент взаимодействия электронов с импульсом  $k$  и  $k'$  между собой имеет вид:

$$V_{kk'}^{eff} = V_{kk'} + V_{kk'}^C, \quad (5.2)$$

где  $V$  – электрон-фононное (БКШ) притяжение, а  $V^C$  – кулоновское отталкивание. Возьмем для упрощения приближение, в котором кулоновское взаимодействие представим так же, как и в теории БКШ, т.е. константой в интервале  $E_F \pm \hbar\omega_p$ , где  $\omega_p$  – плазменная частота, и нулем вне этого интервала. Тогда имеем:

$$V_{kk'} = \begin{cases} -V, & |\xi_k, \xi_{k'}| \leq \hbar\omega_D; \\ 0, & \text{otherwise} \end{cases}; \quad V_{kk'}^C = \begin{cases} V^C, & |\xi_k, \xi_{k'}| \leq \hbar\omega_p; \\ 0, & \text{otherwise.} \end{cases} \quad (5.3)$$

Здесь  $\xi_k = \hbar^2 k^2 / 2m - E_F$  – энергия электрона, отсчитанная от уровня Ферми. Подставив эти соотношения в основное уравнение БКШ, можно решить его и найти (подробности см. в задачах в конце параграфа) следующее:

$$T_c = 1.14\hbar\omega_D \exp(-1/\lambda_{eff}); \quad (5.4)$$

$$\lambda_{eff} = \lambda_f - \mu^*; \quad \mu^* = \mu / \{1 + \mu \ln(\omega_p / \omega_D)\}; \quad (5.5)$$

$$\lambda_f = N(0)V, \quad \mu = N(0)V^C.$$

Как видно из этих выражений,  $T_c$  определяется не константой кулоновского отталкивания  $\mu$ , а существенно меньшей величиной, равной кулоновскому псевдопотенциалу  $\mu^*$ , возникающему за счет

перерасеяния электронов на больших энергиях вплоть до плазменной.

Первый наивный подход к повышению критической температуры состоял в подыскании в роли переносчиков взаимодействия возбуждений с более высокими по сравнению с фононами энергиями для увеличения предэкспоненты  $\omega_D$  в формуле (5.4) (например, экситонов и др.). Однако Андерсон утверждает, что это невозможно. Аргументирует он следующим: на самом деле, эффективное взаимодействие электронов (5.3) можно выразить через диэлектрическую проницаемость среды следующим образом:

$$V^{eff}(\vec{q}, \omega) = 4\pi e^2 / q^2 \varepsilon(\vec{q}, \omega), \quad (5.6)$$

$$\vec{q} = \vec{k} - \vec{k}', \quad \omega = \xi_k - \xi_{k'},$$

где  $\varepsilon(\mathbf{q}, \omega)$  – продольная диэлектрическая проницаемость системы, учитывающая вклад в экранировку как электронной, так и фононной подсистемы. В частности, можно показать, что  $V^{eff}$  имеет вид (подробный вывод в приближении Томаса–Ферми для электронов и в плазменном для фононов дан в задачах):

$$V_{kk'}^{eff} = V_q^{eff} = \frac{4\pi e^2}{q^2 + k_D^2} \left[ 1 + \frac{\omega_q^2}{\omega^2 - \omega_q^2} \right]. \quad (5.7)$$

Здесь  $\omega_q = \omega_{ip} q / \sqrt{q^2 + k_D^2} \approx \omega_{ip} q / k_D \approx \omega_D$  – характерная фононная частота;  $\omega_{ip}$  – плазменная фононная частота. Первое слагаемое в  $V_q$  – экранированное кулоновское отталкивание; второе – электрон-фононное, отвечающее притяжению при  $|\omega| = |\xi_k - \xi_{k'}| < \omega_q \sim \omega_D$ .

Андерсон утверждает, что в стабильных системах статическая диэлектрическая проницаемость  $\varepsilon(\mathbf{q}, 0)$  должна удовлетворять неравенству  $\varepsilon(\mathbf{q}, 0) > 0$ , откуда с учетом (5.4)–(5.6) немедленно следует  $\mu > \lambda$ , т.е. необходимо, чтобы константа связи электронов с фононами была меньше, чем константа кулоновского отталкивания. В этом случае увеличение предэкспоненты  $\omega_D$  будет приводить к воз-

## СОВРЕМЕННЫЕ ПРОБЛЕМЫ ФИЗИКИ ТВЕРДОГО ТЕЛА

растанию  $\mu^*$ , и к уменьшению  $T_c$ . Для наиболее оптимального случая  $\mu=\lambda$  можно легко определить, продифференцировав (5.4) по  $\omega_D$ :

$$T_{c,\max} \cong \omega_p \exp[-1-2/\lambda], \quad \omega_{Dopt} = \omega_p \exp[-1/\lambda].$$

Андерсон провел такие оценки с дополнительным учетом эффектов сильной связи и получил еще более строгую оценку, в наших обозначениях имеющую вид:

$$T_{c,\max} = \omega_p \exp[-4-3/\lambda]; \quad \omega_{Dopt} = \omega_p \exp[-2-1/\lambda]. \quad (5.8)$$

Для обычных сверхпроводников  $\hbar\omega_p \sim E_F \sim 10$  эВ,  $\omega_{Dopt} \sim \omega_D \sim 0.1$  эВ, и мы находим  $T_{c,\max} \sim 10$  К. Для ВТСП энергия Ферми еще меньше, и критическая температура  $\sim 1$  К.

Таким образом, Андерсон утверждает, что для систем со статическим отталкивательным взаимодействием ( $\mu > \lambda$ ) больших критических температур ожидать нельзя. Если же  $\varepsilon(\mathbf{q}, 0) < 0$ , т.е.  $\mu < \lambda$ , то система неустойчива относительно возбуждения волны зарядовой плотности (ВЗП), т.е. типичного диэлектрического состояния.

Гинзбург и Максимов против этого приводят следующий аргумент: совершенно не обязательно, чтобы для стабильности системы выполнялось соотношение  $\varepsilon(\mathbf{q}, 0) > 0$ , они показывают, что для устойчивости необходимо, чтобы статическая восприимчивость  $\chi(\mathbf{q}, 0) < 0$ , т.е.  $\chi(\mathbf{q}, 0) = (q^2/4\pi)(1/\varepsilon(\mathbf{q}, 0) - 1) < 0$ , откуда следуют два неравенства:  $\varepsilon(\mathbf{q}, 0) > 1$ ,  $\varepsilon(\mathbf{q}, 0) < 0$ . Авторы приводят примеры стабильных проводящих систем с отрицательной продольной статической диэлектрической проницаемостью, например, простые металлы, для которых справедливо приближенное выражение (5.7), из которого можно выписать:

$$\varepsilon(\mathbf{q}, \omega) = [1 + \frac{k_D^2}{q^2}][1 - \frac{\omega_q^2}{\omega^2}]. \quad (5.9)$$

Действительно, как раз в интересующем нас интервале частот  $|\omega| = |\xi_k - \xi_{k'}| < \omega_q \sim \omega_D$  диэлектрическая проницаемость  $\varepsilon(\mathbf{q}, \omega) < 0$ . Таким образом, это снимает ограничение на предельные критические температуры в электрон-фононной схеме, так как при

$\mu < \lambda$  мы можем, подбирая параметры  $\omega_D$ ,  $\lambda$ ,  $\mu$ , получить из соотношения (5.4)  $T_c \sim 100$  К.

Далее авторы этого подхода показывают, как можно объяснить, например, линейный ход температурной зависимости электросопротивления  $\rho$  в ВТСП (см. рис. 2.1а). Так, взяв за основу спектральную плотность фононных состояний для ВТСП, полученную экспериментально из туннельных измерений, им удалось рассчитать обратное время рассеяния  $\tau^{-1}$  и показать его линейный температурный ход в большом интервале температур ( $\tau^{-1} \sim \rho$ ). Далее, оценки критической температуры со средней (полученной из расчета) дебаевской температурой  $\theta \cong 500 - 600$  К приводят к  $T_c \sim 100$  К. Объясняют они также важный экспериментальный факт, описанный нами в этом параграфе в связи с анизотропией энергетической щели: лондоновская длина необычно зависит от температуры:  $\lambda^{-2} = 2\pi e^2 n_s / m \sim T$  при  $0 < T < 50$  К. В этом подходе в пределе сильной электрон-фононной связи показывается, что конечная температура приводит к “замыванию” щели, и даже появлению бесщелевого состояния, что и приводит к линейной зависимости от числа сверхпроводящих электронов  $n_s$ .

Рассмотрим еще одну модификацию электрон-фононной схемы, которую можно отнести по типу к предыдущей модели, но более формального характера [70]. Полагается справедливым основное соотношение БКШ:

$$1 = V \sum_{|\xi_k| < \hbar\omega_D} \text{th}[(\sqrt{\xi_k^2 + \Delta^2}) / 2T] / [2\sqrt{\xi_k^2 + \Delta^2}], \quad (5.10)$$

однако оно анализируется в предположении, что  $T_c \sim \hbar\omega_D$  (напомним, что одно из предположений БКШ  $T_c \ll \hbar\omega_D$ , справедливое для низкотемпературных сверхпроводников, но не выполняющееся для ВТСП, так как в этом случае  $T_c \sim 100$  К,  $\hbar\omega_D \sim 300$  К). Таким образом, не предполагается заранее слабая связь ( $N(0)V \ll 1$ ). Перепишем (5.10) при  $T = T_c$ :

$$1 / \lambda_f = \int_0^{\hbar\omega_D / 2T_c} [\text{th}x / x] dx. \quad (5.11)$$

## СОВРЕМЕННЫЕ ПРОБЛЕМЫ ФИЗИКИ ТВЕРДОГО ТЕЛА

Продифференцируем (5.11) по  $\omega_D/T_c$ , и получим:

$$\frac{\partial(1/\lambda_f)}{\partial(\omega_D/T_c)} = \frac{T_c}{\omega_D} \operatorname{th}[\hbar\omega_D/2T_c]. \quad (5.12)$$

Перепишем снова уравнение БКШ для нулевой температуры:

$$1/\lambda_f = \int_0^{\hbar\omega_D} \frac{1}{\sqrt{\xi^2 + \Delta_0^2}} d\xi,$$

где  $\Delta_0$  – значение энергетической щели при  $T=0$ . Решив его точно, получаем:  $\Delta_0 = \hbar\omega_D/\operatorname{sh}[1/\lambda_f]$ , либо  $1/\lambda_f = \operatorname{arcsin}[\hbar\omega_D/\Delta_0]$ . Дифференцируя последнее соотношение (при  $\omega_D=\text{const}$ ), имеем:

$$\frac{\partial(1/\lambda_f)}{\partial(\omega_D/T_c)} = -\frac{1}{\Delta_0} \operatorname{th}[1/\lambda_f] \frac{\partial\Delta_0}{\partial(\omega_D/T_c)}. \quad (5.13)$$

Сравнивая дифференциальные соотношения (5.12) и (5.13), находим окончательно:

$$\frac{\partial\Delta_0}{\partial T_c} = \frac{\Delta_0}{T_c} \frac{\operatorname{th}[\hbar\omega_D/2T_c]}{\operatorname{th}[1/\lambda_f]}. \quad (5.14)$$

Таким образом, имеет место дифференциальное соотношение между энергетической щелью и критической температурой как обобщение известного соотношения БКШ ( $2\Delta_0/T_c=3.52$  в приближении БКШ). Сразу же авторы модели замечают, что это соотношение не обязано быть постоянным в свете результата (5.14), так как разные ВТСП имеют разные константы связи и соотношения  $\hbar\omega_D/T_c$ . Этим может объясняться разброс значений  $2\Delta_0/T_c$ , полученный из туннельных экспериментов (см. раздел 1). Далее, анализируя уравнение (5.11), в предположении, что  $\hbar\omega_D/T_c \sim 1$ , для оценки заменяем гиперболический тангенс на его аргумент, и находим:

$$T_c = \frac{1}{2} \hbar\omega_D \lambda_f. \quad (5.15)$$

Более точный анализ подтверждает это соотношение. Более того, линейную связь критической температуры с константой электрон-фононного взаимодействия типа (5.15) авторы получают и из анализа уравнений Элиашберга для случая сильной связи ( $\lambda_f > 1$ ). Таким

образом,  $T_c$  имеет порядок дебаевской температуры, что с учетом значений константы  $\lambda_f$  неплохо согласуется с критическими температурами ВТСП.

Этот подход был применен далее к преобразованию уравнений Гинзбурга–Ландау для ВТСП при  $T_c \sim \hbar\omega_D$ . Авторы получили в результате большие значения скачка теплоемкости при  $T_c$ , малую длину когерентности и высокое второе критическое поле, которые соответствовали эксперименту.

Переходим к следующей электрон-фононной модели. Назовем ее ангармоническим приближением [71] или структурной неустойчивостью. Основана эта модель на следующих фактах. Известно, что в лантановых ВТСП  $\text{La}_{2-x}\text{Me}_x\text{CuO}_4$  (4-1-2) сильно ангармоническими свойствами обладают атомы кислорода, лежащие в La (Me)-плоскостях (см. рис. 3.1 – это атомы кислорода центрального октаэдра). В купратах  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$  (1-2-3) подобные свойства проявляют атомы кислорода, находящиеся в цепочках Cu-O-Cu в базовых плоскостях (см. рис. 3.2). По-видимому, для этих атомов существуют два пространственно близких положения. Для соединений висмутовых (таллиевых) ВТСП (см. рис. 3.3) колебания атомов, лежащих в плоскостях Bi-O, Tl-O, могут быть описаны как движение в двухъямном потенциале (рис. 5.1).

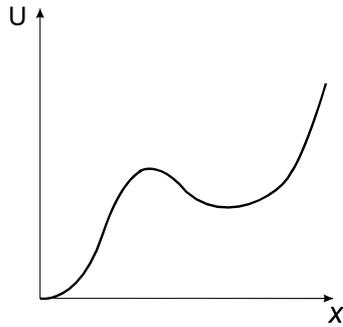


Рис. 5.1.  
Двухъямный потенциал атома кислорода в ВТСП в ангармонической модели ( $x$  – координата)

Далее, в стандартной теории сверхпроводимости мы пока использовали простое выражение для электрон-фононной константы  $\lambda_f = N(0)V$ , где  $N(0)$  – плотность электронных состояний на уровне Ферми,  $V$  – модельный потенциал БКШ. Однако последнюю ве-

## СОВРЕМЕННЫЕ ПРОБЛЕМЫ ФИЗИКИ ТВЕРДОГО ТЕЛА

личину можно выразить более конкретно, так что константу электрон-фононного взаимодействия можно представить в факторизованном виде [72]:

$$\lambda_f = N(0) \langle I^2 \rangle / (M \langle \omega^2 \rangle), \quad (5.16)$$

где  $\langle I^2 \rangle$  – средний квадрат матричного элемента электрон-фононного взаимодействия (отвечающий за второй порядок теории возмущений (см. рис. 1.7));  $M$  – масса иона;  $\langle \omega^2 \rangle$  – средний квадрат фононной частоты. Средняя фононная частота не является независимой величиной, и в свою очередь зависит от матричного элемента  $I$  и константы  $\lambda_f$  следующим образом:

$$\langle \omega^2 \rangle \approx A - B(\lambda_f^2 / \langle I^2 \rangle). \quad (5.17)$$

Здесь константа  $A$  отвечает за прямое кулоновское и ковалентное межйонное взаимодействие, а второе слагаемое – косвенное взаимодействие через электроны проводимости (все тот же второй порядок – виртуальный обмен – см. рис. 1.7). Как мы уже отмечали, критическая температура является монотонной функцией  $\langle \omega \rangle$  и электрон-фононной константы  $\lambda_f$ , так что при слабой связи  $T_c \sim \langle \omega \rangle \exp(-1/\lambda_f)$ , а при сильной  $T_c \sim \langle \omega \rangle \lambda_f$ . Увеличивая  $\langle \omega \rangle$  и  $\lambda_f$ , можно увеличить и  $T_c$ . Можно также увеличивать и плотность состояний. Яркий пример достаточно “высоких”  $T_c$  – соединения А-15, в которых за счет пика в плотности состояний на уровне Ферми удалось достичь на то время рекордных температур (23.2 К). Слишком больших  $T_c$  достичь на этом пути нельзя, так как с дальнейшим возрастанием  $N(0)$  и  $\lambda_f$  начнет резко падать  $\langle \omega^2 \rangle$ , согласно формуле (5.17), что может привести к неустойчивости кристалла. Однако Плакида с сотрудниками [71] предложили обратить внимание на матричный элемент  $I$  и среднюю частоту  $\langle \omega^2 \rangle$  как отдельные параметры, повышение которых приводит к увеличению  $\lambda_f$  и  $T_c$ . Упомянутый выше ангармонизм фононных мод в ВТСП, связанный со структурной неустойчивостью кислорода, приводит как к “смягчению” фононного спектра (т.е. уменьшению характерных частот, как наблюдают в лантановых ВТСП), так и увеличению среднеквадратичных отклонений атомов от положения равновесия  $\langle x^2 \rangle$ . Если первое уменьшает  $\langle \omega^2 \rangle$ , то второе повышает  $\langle I^2 \rangle$  (так как

$\langle I^2 \rangle \sim \langle x^2 \rangle$ ). Таким образом, за счет ангармонизма можно качественно объяснить как высокие критические температуры в ВТСП, так и аномалии в наблюдаемом изотопическом эффекте и в характере фононного спектра, а также зависимость критической температуры от концентрации носителей.

Другие электрон-фононные модели в большей степени опираются на квазидвумерность сверхпроводимости в ВТСП и возникающие при этом особенности плотности состояний на уровне Ферми. Поэтому напомним особенности двумерного состояния электронного газа на примере *приближения сильной связи*.

Электрон в твердом теле ведет себя как квазичастица: имеет определенный квазиимпульс (не являющийся собственным числом оператора импульса), закон дисперсии, отличный от закона дисперсии свободной частицы ( $\varepsilon_q \neq \hbar^2 q^2 / 2m$ ). Рассмотрим идеальный (в отсутствие дефектов и примесей) кристалл в приближении сильной связи. Пусть сначала атомы решетки находятся на большом расстоянии друг от друга. Электроны полностью локализованы каждый на своем узле. Затем начинаем сближать узлы, и на расстоянии порядка боровского радиуса электроны начинают чувствовать соседние атомы и слабо туннелируют от одного атома ( $i$ ) к другому ( $j$ ) (обычно это ближайший сосед) с вероятностью  $J(|r_i - r_j|) = J_{ij}$  (равной интегралам перекрытия волновых функций), однако волновая функция таких слабо делокализованных частиц имеет все еще хорошо выраженный максимум на координатах узлов. Тогда хорошим квантовым числом в приближении сильной связи электрона с узлом является номер узла  $l$ . Если ввести узельные операторы рождения  $a_{l\sigma}^+$  и уничтожения  $a_{l\sigma}$  электрона (на узле  $l$  со спином  $\sigma$ ) (с фермиевской статистикой  $a_{l\sigma}^+ a_{l\sigma}^+ + a_{l\sigma}^+ a_{l\sigma} = \delta_{ll\sigma\sigma'}$ ), то гамильтониан системы через них запишется следующим образом:

$$\bar{H} = \sum_{i\sigma} \varepsilon_0 a_{i\sigma}^+ a_{i\sigma} + \sum_{i \neq j, \sigma} J_{ij} a_{i\sigma}^+ a_{j\sigma} . \quad (5.18)$$

Первый член в (5.18) (потенциальный) описывает “затрапочную” (нулевую) энергию электронов, локализованных на узлах с узельной энергией  $\varepsilon_0$ . Второй член гамильтониана (кинетическая энер-

## СОВРЕМЕННЫЕ ПРОБЛЕМЫ ФИЗИКИ ТВЕРДОГО ТЕЛА

гия) описывает перескоки на соседние узлы с амплитудой  $J_{ij}$ . Найдем спектр электронов в приближении сильной связи для двумерной квадратной решетки в приближении, что вероятность перескока электрона отлична от нуля только для ближайших соседей. Перейдем к фурье-представлению:

$$a_{i\sigma} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_p a_{p\sigma} \exp(i\vec{p}\vec{R}_i), \quad a_{i\sigma}^+ = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_p a_{p\sigma}^+ \exp(-i\vec{p}\vec{R}_i). \quad (5.19)$$

Подставив (5.19) в (5.18), после некоторых преобразований получим гамильтониан в диагональном виде:

$$\bar{H} = \sum_{p\sigma} \varepsilon_p a_{p\sigma}^+ a_{p\sigma}; \quad \varepsilon_p = \varepsilon_0 + J(p); \quad J(p) = \sum_{R_i} J(\vec{R}_i) \exp(-i\vec{p}\vec{R}_i). \quad (5.20)$$

Исследуем закон дисперсии электрона  $\varepsilon_p$  с учетом взаимодействия только ближайших соседей и определим амплитуду перескока через  $-J$  (знак перескока выбираем из удобства отсчета низа зоны проводимости от центра зоны Бриллюэна, это мы всегда имеем право выбирать) в двумерном кристалле. Тогда имеем:

$$\varepsilon_q = \varepsilon_0 - 2J(\cos q_x a + \cos q_y a). \quad (5.21)$$

Заметим, что эти законы дисперсии описывают полосу энергии, равную  $2ZJ$ , ( $Z$  – число ближайших соседей,  $Z=2$  для одномерия), так называемую зону проводимости. Как видим, ее ширина пропорциональна вероятности перескока. При увеличении концентрации электронов зона может последовательно заполняться в соответствии с принципом Паули (рис. 5.2а). Несложно найти эффективную массу электрона. В пределе малого импульса (вблизи дна зоны) закон дисперсии квадратичен:  $\varepsilon_p - \varepsilon_0 = -4J + Ja^2 p^2$ , поэтому, исходя из определения эффективной массы  $1/m^* = \partial^2 \varepsilon / \partial p^2$ , получаем  $m^* = \frac{\hbar^2}{2Ja^2}$ . Эффективная масса, вообще говоря, не равна массе свободного электрона  $m$ . Если  $J \sim 0.1 - 1 \text{ эВ}$ ,  $a \sim 3 \cdot 10^{-8} \text{ см}$ , то получаем  $m^* = 1-10m$ , т.е. квазичастица – достаточно тяжелая и локализованная.

Построим поверхность Ферми для двумерной квадратной решетки при различном заполнении зоны. Подробности расчета см. в задаче в конце параграфа, а графически ответ мы изобразим на

рис. 5.2б. Видно, что около дна зоны поверхность Ферми сферическая, как в случае свободного электронного газа. То же самое мы наблюдаем вблизи потолка зоны для дырочных носителей, только центры окружностей – у углов зоны Бриллюэна ( $\pm\pi/a, \pm\pi/a$ ).

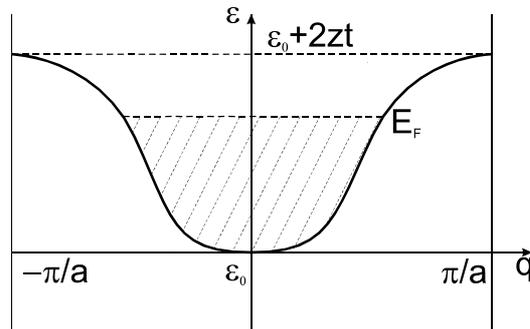


Рис. 5.2а.  
Закон дисперсии в приближении сильной связи

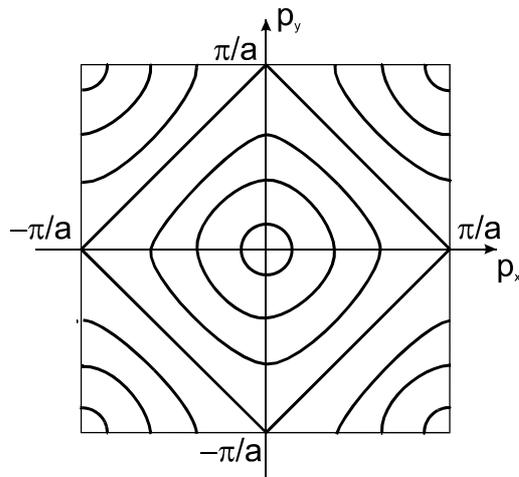


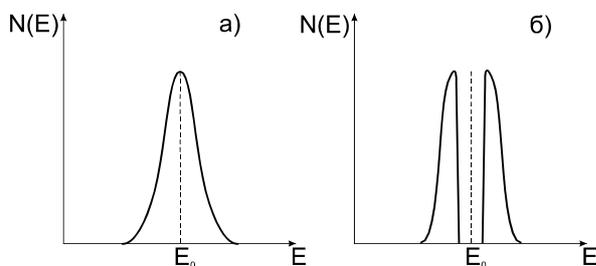
Рис. 5.2б.  
Картина изоэнергетических поверхностей (поверхностей Ферми) в двумерной зоне Бриллюэна

Особый случай – ровно половинное заполнение зоны:  $E_F = \varepsilon_0$ . Тогда поверхность Ферми формирует соотношение:  $\cos q_x a + \cos q_y a = 0$ ;  $q_x = \pm\pi/a \pm q_y$  – четыре отрезка прямых, образующих квадрат под  $45^\circ$ . Такой специфический вид поверхности Ферми называется *нестинг* – наличие конгруэнтных плоских участ-

## СОВРЕМЕННЫЕ ПРОБЛЕМЫ ФИЗИКИ ТВЕРДОГО ТЕЛА

ков поверхности Ферми, совпадающих при сдвиге на *вектор нестинга*  $\mathbf{Q}=\pi/a$  (1,1), равный половине вектора обратной решетки. Оказывается, можно точно показать, что в этом случае плотность состояний испытывает логарифмическую расходимость ровно при половинном заполнении зоны (так называемую особенность Ван-Хова).

Следующий теоретический подход можно назвать “диэлектризация спектра за счет кулоновских корреляций” [73]. Он основан как раз на особенностях поверхности Ферми для двумерной решетки и явлении нестинга. Известно также, что все сверхпроводящее поведение ВТСП обычно реализуется вблизи половинного заполнения зоны (в смысле только что вышеописанной картины сильной связи) плоскости  $\text{CuO}_2$  (правда носители – дырки, что несущественно), так что закладывается условие, что исходная плотность состояний вблизи нестинга достаточно высока из-за логарифмических особенностей. Если включить сильное кулоновское взаимодействие, то появится энергетическая щель в спектре, что будет символизировать фазовый переход из металла в диэлектрик (рис. 5.3).



*Рис. 5.3.* Качественная иллюстрация фазового перехода «металл–диэлектрик»: *a* – исходная плотность состояний с логарифмической особенностью; *б* – «одномерные» особенности вследствие появления кулоновской щели

Самое интересное, что плотность состояний около щели будет иметь уже не логарифмические особенности, а корневые расходимости типа  $\sim 1/\sqrt{E-E_0}$ , где  $E_0$  – граница щели. Это типичные “одномерные” особенности плотности состояний. Ведь известно, что в зависимости от мерности пространства плотность состояний

электронного газа качественно имеет следующую энергетическую зависимость: для одномерия  $N(E) \sim 1/\sqrt{E}$ , в двумерном случае  $N(E) = \text{const}$ , в трехмерии  $N(E) \sim \sqrt{E}$ . В общем случае можно записать  $N(E) \sim E^{(d-2)/d}$ , где  $d$  – мерность пространства.

Если решить задачу Купера в электрон-фононной схеме для одномерного случая, то можно получить выражение для энергии связи и критической температуры, похожее на выражение для сильной связи:  $T_c^\alpha$ ,  $\alpha > 1$ .

Учитывая, что константа связи пропорциональна плотности состояний на уровне Ферми, а уровень Ферми находится как раз вблизи получившейся “одномерной” особенности, можно получить большие критические температуры. Автор подхода также рассматривает возможность не только электрон-фононного механизма притяжения, но учитывает также кулоновское отталкивание в модели Хаббарда (которую мы рассмотрим позднее) и вырождение волновой функции при нестинге из-за возможности сдвига на вектор нестинга  $Q = \pi/a(1,1)$ . В этом случае, при малой константе кулоновского отталкивания  $U$  по сравнению с интегралом перескока  $J$  ( $U/J \ll 1$ ) удастся построить волновую функцию основного состояния по типу волновой функции БКШ:  $\Psi = u_k \Psi_{k\sigma} + v_k \Psi_{k+Q, -\sigma}$ , для амплитуд  $u$  и  $v$  сформулировать уравнение самосогласования, и получить энергетическую щель:  $\Delta \sim \sum_k u_k v_k \sim J \exp[-2\pi(J/U)^{1/2}]$ , по оценке  $\sim 100$  К.

В случае большого кулоновского взаимодействия  $U/J \gg 1$  можно показать, что возможна импульсная зависимость щели по типу  $d$ -спаривания:

$$\Delta = \Delta_0 (\cos[p_x a] - \cos[p_y b]).$$

В итоге эта модель объясняет: линейную температурную зависимость  $\rho(T)$  при  $T > T_c$ ; наблюдаемую иногда аномальную кривизну температурной зависимости  $H_{c2}$  ( $d^2 H_{c2}/dT^2 > 0$ ); особенности в затухании ультразвука; отсутствие изотоп-эффекта; анизотропию щели и др.

Все описанные выше подходы игнорируют одно важное обстоятельство: характерная длина когерентности в ВТСП (а значит

## СОВРЕМЕННЫЕ ПРОБЛЕМЫ ФИЗИКИ ТВЕРДОГО ТЕЛА

и размер куперовской пары) чрезвычайно мала и составляет несколько периодов решетки. Это означает, что пары не “размазаны” в реальном пространстве, как в теории БКШ–Элиашберга, а являются пространственно-локализованными частицами, причем с бозе-статистикой. Этот факт вдохновил теоретиков на новый подход: рассматривать движение спаренных носителей в ВТСП как взаимодействующий бозе-газ. В связи с этим следует упомянуть работы [74], появившиеся даже раньше теории БКШ, в которых еще для низкотемпературных сверхпроводников развивался подход с моделью бозе-газа с использованием в первом приближении формул для идеального бозе-газа (этот подход справедлив, если пары малы, или, точнее, размер пары должен быть меньше или порядка среднего расстояния между частицами  $n^{-1/3}$ ). Эта модель была также феноменологической, так как постулировалось некое спаривание электронов без определения самого механизма спаривания. Ее называют моделью Шафроса или моделью с локальными парами. Бозоны в этой модели испытывают известный фазовый переход в конденсированное состояние, и таким образом сверхпроводимость отождествляется со сверхтекучестью бозе-газа. При этом в качестве  $T_c$  используется известная формула для температуры бозе-эйнштейновской конденсации идеального газа:

$$T_c = \frac{3.31 \hbar^2 n^{2/3}}{m^*}. \quad (5.22)$$

Здесь  $m^*$  – масса пары. Основное отличие модели Шафроса от БКШ, кроме локальности пар – пары существуют и при  $T > T_c$ .

В случае ВТСП своеобразную модификацию идеи Шафроса предложили Александров и др. [75], конкретизировав природу локальных пар-бозонов. Основываясь на предположении, что в ВТСП существует сильная электрон-фононная связь, за счет которой возможно поляронное сужение зоны, утяжеление электрона и превращение его в полярон – электрон, одетый “шубой” виртуальных фононов (такой подход Александровым и Елесиным был в свое время с успехом применен для объяснения свойств сверхпроводников А-15 [37]), было положено, что полученные поляроны – достаточно малые частицы, так называемые поляроны малого радиуса. Они, в

свою очередь, из-за постоянной мгновенной перезарядки конгломерата электрон + сопутствующее ему фононное “облако”, могут притягиваться, и образовывать бозонную пару – биполярон. Далее была рассмотрена термодинамика и фазовые переходы в получившемся газе биполяронов с учетом их взаимодействия (отталкивания). Критическая температура также оценивалась по формуле для бозе-конденсации.

Если подставить типичную концентрацию носителей заряда в ВТСП  $n \sim 10^{21} \text{ см}^{-3}$ , характерную эффективную массу биполярона  $m^* \sim 10-20m$ , то получим  $T_c \sim 100 \text{ К}$ . Далее из модели объясняются аномальная температурная зависимость верхнего критического магнитного поля ( $d^2 H_{c2}/dT^2 > 0$ ), наблюдаемые (особенно в последнее время) флуктуационные эффекты при  $T > T_c$  (псевдощель и др.), существование биполяронов в этом диапазоне температур, линейная зависимость  $\rho$  от  $T$  и некоторые другие моменты. Существует обобщение этой точки зрения на слоистость структуры ВТСП, приводящее к зависимости  $T_c \sim n/m^*$ , экспериментально наблюдаемой. К серьезной проблеме этой модели относится обоснование достаточно большой электрон-фононной связи в ВТСП и возможности образования биполяронов.

И в заключение нашего очень неполного обзора электрон-фононных моделей механизма спаривания в ВТСП напомним одну изящную модель (авторы Шафрос и Блатт), которая модифицирует теорию БКШ на двумерный случай и учитывает, что энергетическая щель и энергия Ферми могут быть одного порядка величины (например, в ВТСП). Эту модель также часто упоминают в обзорах по механизмам ВТСП.

Рассмотрим основное уравнение БКШ в двумерном случае при нулевой температуре:

$$1/\lambda_f = \int \frac{1}{\sqrt{\xi^2 + \Delta^2}} d\xi .$$

При этом область интегрирования (область в импульсном пространстве, где предполагается притяжение) определяется так:  $-\mu < \xi < \omega - \mu$ , где  $\xi = \hbar^2 k^2 / 2m - E_F$  – энергия электрона, отсчитанная

## СОВРЕМЕННЫЕ ПРОБЛЕМЫ ФИЗИКИ ТВЕРДОГО ТЕЛА

от уровня Ферми,  $\omega$  – характерная частота обрезания (не обязательно фононная), а  $\mu$  – химический потенциал, определяемый из нормировки на концентрацию:

$$n = 2 \sum_{|p| < p_F} 1 = p_F^2 / 2\pi \quad (5.23)$$

(в двумерном случае). Будем полагать, что частота обрезания много больше химического потенциала и энергетической щели. Несложно показать, что для электронного газа в двумерном случае плотность состояний постоянна:  $N(0) = m/\pi \hbar^2$  (и равна  $n/E_F$ , согласно (5.23)). С другой стороны, концентрация электронов, согласно результатам БКШ (см. задачу 1.10), равна:

$$n = 2 \sum_p v_p^2 = \sum_p \left(1 - \frac{\xi}{\sqrt{\xi^2 + \Delta^2}}\right) = N(0) \int_{-\mu}^{\infty} d\xi \left[1 - \frac{\xi}{\sqrt{\xi^2 + \Delta^2}}\right].$$

Учитывая,  $N(0) = n/E_F$ , окончательно выписываем два уравнения:

$$1 = \lambda_f \int_{-\mu}^{\omega - \mu} \frac{1}{\sqrt{\xi^2 + \Delta^2}} d\xi; \quad E_F = \int_{-\mu}^{\infty} d\xi \left[1 - \frac{\xi}{\sqrt{\xi^2 + \Delta^2}}\right]. \quad (5.24)$$

Интегрируя их, получаем решение в виде:

$$E_a = -\mu + \sqrt{\mu^2 + \Delta^2}; \quad E_F = \mu + \sqrt{\mu^2 + \Delta^2}; \quad E_a = 2\omega e^{-1/\lambda_f}.$$

Здесь величину  $E_a$  будем называть энергией связи. Отсюда можно сразу получить химический потенциал  $\mu = (E_F - E_a)/2$ .

Окончательно можно найти энергетическую щель и разницу энергий нормального и сверхпроводящего состояний:

$$\Delta = \sqrt{E_F E_a}, \quad E_S - E_N = -N(0)\Delta^2/2 = -n |E_a|/2.$$

Из последнего соотношения  $\Delta \sim T_c \sim \sqrt{n}$ .

Самый замечательный результат – расчет корреляционной длины. Пусть  $\mu < 0$ , т.е.  $E_F < E_a$ . Отсюда имеем:

$$\xi_0 = \hbar v_F / \Delta = 2\hbar \sqrt{E_F / E_a} p_F^{-1} \sim \hbar / p_F \Rightarrow \xi_0 \sim 1/k_F \sim 10-50 \text{ \AA},$$

т.е. корреляционная длина такая же, как и в ВТСП (при учете концентрации  $n \sim 10^{21} \text{ см}^{-3}$ ).

### Задачи

## Часть 2. ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНАЯ СВЕРХПРОВОДИМОСТЬ

**Задача 5.1.** Найти энергию связи куперовской пары, учитывая наряду с электрон-фононным притяжением экранированное кулоновское отталкивание электронов.

Решение: выпишем уравнение для фурье-компоненты волновой функции пары в этом случае:

$$2\xi_k g(k) + \sum_{k'} [V_{kk'} + V_{kk'}^C] g(k') = E g(k);$$

$$V_{kk'} = \begin{cases} -V, & 0 \leq \xi_k, \xi_{k'} \leq \hbar\omega_D; \\ 0, & \text{otherwise.} \end{cases}; \quad V_{kk'}^C = \begin{cases} V^C, & 0 \leq \xi_k, \xi_{k'} \leq \hbar\omega_p; \\ 0, & \text{otherwise.} \end{cases}$$

Здесь  $\omega_p$  – плазменная частота. Введем следующие обозначения:

$$\Sigma_1 = \sum_k' 1/[2\xi_k + |E|]; \quad \Sigma_2 = \sum_k'' 1/[2\xi_k + |E|];$$

$$C_1 = \sum_k' g(k); \quad C_2 = \sum_k'' g(k).$$

Здесь  $\Sigma'$ ,  $\Sigma''$  – суммирование по области электрон-фононного взаимодействия и по области кулоновского отталкивания соответственно.

Интегрируя исходное уравнение по первой и по второй областям, получает уравнения на  $C_1$ ,  $C_2$ :  $C_1 = VC_1 \Sigma_1 - V^C C_2 \Sigma_2$ ;  $C_2 = VC_1 \Sigma_1 - V^C C_2 \Sigma_2$ . Выбирая нетривиальное решение и полагая дебаевскую и плазменную энергии много больше искомой энергии связи, получаем:

$$|E| = 2\hbar\omega_D \exp(-2/\lambda_{eff});$$

$$\lambda_{eff} = N(0)[V - V^C / \{1 + (V^C N(0)/2) \ln(\omega_p / \omega_D)\}].$$

**Задача 5.2.** Рассчитать параметр порядка и критическую температуру сверхпроводника с учетом кулоновского экранированного отталкивания.

Указание: следует поступать так же, как и при расчете энергии пары в предыдущей задаче, и искать решение в виде кусочной функции:

$$\Delta_k = \begin{cases} \Delta_1, & |\xi_k| \leq \hbar\omega_D; \\ \Delta_2, & \hbar\omega_D \leq |\xi_k| \leq \hbar\omega_p. \end{cases}$$

Выпишем основное уравнение БКШ в следующем виде:

## СОВРЕМЕННЫЕ ПРОБЛЕМЫ ФИЗИКИ ТВЕРДОГО ТЕЛА

$$\Delta_k = -\sum_{k'} \Delta_{k'} (V_{kk'} + V_{kk'}^C) \frac{\text{th} \left[ \frac{\sqrt{\xi_{k'}^2 + \Delta_{k'}^2}}{2T} \right]}{2\sqrt{\xi_{k'}^2 + \Delta_{k'}^2}}.$$

После интегрирования по соответствующим областям получается система уравнений, приравнивание нулю определителя которой дает ответ. Так, при нулевой температуре для  $\Delta_1$  находим:

$$\begin{aligned} \Delta_1 &= 2\hbar\omega_D \exp(-1/\lambda_{eff}); \\ \lambda_{eff} &= N(0)[V - V^C / \{1 + V^C N(0) \ln(\omega_P / \omega_D)\}]. \end{aligned}$$

Полезно рассчитать также  $\Delta_2$ , показать энергетическую невыгодность этого решения по сравнению с тривиальным.

Для критической температуры имеем:

$$T_c = 1.14\hbar\omega_D \exp(-1/\lambda_{eff}).$$

**Задача 5.3.** Рассчитать статическую диэлектрическую проницаемость электронного газа.

Решение. Спектр электронов в приближении Томаса–Ферми во внешнем потенциале  $\phi(\vec{r})$  имеет вид:

$$\varepsilon(k, \vec{r}) = \hbar^2 k^2 / 2m - e\phi(\vec{r}). \quad (5.3.1)$$

Соотношение (5.3.1) справедливо, если поле, в котором находится электрон, статическое, и оно медленно меняется в пространстве по сравнению с характерным масштабом корреляции электронного газа  $\sim 1/k_F$ . Для нахождения диэлектрической проницаемости необходимо связать индуцированную и полную плотности заряда. Находим изменение плотности заряда, индуцированное внешним полем:

$$\begin{aligned} \rho_{ind} &= n(e\phi) - n(0) = \\ &= \sum_{k\sigma} \left\{ \frac{1}{1 + \exp[\beta(\varepsilon_k - e\phi - \mu)]} - \frac{1}{1 + \exp[\beta(\varepsilon_k - \mu)]} \right\} \approx \\ \phi \rightarrow 0 &\approx \sum_{k\sigma} -e\phi \frac{\partial f_k}{\partial \varepsilon_k} = e\phi \sum_{k\sigma} \delta(\varepsilon - E_F) \Big|_{T \ll E_F} = e\phi N(E_F). \end{aligned} \quad (5.3.2)$$

Рассмотрим уравнение Пуассона

$$\nabla^2 \phi = 4\pi e \rho_{tot}. \quad (5.3.3)$$

Переходя к фурье-компонентам, находим из (5.3.2), (5.3.3) окончательное выражение для статической диэлектрической проницаемости электронного газа:

Часть 2. ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНАЯ СВЕРХПРОВОДИМОСТЬ

$$\varepsilon(q) = 1 + k_D^2/q^2, \quad k_D^2 = 4\pi e^2 N(E_F). \quad (5.3.4)$$

Здесь  $k_D$  – импульс Томаса–Ферми. Обратная ему величина  $r_D = 1/k_D$  – радиус экранирования Дебая, тогда можно показать, что пространственная зависимость кулоновского потенциала

$$[e^2/r] \exp\{-r/r_D\}.$$

**Задача 5.4.** Рассчитать динамическую диэлектрическую проницаемость ионов.

**Решение.** Полагая ионы классическими, выпишем уравнение непрерывности, уравнение Максвелла для электрического поля, уравнение для импульса и связь тока и импульса:

$$\begin{aligned} \operatorname{div} \vec{j} + \partial \rho_{ind} / \partial t = 0; \quad \operatorname{div} \vec{E} = 4\pi \rho_{tot}; \\ d\vec{P} / dt = Ze \vec{E}_0 \exp[-i\omega t]; \quad \vec{j} = Ze n_i \vec{P} / M. \end{aligned} \quad (5.4.1)$$

В (5.4.1)  $\rho_{ind}$  и  $\rho_{tot}$  – индуцированная и полная плотности заряда. Фурье-представление для (5.4.1) имеет вид:

$$\begin{aligned} i\vec{q} \vec{j}(q, \omega) - i\omega \rho_{ind}(q, \omega) = 0; \quad i\vec{q} \vec{E}_0 = 4\pi \rho_{tot}(q, \omega); \\ -i\omega \vec{P}(q, \omega) = Ze \vec{E}_0; \quad \vec{j}(q, \omega) = Ze n_i \vec{P}(q, \omega) / M. \end{aligned} \quad (5.4.2)$$

Продольная диэлектрическая проницаемость выражается через фурье-компоненты индуцированной и полной плотности заряда:

$$\varepsilon(q, \omega) = 1 - \rho_{ind}(q, \omega) / \rho_{tot}(q, \omega). \quad (5.4.3)$$

Для нахождения диэлектрической проницаемости умножим два последних соотношения в выражении (5.4.2) скалярно на импульс  $\vec{q}$ :

$$\begin{aligned} i\vec{q} \vec{j}(q, \omega) - i\omega \rho_{ind}(q, \omega) = 0; \quad i\vec{q} \vec{E}_0 = 4\pi \rho_{tot}(q, \omega); \\ -i\omega \vec{q} \vec{P}(q, \omega) = Ze \vec{q} \vec{E}_0; \quad \vec{q} \vec{j}(q, \omega) = Ze n_i \vec{q} \vec{P}(q, \omega) / M. \end{aligned} \quad (5.4.4)$$

Из (5.4.4) с учетом (5.4.3) получаем соотношения для диэлектрической проницаемости.

$$\varepsilon(q, \omega) = 1 - \rho_{ind}(q, \omega) / \rho_{tot}(q, \omega). \quad (5.4.5)$$

$$\varepsilon_i(\omega) = 1 - \frac{\omega_{ip}^2}{\omega^2}. \quad (5.4.6)$$

Здесь величина  $\omega_{ip}$  – плазменная ионная частота:

$$\omega_{ip}^2 = 4\pi n_i Z^2 e^2 / M. \quad (5.4.7)$$

## СОВРЕМЕННЫЕ ПРОБЛЕМЫ ФИЗИКИ ТВЕРДОГО ТЕЛА

**Задача 5.5.** Получить полную диэлектрическую проницаемость системы электронов и ионов. Определить фурье-компоненту кулоновского взаимодействия электронов.

Указание: сложить индуцированные заряды, полученные в предыдущих задачах, выраженные через полный заряд, а далее формула (с7).

Ответ:

$$V_{kk'} = V_q = 4\pi e^2 / q^2 \varepsilon(q, \omega) = 4\pi e^2 / (q^2 + k_D^2) \left( 1 + \omega_q^2 / [\omega^2 - \omega_q^2] \right);$$

$$\omega_q^2 = \omega_{ip}^2 q^2 / (q^2 + k_D^2) \approx \omega_{ip}^2 q^2 / k_D^2.$$

Первое слагаемое в  $V_q$  – экранированное кулоновское отталкивание, второе – электрон-фононное, отвечающее притяжению при  $|\omega| = |\xi_k - \xi_{k'}| < \omega_q \sim \omega_D$ .

**Задача 5.6.** Получить выражение для критической температуры в пределе  $\hbar\omega_D / T_c < 1$ .

Решение. Выпишем уравнение на  $T_c$ :

$$1/\lambda_f = \int_0^{\hbar\omega_D/2T_c} [\text{th}x/x] dx.$$

Гиперболический тангенс можно представить в виде ряда (разложение Миттаг-Лефлера, или разложение по мацубаровским частотам):

$$\text{th}\left(\frac{\varepsilon}{2T}\right) = 2T \sum_{n=-\infty}^{\infty} (\varepsilon - i\omega_n)^{-1} = 4T \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\varepsilon}{(\varepsilon^2 + \omega_n^2)}; \quad \omega_n = \pi T(2n+1).$$

Учитывая это, получаем следующее соотношение, проводя интегрирование:

$$1/\lambda_f = \frac{4}{\pi^2} \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{2k-1} \text{arctg} \left[ \frac{\hbar\omega_D}{\pi(2k-1)T_c} \right]$$

Представим  $\text{arctg}$  в виде ряда:  $\text{arctg}x = \sum_{m=0}^{\infty} \frac{(-1)^m x^{2m+1}}{2k+1}$ . Тогда получаем:

$$1/\lambda_f = \frac{4}{\pi^2} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{(-1)^m}{2k+1} \left[ \frac{\hbar\omega_D}{\pi T_c} \right]^{2m+1} \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{(2k-1)^{2(m+1)}}.$$

Оставим в правой части член первого порядка малости по  $\hbar\omega_D / T_c$ , тогда имеем:

$$1/\lambda_f = \frac{4}{\pi^2} \frac{\hbar\omega_D}{\pi T_c} \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{(2k-1)^2}.$$

Точно суммируя последнее выражение, окончательно находим:

$$T_c = \frac{1}{2} \hbar\omega_D \lambda_f.$$

## Часть 2. ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНАЯ СВЕРХПРОВОДИМОСТЬ

**Задача 5.7.** Найти спектр электронов в приближении сильной связи для одномерной цепочки, двумерной квадратной решетки и трехмерной кубической решетки. Считать, что вероятность перескока электрона отлична от нуля только для ближайших соседей.

Решение. Рассмотрим гамильтониан сильной связи:

$$\bar{H} = \sum_{i\sigma} \varepsilon_0 a_{i\sigma}^+ a_{i\sigma} + \sum_{i \neq j, \sigma} J_{ij} a_{i\sigma}^+ a_{j\sigma} . \quad (5.7.1)$$

Перейдем к фурье-представлению:

$$a_{i\sigma} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_p a_{p\sigma} \exp(i\vec{p}\vec{R}_i), \quad a_{i\sigma}^+ = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_p a_{p\sigma}^+ \exp(-i\vec{p}\vec{R}_i). \quad (5.7.2)$$

Подставив (5.7.2) в (5.7.1), после некоторых переобозначений представим гамильтониан в диагональном виде:

$$\bar{H} = \sum_{p\sigma} \varepsilon_p a_{p\sigma}^+ a_{p\sigma}; \quad \varepsilon_p = \varepsilon_0 + J(p), \quad J(p) = \sum_{R_i} J(|R_i|) \exp(-i\vec{p}\vec{R}_i) .$$

Выпишем закон дисперсии электрона  $\varepsilon_p$  с учетом взаимодействия только ближайших соседей и определим амплитуду перескока через  $-J$  в трехмерном кубическом кристалле. Тогда имеем:

$$\varepsilon_q = \varepsilon_0 - 2J(\cos q_x a + \cos q_y a + \cos q_z a) .$$

Двумерный случай:

$$\varepsilon_q = \varepsilon_0 - 2J(\cos q_x a + \cos q_y a) .$$

Одномерный случай:

$$\varepsilon_q = \varepsilon_0 - 2J \cos qa .$$

**Задача 5.8.** Если постоянная решетки  $a=5\text{Å}$ , определить, какой ширине зоны  $J$  соответствует эффективная масса, равная массе свободного электрона.

Ответ:  $J=0.15 \text{ эВ}$ .

**Задача 5.9.** Найти плотность состояний для одномерной цепочки.

Ответ:  $\rho(\varepsilon) = \sum_{p\sigma} \delta(\varepsilon - \varepsilon_p) = \frac{N}{2\pi a \hbar} \frac{\theta(|\varepsilon_0 - \varepsilon| < 2J)}{\sqrt{4J^2 - (\varepsilon_0 - \varepsilon)^2}}$ ,

т.е. плотность состояний имеет корневые особенности (Ван-Хофа) у границ зон.

**Задача 5.10.** Построить поверхность Ферми для двумерной квадратной решетки при различном заполнении зоны. Исследовать поверхность Ферми вблизи дна и потолка зоны. Исследовать поведение вблизи границ зоны Бриллюэна.

Решение. поверхность Ферми задается уравнением:

$$E_F = \varepsilon_0 - 2J(\cos q_x a + \cos q_y a) .$$

a) Окрестность дна зоны:  $E_F = \varepsilon_0 - 4J + \delta$ ,  $\delta > 0$  и мало. Точно дну зоны соответствует  $|q|=0$ . Тогда, разлагаясь при малых импульсах, получаем уравнение:

## СОВРЕМЕННЫЕ ПРОБЛЕМЫ ФИЗИКИ ТВЕРДОГО ТЕЛА

$J(q_x^2 + q_y^2)a^2 = \delta$  – окружность в импульсном пространстве с центром в центре зоны Бриллюэна.

б) Окрестность потолка зоны:  $E_F = \varepsilon_0 + 4J - \delta$ ,  $\delta > 0$  и мало. Точно потолку зоны соответствует  $q_{x,y} = \pm\pi/a$ . Тогда, разлагаясь вблизи этих значений, получаем уравнение:  $J[(q_x \pm \pi/a)^2 + (q_y \pm \pi/a)^2] = \delta$  – четверть окружности у краев зоны Бриллюэна.

в) Половинное заполнение зоны:  $E_F = \varepsilon_0$ . Тогда:  $\cos q_x a + \cos q_y a = 0$ ;  $q_x = \pm\pi/a \pm q_y$  – четыре отрезка прямых, образующих квадрат. Определим градиент  $d\varepsilon/dk$  на границе зоны Бриллюэна в этом случае (например:  $q_x = \pi/a$ ,  $q_y = 0$ ):  $d\varepsilon/dk = \{0, 2J \sin q_y a\}$ . Он направлен по оси  $q_y$ . Градиент перпендикулярен поверхности Ферми. Т.е. поверхность Ферми перпендикулярна в этой точке границе зоны Бриллюэна.

**Задача 5.11.** Найти спектр дырок в случаях почти полного заполнения двумерной зоны.

Указание: в этом случае рассмотрим, для определенности, окрестность  $q_{x,y} = \pi/a$ . Перейдем к новым импульсам:  $\bar{k}' = \bar{k} - \{\pi/a, \pi/a\}$ . Тогда при малых  $k'$  спектр имеет вид:

$$\varepsilon(k) = \varepsilon_0 + 4J + \hbar^2 k^2 / 2m^*, \quad m^* = -\hbar^2 / 2Ja < 0.$$

Эффективная масса  $m^*$  и есть масса дырки. Гамильтониан перепишем в дырочном представлении:

$$H = E_0 + \sum_{k\sigma} \bar{\varepsilon}_0 b_{k\sigma}^+ b_{k\sigma} + \sum_{k\sigma} [\hbar^2 k^2 / 2 | m^* |] b_{k\sigma}^+ b_{k\sigma};$$

$$\bar{\varepsilon}_0 = -(\varepsilon_0 + 4J); \quad E_0 = \sum_{k\sigma} (\varepsilon_0 + 4J + \hbar^2 k^2 / 2m^*);$$

$$b_{k\sigma}^+ = a_{k\sigma}, \quad b_{k\sigma} = a_{k\sigma}^+.$$

**Задача 5.12.** Рассчитать плотность состояний для двумерной квадратной решетки. Получить логарифмические особенности вблизи половинного заполнения.

Указание: в результате получается эллиптический интеграл, и его надо исследовать в предельных случаях:

$$\rho(\varepsilon) = \frac{2JN_x N_y}{\pi^2 a^2} \int_{-1}^1 dy \frac{\theta(|\varepsilon_0 - \varepsilon - 2Jy| < 2J)}{\sqrt{[4J^2 - (\varepsilon_0 - \varepsilon - 2Jy)^2][1 - y^2]}}.$$

Нарисовать график. Показать, к каким эллиптическим интегралам ( $F$ ,  $K$ ,  $E$ ) он приводится, какие асимптоты в зависимости от  $\varepsilon$  он имеет.

**Задача 5.13.** Показать, что в двумерном случае для свободного электронного газа плотность состояний равна константе  $N(0) = m/\pi \hbar^2 = n/E_F$ .

**6. Нефононные механизмы спаривания носителей заряда в ВТСП. Магнитные механизмы. “Спиновые мешки” Шриффера и модель RVB Андерсона. Экситонный механизм. Плазменная модель**

Как мы знаем из предыдущего раздела, фононные механизмы, при всей их привлекательности и привычной схеме типа БКШ–Элиашберга, не описывают всего многообразия свойств ВТСП. Более того, полностью выпадают из рассмотрения вопросы магнитного упорядочения, которое, как указывает эксперимент, напрямую влияет на спектральные характеристики носителей заряда. Поэтому усилия многих теоретических групп были направлены на поиск других, альтернативных механизмов сверхпроводимости. Все понимали, что так или иначе необходимо получить локализованные пары электронов (дырок) – новые квазичастицы типа бозонов, которые могут конденсироваться и переносить ток без сопротивления. Необходимо только найти эффективный механизм притяжения. Первое, что приняли во внимание – сильное антиферромагнитное упорядочение (АФМ), наблюдаемое в ВТСП-соединениях как в диэлектрической, так и в проводящей фазе. Более того, измерения спектров спиновых возбуждений (с помощью ЯМР и др.), а также нейтронное рассеяние на АФМ-решетке привели к характерной корреляционной магнитной длине  $\xi_{mag} \approx 10\text{--}20 \text{ \AA}$ , что близко к сверхпроводящей длине когерентности. Таким образом, все указывало на то, что АФМ-упорядочение – один из главных факторов в механизме сверхпроводимости ВТСП. Поэтому было предложено достаточно большое количество моделей, опирающихся на модельные гамильтонианы типа Гейзенберга для двумерной плоской квадратной решетки (подразумевается, что каждый магнитный момент соответствует медному атому с находящейся на нем дырке). Напомним, что простейшая антиферромагнитная модель Гейзенберга имеет вид:

$$\hat{H} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} J_{ij} \vec{S}_i \vec{S}_j - \bar{H} \sum_i \vec{S}_i. \quad (6.1)$$

## Часть 2. ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНАЯ СВЕРХПРОВОДИМОСТЬ

Здесь  $J_{ij}$  – обменный интеграл (в случае антиферромагнетизма  $J > 0$ );  $S_l$  – оператор спина на  $l$ -м узле:  $\vec{S}_l = \{S_l^X, S_l^Y, S_l^Z\}$ ;  $H$  – внешнее магнитное поле.

Не вдаваясь в подробности модели, укажем, что основное состояние – это типичное разбиение на две подрешетки с  $z$ -проекцией спина вниз и вверх (рис. 6.1). Это состояние обладает нулевой полной проекцией спина  $\langle S^Z \rangle = 0$ . В классическом варианте спинового вектора это сразу видно из выражения (6.1), так как при учете взаимодействия только ближайших соседних спинов именно при этой конфигурации достигается минимум энергии (когда соседние спины антипараллельны). Возбуждения такой системы – магныоны – спиновые волны, обладают “звуковым” законом дисперсии в длинноволновом пределе  $vq$ , где  $v$  – скорость спиновых волн. Как видно из рисунка, в результате основное состояние представляет собой две подрешетки, со спином вверх и со спином вниз, вложенных одна в другую так, что ближайшими соседями спина из одной подрешетки являются представители другой. Это основное состояние называется состоянием *Нееля*.

Рассмотрим качественно несколько наиболее характерных моделей, опирающихся на антиферромагнитные корреляции в ВТСП как главный фактор механизма притяжения носителей заряда.

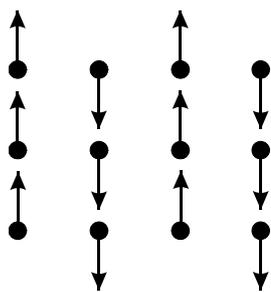


Рис. 6.1.  
Антиферромагнитное (неелевское) упорядочение в двумерной квадратной решетке

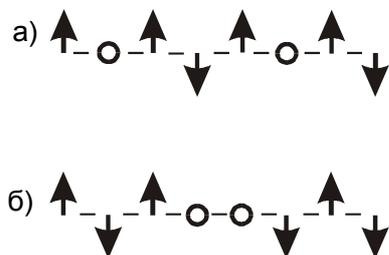
Одним из первых так называемых магнитных механизмов можно назвать модель “спиновых мешков” (spin bag) Шриффера [76]. Стартовая ситуация для нее – исходное диэлектрическое со-

## СОВРЕМЕННЫЕ ПРОБЛЕМЫ ФИЗИКИ ТВЕРДОГО ТЕЛА

стояние, которое отождествляется с основным состоянием двумерной модели Гейзенберга с идеальным АФМ-упорядочением. Затем полагается, что любое допирование системы (например, добавление стронция в лантановый ВТСП или изменение содержания кислорода в иттриевом соединении) приводит к дырке в спиновом поле (рис. 6.2,а). Эти дырки можно описывать как обычные фермиевские квазичастицы, передвигающиеся по системе. Однако это нарушает исходное АФМ-упорядочение, и повышает энергию системы, так как дырка возмущает спиновое окружение и несколько его разупорядочивает. Оказывается, тем не менее, для некоторого исправления ситуации дыркам выгоднее объединяться попарно в пространстве (рис. 6.2,б), что может несколько улучшить АФМ, так как при этом уменьшается область с нарушенным АФМ-упорядочением, и, следовательно, энергия опять понижается. Такое выгодное расположение дырок можно трактовать как некое эффективное притяжение между ними, т.е. если один дырочный носитель двигать относительно другого (фиксированного), то его эффективный потенциал (в поле другого) будет иметь минимум (потенциальную яму) с центром в точке, занимаемой фиксированной дыркой.

Таким образом, основное состояние допированной системы будет состоять из спаренных дырок. Полученный бозе-газ локализованных частиц может уже испытывать конденсацию и сверхтекучесть. Можно оценить энергетическую щель и критическую температуру, учитывая значение магнитной длины и скорости Ферми:

$$\Delta \cong T_c \cong \hbar v_F / \xi_{mag} \sim 100\text{--}300 \text{ К.}$$



*Рис. 6.2.*

Качественное представление модели спиновых мешков Шриффера:  
*а* – дырки, внесенные допированием, нарушают АФМ;  
*б* – объединение дырок, улучшающее АФМ

## Часть 2. ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНАЯ СВЕРХПРОВОДИМОСТЬ

Также возможно оценить характерную энергию  $\Delta$  из того, что она должна быть сопоставима с глубиной эффективной потенциальной ямы, а та, в свою очередь, с характерной кинетической энергией в этой яме  $\hbar^2 / 2m^* \xi_{mag}^2$ . Полагая, что дырочные носители имеют большую эффективную массу  $m^* \sim \hbar^2 / 2Ja^2 \sim 10-30m$ , находим  $\Delta \sim 300-500$  К. И, наконец, можно оценить  $T_c$  как температуру бозе-конденсации, и получить  $T_c \sim 100$  К.

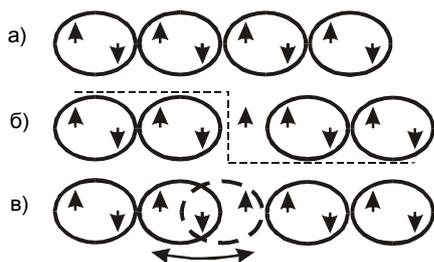
Шриффер также учел, что имеют место условия нестинга, и получил спаривание на фоне таких волн спиновой плотности (SDW), так что симметрия сверхпроводящего параметра порядка оказалась типа симметрии  $d$ -спаривания. Шриффер качественно описывает фазовую диаграмму по концентрации носителей, которая практически эквивалентна диаграмме по концентрации допирования кислородом или стронцием в ВТСП (см. рис. 3.7). Такая модель естественным образом описывает и диэлектризацию системы при уменьшении допирования, и антиферромагнетизм, и некоторые аномалии в спектрах ВТСП.

Из магнитных механизмов наиболее известна модель резонансных валентных связей (RVB – resonance valence bonds) Р.В. Андерсона [77]. Андерсон предположил, что основное состояние гамильтониана (6.1) в двумерном случае не неелевское с  $\langle S^z \rangle = 0$  и разделением по подрешеткам, а другое, в котором равен нулю полный магнитный момент  $\langle S^{tot} \rangle = 0$ . Фундаментальное отличие его от неелевского – в элементарных возбуждениях. Если в первом случае это обычные спиновые волны, магноны, то у Андерсона – нелинейные топологические возбуждения (фермиевского типа), названные спинонами (spinon), которые рождаются и уничтожаются только парами.

На рис. 6.3 схематично дано представление о спиноне и RVB-состоянии. Благодаря вырождению волновых функций (получаемых из набора димеров с парами противоположно направленных спинов) по фазе (из-за свободы выбора вверх-вниз или вниз-вверх) элементарному возбуждению соответствует неспаренный спин (в случае ВТСП свободная валентность – дырка), а его переходу с места на место – переброс валентности (движущаяся валентная связь,

## СОВРЕМЕННЫЕ ПРОБЛЕМЫ ФИЗИКИ ТВЕРДОГО ТЕЛА

переносящая спин, но не заряд). Получается нейтральный фермион – спинон.



*Рис. 6.3.*  
Условное изображение основного RVB-состояния (а);  
спинон (б);  
движение спинона (в)

Эффективная масса спинона – как у дырки в АФМ-упорядочении в модели Шриффера –  $\hbar^2/2Ja^2$ . Эти движущиеся спиноны могут испытывать притяжение с дальнейшей бозе-конденсацией и сверхпроводимостью. Подход Андерсона очень долго разрабатывался теоретиками. Рассматривался такой сценарий: спинон, обладая свободным спином, притягивает к себе получившуюся из-за допирования дырку и образует с ней связанное состояние – холоно (holon), являющийся заряженным бозоном. Холоны, в свою очередь, рассеиваются на свободных спинонах (как в электрон-фононном механизме электроны на виртуальных фононах) во втором порядке по теории возмущений, наигрывают притяжение друг к другу, спариваются и конденсируются при конечных температурах. Прямая же конденсация холонов мало вероятна из-за их заряда и, соответственно, отталкивания. Подчеркнем, что такого рода сценариев по модели Андерсона – множество.

В заключение этого RVB-подхода заметим, что, к сожалению, численные исследования конечных двумерных спиновых решеток позднее показали, что RVB-состояние по энергии проигрывает неелевскому, правда, разница небольшая. Кроме того, эксперимент однозначно свидетельствует в пользу неелевской структуры магнитного диэлектрического состояния купратных плоскостей. Поэтому к этой модели теоретики в настоящее время сильно охладели.

## Часть 2. ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНАЯ СВЕРХПРОВОДИМОСТЬ

И последний сценарий магнитного механизма, который мы здесь обсудим, это подход Миллиса, Мониена и Пайнса [78] – так называемая модель ММР. Они предложили описывать ВТСП с помощью модельного, частично феноменологического гамильтониана, учитывающего взаимодействующие между собой систему свободных носителей и сильносвязанную систему. Он имеет следующий вид:

$$H_{ММР} = \sum_{k\sigma} \varepsilon(k) a_{k\sigma}^+ a_{k\sigma} + J/2 \sum_{kq\sigma} a_{k+q\sigma}^+ \hat{\sigma} a_{k\sigma} \vec{S}(-\vec{q}), \quad (6.2)$$

где закон дисперсии выбирается, как обычно, в приближении сильной связи для невзаимодействующего случая  $\varepsilon(k) = -2t(\cos ka + \cos kb)$ ;  $a$ ,  $a^+$  – операторы уничтожения и рождения дырочных носителей в плоскости  $\text{CuO}_2$ ;  $J$  – эффективный обменный интеграл свободных носителей со спиновым полем локализованных (обычно на меди) зарядов;  $\hat{\sigma} = (\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z)$  – матрица Паули;  $S(\vec{q})$  – фурье-компонента оператора вектора локализованного спина (коммутирующего с  $a$ ,  $a^+$ ), который и является основным феноменологическим параметром. Таким образом, модель ММР описывает взаимодействие свободных носителей и локализованного на узлах спинового поля. Далее авторы модели выразили через спиновые корреляции все величины, входящие в упоминающиеся нами ранее двумерные уравнения Элиашберга, которые могут описывать сверхпроводник в случае сильной связи, причем без обязательности электрон-фононного сценария спаривания (достаточно знать нормальную, аномальную функции Грина и собственно-энергетическую часть как функции импульса и частоты). Сама же спиновая корреляционная функция подбиралась из правильного описания низкочастотных магнетонных возбуждений, получаемых из экспериментов по ЯМР. Величина обменного интеграла  $J$  в модели восстанавливалась из зависимости  $T_c(n)$  при  $t \sim 0.25\text{эВ}$ , что обеспечивало правильное значение ширины зоны проводимости, следующее из зонных расчетов. После такой наилучшей подгонки под эксперимент проводился численный расчет уравнений Элиашберга. Удалось получить как критические температуры  $\sim 100\text{ К}$ , так и  $d$ -симметрию параметра порядка. Модель правильно описывает

## СОВРЕМЕННЫЕ ПРОБЛЕМЫ ФИЗИКИ ТВЕРДОГО ТЕЛА

возрастание критической температуры в металлической фазе при увеличении температуры Нееля  $T_N$  в диэлектрической фазе (см. недавний подробнейший обзор в УФН по спин-флуктуационным механизмам и  $d$ -симметрии [79]).

Другой тип моделей ВТСП можно назвать экситонными механизмами. Подробно мы не будем их касаться, отметим лишь следующее. По определению экситон – это короткоживущее ( $\sim 10^{-5}$ - $10^{-7}$ с) электронное возбуждение, которое в полупроводниках или полуметаллах (чем и является ВТСП в несверхпроводящем состоянии) представляет собой бозевское образование – связанное состояние электрона проводимости и дырки в валентной зоне (так называемый экситон Ванье-Мотта). Энергия экситона намного больше, чем у фонона, и если его использовать в качестве виртуальной частицы для эффективного взаимодействия дырок в ВТСП (как фононы в электрон-фононном БКШ-взаимодействии), можно “наиграть” высокую критическую температуру. Остается только обнаружить эту экситонную ветвь возбуждений в ВТСП. Таким образом, мы выделяем в экситонные модели механизмы ВТСП, не связанные с переносом спина, а только с переносом заряда. Так, в [80] и [81] предлагается использовать нижнее возбужденное состояние двухвалентной меди  $\text{Cu}^{2+}$  в купратной плоскости – его называют  $d_{z^2}$ -уровень (при этом основное состояние – уже упоминаемые орбитали  $d_{x^2-y^2}$ , которые формируют зону проводимости). Забрасываемые на него дырки взаимодействуют с получающимся эффективным отрицательным зарядом на основном уровне и связываются в своеобразный  $dd$ -экситон. Зонные расчеты указывают, что характерная энергия этих бозевских квазичастиц  $\sim 0.5$ – $0.9$  эВ. Далее можно сформулировать модель типа БКШ в приближении среднего поля, используя эффективное плазмон-дырочное взаимодействие, но с особенностями структуры ВТСП, и получить высокие  $T_c$ .

В [82] были предложены другие возбуждения экситонного типа в качестве “виртуальных частиц”, обеспечивающих эффективное дырочное притяжение: это возбуждения, соответствующие дополнительным уровням энергии (расщеплениям уровней), получающимся при учете сильного кулоновского взаимодействия дырок

## Часть 2. ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНАЯ СВЕРХПРОВОДИМОСТЬ

между медным и кислородным ионами в купратной плоскости. Эти возбуждения, как оказывается, являются экситонами с переносом заряда (*pd*-экситоны). Добавив соответствующее слагаемое в модель Эмери (которая описывает плоскость  $\text{CuO}_2$ , мы далее подробно коснемся ее), можно в приближении среднего поля учесть его эффективно в перенормировке дисперсии возбуждений и опять получить схему типа БКШ, но с более высокими критическими параметрами.

Кратко отметим еще одну “ветвь” довольно многочисленного семейства нефононных механизмов сверхпроводимости в ВТСП: это плазменные модели. Напомним, что плазмон по определению – это квант плазменных колебаний, которые в твердом теле ассоциируются, как правило, с высокочастотными колебаниями плотности электронов проводимости. Характерная плазменная частота

$$\omega_{pl} = \sqrt{4\pi e^2 n / m^*} \quad (6.3)$$

(где  $n$  – плотность электронов,  $m^*$  – эффективная масса электронов в зоне) имеет порядок нескольких эВ. В результате плазменных колебаний высокочастотный предел диэлектрической проницаемости электронного газа представляется в виде (так называемый плазменный предел):

$$\varepsilon(\omega) = 1 - \omega_{pl}^2 / \omega^2 . \quad (6.4)$$

Заметим, что при  $\omega < \omega_{pl}$ , т.е. вблизи плазменного порога по частоте диэлектрическая проницаемость электронной подсистемы отрицательна, что может привести к эффективному притяжению между электронами (согласно предыдущему параграфу). Это верный признак того, что плазмоны также можно использовать как виртуальные частицы для конструирования эффективного плазмон-электронного притяжения. Однако энергия плазменных колебаний обычно слишком высока.

Рассмотрим эти модели на примере подхода, сформулированного в [83]. Он предположил, что в узкозонных металлах (к которым можно отнести и ВТСП) есть низкочастотная ветвь плазменного спектра (он назвал ее акустической), которая и приводит к отрицательной диэлектрической проницаемости в разумном диапазоне энергий (0.1–0.5 эВ). Это легко понять, учитывая, что в ВТСП

## СОВРЕМЕННЫЕ ПРОБЛЕМЫ ФИЗИКИ ТВЕРДОГО ТЕЛА

концентрация носителей низка ( $n \sim 10^{21} \text{ см}^{-3}$ ), а эффективная масса, обратно пропорциональная ширине зоны, велика ( $m^* \sim 10m$ ), что и приводит по формуле (6.3) к низкой плазменной частоте. Поэтому можно во втором порядке по теории возмущений получить эффективное электрон-плазмонное взаимодействие (ЭПВ) по типу электрон-фононного в теории БКШ. Это приведет к константе ЭПВ  $\lambda_{\text{плазм}} > \lambda_f$  (электрон-фононной константе связи) и тогда подавит изотоп-эффект, что и наблюдают на эксперименте. В многозонных металлах и полупроводниках (ВТСП) эффективность ЭПВ увеличивается благодаря сильной ионной связи. Тогда акустические плазмоны гибридизуются с оптическими продольными и поперечными фононами, и область межэлектронного притяжения может возрасти. Если учесть в модели слоистость ВТСП, то объясняется линейная зависимость  $\rho(T)$  при  $T > T_c$ , особенности нелинейной концентрационной зависимости критической температуры  $T_c(n)$ , особенности оптических спектров ВТСП. Оценки  $T_c$  дают  $T_c \sim 100 \text{ К}$ .

### Задачи

**Задача 6.1.** Исходя из определения механического момента  $\vec{M} = [\vec{r}, \vec{p}]$  и коммутационных соотношений для оператора координаты и импульса  $[p_i, x_j] = -i\hbar\delta_{ij}$ , показать, что  $\vec{M} = \hbar \vec{S}$ , где  $\vec{S}$  – оператор спина с коммутационными соотношениями:

$$\begin{aligned} S_i^x S_i^y - S_i^y S_i^x &= i\delta_{ii} S_i^z; \\ S_i^z S_i^x - S_i^x S_i^z &= i\delta_{ii} S_i^y; \\ S_i^y S_i^z - S_i^z S_i^y &= i\delta_{ii} S_i^x. \end{aligned}$$

Показать, что компоненты спина можно выразить также через матрицы Паули (для спина  $S=1/2$ ):

$$\sigma^x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma^y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma^z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}.$$

**Задача 6.2.** Выразить взаимодействие спинов между собой в модели Гейзенберга через операторы  $S^+$  и  $S^-$ :  $S^+ = S^x + iS^y$ ;  $S^- = S^x - iS^y$ .

Ответ:  $\hat{H} = 1/2 \sum_{i \neq j} J_{ij} \{ S_i^z S_j^z + \frac{1}{2} (S_i^+ S_j^- + S_i^- S_j^+) \}$  .

## Часть 2. ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНАЯ СВЕРХПРОВОДИМОСТЬ

**Задача 6.3.** Доказать, что оператор  $z$ -проекции полного спина коммутирует с гамильтонианом:  $\hat{H} \sum_i S_i^z - \sum_i S_i^z \hat{H} = 0$ , т.е. полная проекция на ось  $z$  сохраняется.

**Задача 6.4.** Показать, что действие операторов  $S^+$  и  $S^-$  на волновую функцию основного состояния модели Гейзенберга  $|0\rangle$  приводит к увеличению (уменьшению)  $z$ -проекции спина на узле на единицу.

**Решение.** Учитывая, что  $S_i^z |S\rangle_i = S |S\rangle_i$ , получим для какого-либо узла (его индекс не будем писать) следующее:

$$S^z S^+ |S'\rangle = [S'(S^x + iS^y) + S^x + iS^y] |S'\rangle = (S'+1)S^+ |S'\rangle,$$

т.е.  $z$ -проекция состояния  $S^+ |S'\rangle$  равна  $S'+1$ . Отсюда  $S^+ |S'\rangle = |S'+1\rangle$ . Аналогично можно показать  $S^- |S'\rangle = |S'-1\rangle$ . Отсюда немедленно следует, что состояние  $S^+ |S'\rangle = 0$  при  $S'=S_{max}$ , так как больше значение спина быть не может.

**Задача 6.5.** Рассчитать энергию основного состояния ферромагнитной модели ( $J < 0$ ).

**Ответ:**  $E_0 = -\frac{1}{2} \sum_{i,j} J_{ij} S^2$ .

Энергия основного состояния представляет собой систему сонаправленных (по оси  $z$ ) спинов.

**Задача 6.6.** Показать, что замена  $J \rightarrow -J$  перед членами, содержащими  $S^+ S^-$  в результате задачи 6.2, не изменит спектра системы, если учитывать взаимодействие только ближайших соседей.

**Задача 6.7.** Доказать из соотношения неопределенностей, что электрон, локализованный около иона, находится в связанном состоянии.

**Решение.** Валентный электрон движется вокруг своего иона, находясь в его кулоновском поле, с энергией

$$E = -\frac{e^2}{r} + \frac{p^2}{2m}.$$

Несложно из соотношения неопределенности оценить координатную зависимость кинетического члена в энергии  $pr \sim \hbar \Rightarrow p \sim \hbar/r$ , откуда

$$E = -\frac{e^2}{r} + \frac{\hbar^2}{2mr^2}.$$

Минимальное значение энергии в равновесии дает условие на боровский радиус орбиты  $a_B$ :

$$\frac{\partial E}{\partial r} = 0 \Rightarrow r = r_0 = \frac{\hbar^2}{me^2} = a_B.$$

В свою очередь, значение энергии в точке минимума

## СОВРЕМЕННЫЕ ПРОБЛЕМЫ ФИЗИКИ ТВЕРДОГО ТЕЛА

$$E = -\frac{e^2}{2a_B} < 0.$$

Таким образом, электрон находится в связанном состоянии.

**Задача 6.8.** Доказать, что в полупроводнике (полуметалле) электрон проводимости вблизи дна зоны и дырка у потолка валентной зоны могут образовать связанное состояние (экситон Ванье-Мотта).

**Решение.** Рассмотрим сначала качественно электрон-дырочную пару в приближении эффективной массы вблизи дна зоны проводимости и верха валентной зоны с энергиями:

$$E_e = p_1^2/2m_e - E_f, \quad E_h = -p_2^2/2m_h - E_f, \quad m_2 = -m_h.$$

Учитывая взаимное кулоновское притяжение, запишем суммарную энергию экситона – электрон-дырочной пары (за вычетом отсчета от уровня Ферми  $2E_f$ ), разделяя импульсы на импульс относительного движения  $p$  и импульс движения центра инерции системы  $P$ :

$$E = E_e + E_h = p_1^2/2m_e + p_2^2/2m_h - e^2/r = p^2/2m + P^2/2M - e^2/r;$$

$$m = \frac{m_e m_h}{m_e + m_h}; \quad M = m_e + m_h;$$

$$\vec{p} = [m_2 \vec{p}_1 - m_1 \vec{p}_2]/[m_e + m_h], \quad \vec{P} = \vec{p}_1 + \vec{p}_2.$$

Пренебрегая движением центра инерции ( $P=0$ ), видим, что система может иметь связанное состояние (см. анализ предыдущей задачи), так что энергия отдельно электрона и дырки больше, чем суммарная энергия пары.

**Задача 6.9.** Рассчитать диэлектрическую проницаемость электронного газа в плазменном пределе при высоких частотах.

**Решение.** Задача во всем похожа на вывод высокочастотной проницаемости для ионов, поэтому очень кратко ее воспроизведем. В пределе больших частот, полагая электроны классическими, выпишем уравнение непрерывности, уравнение Максвелла для электрического поля, уравнение для импульса и связь тока и импульса:

$$\text{div } \vec{j} + \partial \rho_{ind} / \partial t = 0; \quad \text{div } \vec{E} = 4\pi \rho_{tot};$$

$$dP/dt = e \vec{E}_0 \exp[-i\omega t]; \quad \vec{j} = en \vec{P} / m^*.$$

Здесь  $\rho_{ind}$  и  $\rho_{tot}$  – индуцированная и полная плотности заряда.

Фурье-представление этих уравнений имеет вид:

$$i\vec{q} \vec{j}(q, \omega) - i\omega \rho_{ind}(q, \omega) = 0; \quad i\vec{q} \vec{E}_0 = 4\pi \rho_{tot}(q, \omega);$$

$$-i\omega \vec{P}(q, \omega) = e \vec{E}_0; \quad \vec{j}(q, \omega) = en \vec{P}(q, \omega) / m^*.$$

Продольная диэлектрическая проницаемость выражается через фурье-компоненты индуцированной и полной плотности заряда:

## Часть 2. ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНАЯ СВЕРХПРОВОДИМОСТЬ

$$\epsilon(\vec{q}, \omega) = 1 - \rho_{ind}(\vec{q}, \omega) / \rho_{tot}(\vec{q}, \omega).$$

Умножив фурье-уравнения скалярно на импульс  $\vec{q}$ , выражаем индуцированный заряд через полный, и получаем соотношения для диэлектрической проницаемости (продольной):

$$\epsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_{pl}^2}{\omega^2}.$$

Здесь величина  $\omega_{pl}$  — плазменная частота :

$$\omega_{pl}^2 = 4\pi n e^2 / m^*.$$

### 7. Модель Хаббарда. Основные свойства

Еще в 1987 году Андерсон предложил использовать для объяснения свойств ВТСП модель Хаббарда. Более того, он неоднократно подчеркивал, что все иные модели (особенно традиционная электрон-фононная) к ВТСП никакого отношения не имеют. Как мы обсудим далее, действительно, она наиболее корректно описывает природу основного состояния ВТСП, а значит, может быть признана базисной, откуда и следует стартовать любому теоретическому подходу. Мы уже видели, что почти все авторы рассмотренных в нашем обзоре моделей в той или иной мере опирались на приближение сильной связи, сильное кулоновское отталкивание, что и имеет место в модели Хаббарда, или непосредственно ее использовали на последней стадии конкретизации своего подхода для сопоставления с экспериментом.

В этом разделе мы подробнее рассмотрим модель Хаббарда и ее основные свойства, так как это на сегодняшний день самая популярная модель сильной связи, используемая при рассмотрении механизмов спаривания носителей заряда в ВТСП.

Для объяснения фазовых переходов металл–изолятор в переходных металлах с узкими зонами Хаббард [84] предложил модель, которая в режиме сильной связи, учитывая перескоки электронов на соседние атомы и кулоновское отталкивание на узле, позволила описать переход из проводящего в диэлектрическое состояние. Для вывода модели Хаббард исходил из стандартного гамильтониана ферми-газа с кулоновским взаимодействием:

$$\hat{H} = \sum_{p\sigma} \varepsilon_p a_{p\sigma}^+ a_{p\sigma} + \frac{1}{2} \sum_{p_1 p_2 p'_1 p'_2 \sigma \sigma'} V_{p_1 p_2 p'_1 p'_2} a_{p_1 \sigma}^+ a_{p_2 \sigma'}^+ a_{p'_2 \sigma'} a_{p'_1 \sigma} . \quad (7.1)$$

Кулоновское взаимодействие в (7.1) выписано в наиболее общем виде. Здесь учтено и прямое кулоновское отталкивание, и обменные процессы. Если рассматриваются системы с узкими зонами ( $\sim 0.1$ – $1$  эВ), т.е. электроны имеют большую эффективную массу и почти локализованы, то хорошим квантовым числом является номер узла. Перейдем от импульсного представления (7.1) к узельным операторам:

Часть 2. ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНАЯ СВЕРХПРОВОДИМОСТЬ

$$a_{p\sigma} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_i a_{i\sigma} \exp\{i \vec{p} \vec{r}_i\}.$$

Здесь под “ $\exp\{i \vec{p} \vec{r}_i\}$ ” мы понимаем не обязательно плоские волны, а волновые функции Ваннье в кристалле, совпадающие с узельными функциями точно на узле и имеющие асимптотами плоские волны вдали от атома. Они ортонормированны и образуют полную систему, как и плоские волны. Тогда кинетическая часть гамильтониана после простых преобразований имеет вид:

$$\hat{H}_{kin} = \sum_{i \neq j, \sigma} t_{ij} a_{i\sigma}^+ a_{j\sigma},$$

$$t_{ij} = \frac{1}{N} \sum_{p\sigma} \varepsilon_p (\exp i\vec{p}[\vec{r}_i - \vec{r}_j]) \sim \exp(-|\vec{r}_i - \vec{r}_j|/a_B). \quad (7.2)$$

Амплитуда перескока, которая является интегралом перекрытия волновых функций электрона на узлах  $i$  и  $j$ , быстро затухает в узкозонном веществе с сильно локализованными носителями, и обычно достаточно учесть перескоки электронов только на ближайшие соседи.

Подставив преобразование операторов к узельному виду в потенциальную часть гамильтониана, получим, что в узельном представлении она имеет следующий вид:

$$\hat{H}_{int} = \frac{1}{2} \sum_{ijkl\sigma\sigma'} V_{ijkl} a_{i\sigma}^+ a_{j\sigma'} a_{l\sigma}^+ a_{k\sigma},$$

$$V_{ijkl} = \frac{1}{N^2} \sum_{p_1 p_2 p_1' p_2'} V_{p_1 p_2 p_1' p_2'} \exp[-i\{p_1 \vec{r}_i - p_2 \vec{r}_j + p_2' \vec{r}_l - p_1' \vec{r}_k\}].$$

Полагая, что главный вклад дает взаимодействие на одних и тех же узлах с  $i=j=k=l$  ( $V_{ijkl} \equiv V_{iiii} = V(|r|=0) = U$ ), а на больших расстояниях  $V$  много меньше, получаем окончательно гамильтониан модели Хаббарда:

$$\hat{H} = \sum_{i \neq j, \sigma} t_{ij} a_{i\sigma}^+ a_{j\sigma} + \frac{1}{2} \sum_{i\sigma} U a_{i\sigma}^+ a_{i\sigma} a_{i-\sigma}^+ a_{i-\sigma}.$$

## СОВРЕМЕННЫЕ ПРОБЛЕМЫ ФИЗИКИ ТВЕРДОГО ТЕЛА

Здесь первый член гамильтониана (кинетическая энергия) описывает перескоки на соседние узлы с амплитудой  $t_{ij}$ . Второй член описывает кулоновское отталкивание на узле с потенциалом  $U$  и учитывает, что одновременно на узле могут находиться частицы только с противоположным спином. Гамильтониан записывают в более удобной форме с использованием приближения ближайших соседей  $Z$  ( $t_{ij} = -t$ ,  $i, j = Z$ ), и этот вид модели наиболее широко используем:

$$\hat{H} = -t \sum_{i \neq j, \sigma} a_{i\sigma}^+ a_{j\sigma} + \sum_i U n_{i\uparrow} n_{i\downarrow}, \quad (7.3)$$

$$n_{i\sigma} = a_{i\sigma}^+ a_{i\sigma}.$$

Во взаимодействующей части (7.3) коэффициент  $1/2$  скомпенсировался за счет суммирования по спинам. Таким образом, в модели всего два параметра: матричный элемент перескока на соседний узел  $t$  и кулоновское отталкивание на узле  $U$ . Более того, если отсчитывать все энергии в единицах  $t$ , то остается единственный параметр  $t/U$ .

Что касается ВТСП, то предполагается, что при допировании свободные дырки будут в основном отталкиваться на медных узлах, и совершать эффективные прыжки с меди на медь через кислород, реализуя простую двумерную эффективную модель Хаббарда на квадратной решетке. Конечно, эта упрощенная схема не очень корректна, так как известно, что допированные дырки садятся на кислород. Позже мы рассмотрим более реалистичную модель Эмери, учитывающую особенности плоскости  $\text{CuO}_2$  более корректно.

Знак перескока (минус) выбирается из удобства отсчета получающихся зон симметрично от центра зоны Бриллюэна. Такая вольность в выборе знака связана со следующим свойством гамильтониана: замена  $t \rightarrow -t$  не меняет спектр модели Хаббарда, если перескок происходит только между ближайшими соседями (см. задачи к параграфу).

Можно доказать также, что гамильтониан коммутирует с оператором полного числа частиц  $N$  и полной проекции спина на ось  $z$  —  $S^z$ :

Часть 2. ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНАЯ СВЕРХПРОВОДИМОСТЬ

$$\hat{N} = \sum_{i\sigma} a_{i\sigma}^+ a_{i\sigma}, \quad \hat{S}^Z = \frac{1}{2} \sum_i (a_{i\uparrow}^+ a_{i\uparrow} - a_{i\downarrow}^+ a_{i\downarrow}) = \frac{1}{2} \sum_i (n_{i\uparrow} - n_{i\downarrow}), \quad (7.4)$$

т.е. задачу можно решать при конкретном заполнении и проекции спина независимо, так как эти величины сохраняются в модели Хаббарда.

Пусть число узлов равно  $N_a$ . При половинном заполнении, т.е. когда  $N=N_a$ , и большом кулоновском взаимодействии  $U/t \gg 1$  все электроны практически “заперты” на своих узлах, образуя антиферромагнитное упорядочение:

$$\dots \uparrow \downarrow \uparrow \downarrow \uparrow \downarrow \uparrow \downarrow \uparrow \downarrow \uparrow \downarrow \dots$$

В этом случае гамильтониан Хаббарда эквивалентен гейзенберговскому антиферромагнитному гамильтониану (см. далее вывод  $t$ - $J$ -модели из гамильтониана Хаббарда).

Заметим, что модель Хаббарда симметрична относительно преобразования электрон-дырка ( $a^+ \rightarrow b$ ,  $a \rightarrow b^+$ ). Поэтому, пользуясь свойством ( $t \rightarrow -t$ ) и этими преобразованиями, можно показать следующие свойства энергии системы.

Пусть  $M$  – число спинов вверх;  $M'$  – число спинов вниз,  $M + M' = N$ . Тогда имеют место следующие соотношения (впервые полученные Либом и Ву в 1968 г. [85]):

$$\begin{aligned} E(M, M', U) &= -(N_a - M - M')U + E(N_a - M, N_a - M', U), \\ E(M, M', U) &= MU + E(M, N_a - M', -U), \\ E(M, M', U) &= M'U + E(N_a - M, M', -U). \end{aligned} \quad (7.5)$$

Получим, например, первое из соотношений (7.5). Подставив в (7.3) дырочные преобразования  $a^+ \rightarrow b$ ,  $a \rightarrow b^+$ , имеем:

$$\begin{aligned} \bar{H} &= t \sum_{i \neq j, \sigma} b_{i\sigma}^+ b_{j\sigma} + \sum_i U b_{i\uparrow}^+ b_{i\uparrow} b_{i\downarrow}^+ b_{i\downarrow} + \\ &+ \sum_i U - \sum_i U b_{i\uparrow}^+ b_{i\uparrow} - \sum_i U b_{i\downarrow}^+ b_{i\downarrow}. \end{aligned} \quad (7.6)$$

Учитывая, что число дырок со спином вверх

$$\sum_i b_{i\uparrow}^+ b_{i\uparrow} = N_a - M,$$

а число дырок со спином вниз

$$\sum_i b_{i\downarrow}^+ b_{i\downarrow} = N_a - M',$$

## СОВРЕМЕННЫЕ ПРОБЛЕМЫ ФИЗИКИ ТВЕРДОГО ТЕЛА

получаем первое соотношение (7.5) ( $E = \langle H \rangle$ ).

Получим спектр электронов в модели Хаббарда в простейшем приближении среднего поля, “разрезав” взаимодействие следующим образом:

$$\hat{H} = -t \sum_{i \neq j, \sigma} a_{i\sigma}^+ a_{j\sigma} + \sum_{i\sigma} U n_{i\sigma} \langle n_{i-\sigma} \rangle .$$

Перейдя в фурье-представление, находим:

$$H = \sum_{k\sigma} \epsilon_{k\sigma} a_{k\sigma}^+ a_{k\sigma}; \quad \epsilon_{k\sigma} = -2t(\cos k_x a + \cos k_y a) + U \langle n_{-\sigma} \rangle .$$

Мы выписали закон дисперсии в приближении ближайших соседей и для двумерной решетки. Сразу отметим особенность спектра – он напрямую зависит от спина частицы и заполнения противоположной по спину подсистемы, т.е. для окончательного решения необходимо самосогласовать электроны с разными спинами. Такая корреляция присуща моделям с сильной связью. Видно также, что спектр – типичный для модели сильной связи, обладающий как явлением нестинга, так и логарифмическими особенностями плотности состояний вблизи половинного заполнения зоны.

Обсудим, как объясняется в рамках модели Хаббарда фазовый переход “металл-диэлектрик” в простейшем приближении. Рассмотрим сначала предел сильного кулоновского взаимодействия  $U \gg t$ . Пусть имеется половинное заполнение  $N = N_a$ . В этом случае электроны заперты сильным кулоновским отталкиванием по одному на узле, так как любое передвижение приводит к повышению энергии на  $U$ . Тогда в гамильтониане Хаббарда (7.3) можно пренебречь перескоковым членом. Гамильтониан диагонален, и энергия равна:

$$E = \sum_i \{E_0(n_{i\uparrow} + n_{i\downarrow}) + U n_{i\uparrow} n_{i\downarrow}\} = N_1 E_0 + N_2 (2E_0 + U), \quad (7.7)$$

где  $N_1$  – число узлов с одним электроном;  $N_2$  – с двумя. В (7.7) мы неявно добавили отсчет энергии от  $E_0$  (что эквивалентно добавке к гамильтониану (7.3) члена

$$\sum_{i\sigma} E_0 a_{i\sigma}^+ a_{i\sigma} ,$$

## Часть 2. ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНАЯ СВЕРХПРОВОДИМОСТЬ

т.е.  $E_0$  – энергия, необходимая, чтобы связать электрон в изолированном атоме;  $U+E_0$  – энергия, необходимая для присоединения второго электрона с противоположно направленным спином. Зонная картина такой системы состоит из двух зон (вырожденных в локализованные энергетические уровни) с энергиями  $E_0$  и  $U+E_0$ . В основном состоянии  $N$  имеющихся электронов обладают энергией  $E_0$ , и в каждом атоме размещено по одному электрону ( $N_1=N$ ,  $N_2=0$ ). В этом предельном случае имеет место строгая локализация электронов.

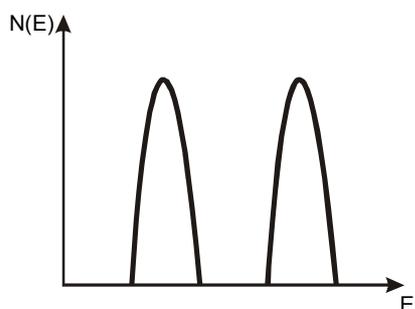


Рис. 7.1.  
Плотность состояний в модели Хаббарда

Если мы начинаем “включать” перескок  $t$ , то эти локализованные состояния начинают расщепляться в зоны шириной порядка  $2Zt$ , где  $Z$  – число ближайших соседей (это так называемые нижняя и верхняя Хаббардовские зоны, рис. 7.1). Пока зоны не слились, вещество остается диэлектриком. При критической величине расщепления (критическом значении параметра  $t/U \sim Z$ ), определяемого постоянной решетки (через  $t$ ) и кулоновским узельным взаимодействием, щель исчезает. В таком случае имеет место переход от локализованного описания к зонной модели, т.е. от диэлектрика к металлу. Сам Хаббард в 1963 и 1964 гг. провел анализ зонной картины в приближении среднего поля (эти подходы так и называют: приближение “Хаббард-1”, “Хаббард-3” и т.д.), и показал, что с изменением концентрации носителей сам вид зонной картины несколько искажается, т.е. в модели Хаббарда, строго говоря, не применимо приближение “жестких зон”.

## СОВРЕМЕННЫЕ ПРОБЛЕМЫ ФИЗИКИ ТВЕРДОГО ТЕЛА

Таким образом, в модели Хаббарда возможен фазовый переход металл – диэлектрик в зависимости от соотношения амплитуды перескока  $t$  и кулоновского отталкивания  $U$ . Амплитуда перескока чувствительна к постоянной решетки  $a$ , так как из соотношения (7.2) в приближении ближайших соседей  $t \sim \exp(-a/a_B)$ , поэтому переход может происходить, например, при изменении внешнего приложенного давления, или из-за структурной перестройки с изменением постоянной решетки, или из-за температурного расширения.

Следует отметить, что в *одномерной* ситуации получено *точное* решение модели Хаббарда [85]. Основной вывод – отсутствие перехода металл–диэлектрик при любом параметре  $U/t > 0$ . Познакомимся с этим решением.

В 1968г. Либ и Ву (Lieb, Wu) продемонстрировали *точное* решение одномерной модели Хаббарда. Они исследовали модель методом анзац-Бете, основываясь на ранее решенной Янгом проблеме одномерной системы многих частиц с дельта-функциональным отталкиванием и на квантовом методе обратной задачи рассеяния (КМОЗ). Было показано, что одномерная система, описываемая гамильтонианом Хаббарда, не переходит в металлическое состояние ни при каком значении параметра  $t/U$ , т.е. всегда является диэлектриком.

Гамильтониан одномерной периодической Хаббардовской цепочки с взаимодействием только с ближайшими соседями выпишем в следующем виде:

$$\hat{H} = -t \sum_{i,\sigma} (a_{i\sigma}^+ a_{i+1\sigma} + a_{i\sigma}^+ a_{i-1\sigma}) + \sum_i U n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} . \quad (7.8)$$

Учитывая соотношения (7.5), достаточно рассмотреть менее чем наполовину заполненную зону. Мы не будем подробно описывать громоздкие вычисления и исследуем окончательный результат (достаточно подробно решение Либ и Ву изложено в книге [3]). Окончательный ответ в интегральном виде имеет вид:

Часть 2. ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНАЯ СВЕРХПРОВОДИМОСТЬ

$$\begin{aligned}
 2\pi\rho(p) &= 1 + \int_{-B}^B d\lambda\sigma(\lambda) \frac{8U}{U^2 + 16(\lambda - \sin p)^2}; \\
 2 \int_{-Q}^Q dp\rho(p) \frac{8U}{U^2 + 16(\lambda - \sin p)^2} &= 2\pi\sigma(\lambda) + \\
 + \int_{-B}^B d\lambda'\sigma(\lambda') \frac{4U}{U^2 + 4(\lambda - \lambda')^2}.
 \end{aligned} \tag{7.9}$$

( $U=U/t$ ). Входящие в полученные уравнения величины  $Q$  и  $B$  определяются нормировкой на число спинов вверх  $M$  и полное число электронов  $N$ :

$$\int_{-B}^B d\lambda\sigma(\lambda) = M / N_a, \quad \int_{-Q}^Q dp\rho(p) = N / N_a. \tag{7.10}$$

В таком континуальном представлении энергия основного состояния системы

$$E_0 = -2N_a \int_{-Q}^Q dp\rho(p) \cos p. \tag{7.11}$$

Естественно, энергия системы будет зависеть от  $M$  и  $N$  через параметр  $Q$  с учетом (7.10), так что

$$E_0 = E_0(M, M', U), \quad M' = N - M.$$

Либ и Маттис доказали, что основное состояние фермионной системы – синглетное. Это означает, что все числа  $\lambda$  заполняют весь интервал  $(-\infty, +\infty)$ , т.е. всюду в интегралах надо положить  $B=\infty$ , а исходя из соотношения (7.10) для  $\lambda$  и  $p$  следует также, что  $Q=\pi$ . Тогда уравнения (7.9) можно решить методом Фурье и получить

$$\begin{aligned}
 \sigma(\lambda) &= \frac{1}{\pi} \int_0^\infty \frac{\cos(\omega\lambda) J_0(\omega)}{\exp(\omega U/4) + \exp(-\omega U/4)} d\omega, \\
 \rho(p) &= \frac{1}{2\pi} + \frac{1}{\pi} \cos p \int_0^\infty \frac{\cos(\omega \sin p) J_0(\omega)}{1 + \exp(\omega U/2)} d\omega.
 \end{aligned} \tag{7.12}$$

## СОВРЕМЕННЫЕ ПРОБЛЕМЫ ФИЗИКИ ТВЕРДОГО ТЕЛА

Для синглетного основного состояния ( $M = M' = N_a/2$ ) энергию можно рассчитать из (7.11):

$$E_0\left(\frac{1}{2}N_a, \frac{1}{2}N_a, U\right) = -4N_a \int_0^\infty \frac{J_0(\omega)J_1(\omega)}{\omega[1 + \exp(\omega U/2)]} d\omega. \quad (7.13)$$

В формулах (7.12)–(7.13)  $J_0$  и  $J_1$  – функции Бесселя нулевого и первого порядка.

Исследуем теперь с помощью полученных *точных* результатов, является ли основное состояние проводящим или диэлектрическим. Для этого необходимо вычислить следующие химические потенциалы ( $M = N_a/2$ ):

$$\begin{aligned} \mu_+ &= E_0(M+1, M, U) - E_0(M, M, U), \\ \mu_- &= E_0(M, M, U) - E_0(M-1, M, U). \end{aligned} \quad (7.14)$$

В одночастичном спектре величина  $\mu_+ - \mu_-$  является щелью между верхней и нижней хаббардовскими подзонами (см. рис. 7.1). Поэтому при половинном заполнении (заполнена нижняя подзона), если  $\mu_+ > \mu_-$ , то состояние диэлектрическое, в противном случае – металлическое. Из результатов (7.12)–(7.13) можно получить:

$$\begin{aligned} \mu_+ &= U - \mu_-, \\ \mu_- - 2 &= -4 \int_0^\infty \frac{J_1(\omega)}{\omega[1 + \exp(\omega U/2)]} d\omega = \\ &= -4 \sum_{n=1}^\infty (-1)^n \left[ \left(1 + \frac{1}{4}n^2U^2\right)^{1/2} - \frac{1}{2}nU \right]. \end{aligned} \quad (7.15)$$

Из (7.15) в предельных случаях получаем:

$$\mu_+ - \mu_- = \begin{cases} U - 4 - \frac{16}{U} \ln 2 \rightarrow \infty, & U \gg 1; \\ \frac{4}{\pi} \sqrt{\frac{U}{2}} \sum_{n=0}^\infty \frac{\exp\{-4\pi/U[2n+1]\}}{(2n+1)^3} \rightarrow +0, & U \rightarrow 0. \end{cases} \quad (7.16)$$

Таким образом,  $\mu_+ > \mu_-$ , т.е. одномерная модель Хаббарда всегда находится в состоянии изолятора. Это состояние, когда имеются две подзоны, расщепленные кулоновским взаимодействием  $U$  и с заполненной нижней подзоной, называют “*хаббардовский диэлектрик*”.

### Задачи

**Задача 7.1.** Доказать операторные тождества:

$$\begin{aligned} \exp\{-i\varphi a_{i\sigma}^+ a_{i\sigma}\} a_{i\sigma} \exp\{i\varphi a_{i\sigma}^+ a_{i\sigma}\} &= a_{i\sigma} \exp(i\varphi), \\ \exp\{-i\varphi a_{i\sigma}^+ a_{i\sigma}\} a_{i\sigma}^+ \exp\{i\varphi a_{i\sigma}^+ a_{i\sigma}\} &= a_{i\sigma}^+ \exp(-i\varphi). \end{aligned}$$

Указание: продифференцировать левую часть тождеств по переменной  $\varphi$ .

**Задача 7.2.** Показать, что замена  $t \rightarrow -t$  не меняет спектр модели Хаббарда, если перескок происходит только между ближайшими соседями.

Решение. Разобьем узлы на две подрешетки  $A$  и  $B$ , вложенные одна в другую, так что ближайшим соседом узла  $A$  обязательно является узел  $B$  и наоборот. Для всех узлов  $A$  сделаем унитарное преобразование

$$U = \exp\{i\pi \sum_{\sigma} \sum_{i_A} a_{i\sigma}^+ a_{i\sigma}^A\},$$

которое меняет знак операторов  $A$ :  $a_{i\sigma}^+ \rightarrow -a_{i\sigma}^+, a_{i\sigma} \rightarrow -a_{i\sigma}$ . Это следует из операторного тождества:  $\exp\{-i\varphi a_{i\sigma}^+ a_{i\sigma}\} a_{i\sigma} \exp\{i\varphi a_{i\sigma}^+ a_{i\sigma}\} = a_{i\sigma} \exp(i\varphi)$ , которое несложно доказать непосредственным дифференцированием по параметру  $\varphi$  (см. задачу 7.1). Применим оператор  $U$  к гамильтониану Хаббарда:  $U^{-1} \bar{H} U$ . Рассмотрим перескоковый член. Заметим, что всегда имеем в нем комбинацию  $a^{+A} a^B$  или  $a^{+B} a^A$ . Очевидно, что унитарное преобразование, изменяя знак только оператора  $A$ , изменит и весь знак перед членом. Легко понять, что в кулоновском члене число изменений знаков всегда четно:

$$U^{-1} a^{+A} a^A a^{+A} a^A U = U^{-1} a^{+A} U U^{-1} a^A U U^{-1} a^{+A} U U^{-1} a^A U = a^{+A} a^A a^{+A} a^A.$$

Таким образом, взаимодействующий член инвариантен относительно такого унитарного преобразования. А так как

$$\begin{aligned} U^{-1} \bar{H} U U^{-1} \Psi U &= U^{-1} E U U^{-1} \Psi U = E U^{-1} \Psi U \Rightarrow \\ &\Rightarrow U^{-1} \bar{H} U \Psi = E \Psi, \quad \Psi = U^{-1} \Psi U, \end{aligned}$$

то спектр  $E$  не изменился, но при этом перескок  $t$  изменился на  $-t$ , что и требовалось доказать.

**Задача 7.3.** Показать, что гамильтониан Хаббарда (7.3) коммутирует с оператором полного числа частиц и полной проекции спина на ось  $z$ .

**Задача 7.4.** Пусть  $N_a$  – число узлов;  $M$  – число спинов вверх;  $M'$  – число спинов вниз;  $N = M + M'$  – число электронов. Доказать следующие соотношения для энергии в модели Хаббарда:

$$\begin{aligned} E(M, M', U) &= MU + E(M, N_a - M', -U), \\ E(M, M', U) &= M' U + E(N_a - M, M', -U). \end{aligned}$$

Указание: перейти к дырочному представлению для электронов со спином вниз в первом случае и со спином вверх во втором.

## СОВРЕМЕННЫЕ ПРОБЛЕМЫ ФИЗИКИ ТВЕРДОГО ТЕЛА

**Задача 7.5.** Рассчитать число возможных узельных состояний (размер гильбертова пространства) в модели Хаббарда при:

1) числе узлов  $N_a=12$ , числе электронов со спином вверх  $M=4$ , со спином вниз  $M'=3$ ;

2)  $N_a=12, M=3, M'=3$ ;

3)  $N_a=8, M=4, M'=4$ ;

4)  $N_a=8, M=2, M'=3$ .

**Задача 7.6.** Решить интегральные уравнения Либя и Ву методом Фурье для плотностей распределения  $\rho(p)$  и  $\sigma(\lambda)$  в основном состоянии одномерной модели Хаббарда.

**Задача 7.7.** Получить асимптотические соотношения для разности химических потенциалов  $\mu_+ - \mu_-$  в пределе  $U \rightarrow 0$  и  $U \rightarrow \infty$  для одномерной модели Хаббарда исходя из точного соотношения (7.15).

Указание: в одном предельном случае брать интегральный вариант (7.15), в другом – выражение (7.15) в виде суммы.

### 8. $t$ - $J$ -модель. Вывод из модели Хаббарда. Модификации

Еще одна из популярных модификаций модели Хаббарда –  $t$ - $J$ -модель получается в пределе сильного кулоновского отталкивания. Экспериментальные данные говорят, что как раз имеется большое кулоновское отталкивание на медной орбитали. Покажем в этом разделе не только ее последовательный вывод, но также и эквивалентность антиферромагнитной модели Гейзенберга и модели Хаббарда вблизи половинного заполнения при  $U/t \gg 1$ .

Для этого формально перепишем гамильтониан Хаббарда, разделив его на несколько слагаемых:

$$\hat{H} = T_d + T_h + T_{mix} + V, \quad (8.1)$$

где

$$\begin{aligned} V &= \sum_i U n_{i\uparrow} n_{i\downarrow}, \quad T_d = -t \sum_{i \neq j, \sigma} (n_{i-\sigma} a_{i\sigma}^+ a_{j\sigma} n_{j-\sigma} + h.c.), \\ T_h &= -t \sum_{i \neq j, \sigma} \{(1 - n_{i-\sigma}) a_{i\sigma}^+ a_{j\sigma} (1 - n_{j-\sigma}) + h.c.\}, \\ T_{mix} &= -t \sum_{i \neq j, \sigma} \{(1 - n_{i-\sigma}) a_{i\sigma}^+ a_{j\sigma} n_{j-\sigma} + n_{i-\sigma} a_{i\sigma}^+ a_{j\sigma} (1 - n_{j-\sigma}) + h.c.\}. \end{aligned} \quad (8.2)$$

Часть гамильтониана  $T_d$  описывает коррелированные перескоки с узла на узел со спином  $\sigma$ , когда узлы заняты электронами с противоположным спином  $-\sigma$ , член  $T_h$ , наоборот, описывает перескоки с узлами, не заполненными электронами с противоположным спином, а  $T_{mix}$  – процессы перескока, когда либо один, либо другой (но не два одновременно) узлы, участвующие в перескоке, заняты электроном с противоположным спином.

В пределе  $U/t \gg 1$  самый малый вклад дает член  $T_d$ , так как этот процесс связан с большой добавкой к энергии электрона  $\sim U$ . Попробуем исключить это слагаемое.

Рассмотрим некоторое унитарное преобразование гамильтониана, не меняющее его спектра:

$$H_{eff} = \exp(-iS) \hat{H} \exp(iS).$$

## СОВРЕМЕННЫЕ ПРОБЛЕМЫ ФИЗИКИ ТВЕРДОГО ТЕЛА

Предположим, что  $S$  мало по параметру  $t/U$ , и в первом приближении:

$$H_{eff} = (1 - iS)\hat{H}(1 + iS) = \hat{H} - i[S, \hat{H}]. \quad (8.3)$$

Определим эффективный гамильтониан и унитарное преобразование. Ищем  $S$ , удовлетворяющее соотношению

$$i[S, T_d + T_h + V] = T_{mix}. \quad (8.4)$$

Отсюда

$$H_{eff} = T_d + T_h + V - i[S, T_{mix}]. \quad (8.5)$$

Членом  $V$  можно пренебречь, так как при больших  $U$  вероятность нахождения на одном узле двух электронов мала. По этой же причине пренебрежем и  $T_d$ . Тогда имеем:

$$H_{eff} \cong T_h - i[S, T_{mix}]. \quad (8.6)$$

Предположим, что  $|n\rangle$  – собственные волновые функции оператора  $T_d + T_h + V$ , а  $\varepsilon_n$  – собственные энергии. Тогда из (8.4) получаем:

$$\begin{aligned} i \langle n | S(T_d + T_h + V) | m \rangle - i \langle n | (T_d + T_h + V) S | m \rangle &= \\ = \langle n | T_{mix} | m \rangle &\Rightarrow \\ \Rightarrow i \langle n | S | m \rangle \varepsilon_m - i \langle n | S | m \rangle \varepsilon_n = \langle n | T_{mix} | m \rangle &\Rightarrow \\ \Rightarrow \langle n | S | m \rangle = \frac{\langle n | T_{mix} | m \rangle}{i(\varepsilon_m - \varepsilon_n)}. \end{aligned} \quad (8.7)$$

Просуммируем последнее выражение в (8.7) и воспользуемся полнотой собственных функций, тогда для  $S$  получим:

$$\begin{aligned} \sum_{n,m} |n\rangle \langle n | S | m \rangle \langle m| &= \sum_{n,m} |n\rangle \frac{\langle n | T_{mix} | m \rangle}{i(\varepsilon_m - \varepsilon_n)} \langle m|, \\ \sum_n |n\rangle \langle n| &\Rightarrow S = \sum_{n,m} |n\rangle \frac{\langle n | T_{mix} | m \rangle}{i(\varepsilon_m - \varepsilon_n)} \langle m|. \end{aligned} \quad (8.8)$$

Вблизи половинного заполнения при большом  $U$  любые возбуждения системы над основным с точностью до  $t/U$  будут  $\varepsilon_m - \varepsilon_n = \pm U$ . Отсюда

Часть 2. ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНАЯ СВЕРХПРОВОДИМОСТЬ

$$S = \frac{1}{iU} \sum_{n>m} |n\rangle \langle n| T_{mix}^1 |m\rangle \langle m| + \frac{1}{-iU} \sum_{n<m} |n\rangle \langle n| T_{mix}^2 |m\rangle \langle m|. \quad (8.9)$$

Здесь  $T_{mix}^1$  и  $T_{mix}^2$  – части оператора  $T_{mix}$ , соответствующие увеличению (уменьшению) энергии.

Определим правильно знаки в выражении (8.9). В выражении для  $T_{mix}$  (8.2) первое слагаемое  $[\sim (1 - n_{i-\sigma}) a_{i\sigma}^+ a_{j\sigma} n_{j-\sigma}]$  понижает энергию на  $U$  (т.е. совпадает с  $T_{mix}^2$ ), так как электрон уходит с дважды заполненного узла  $j$  на пустой узел  $i$ . Второе слагаемое  $[n_{i-\sigma} a_{i\sigma}^+ a_{j\sigma} (1 - n_{j-\sigma})]$ , наоборот, повышает энергию на  $U$  (т.е. совпадает с  $T_{mix}^1$ ). Несложно доказать, что эрмитово-сопряженная часть  $T_{mix}$  совпадает с первой с точностью до замены  $T^1 \leftrightarrow T^2$  и дополняет до полного суммирования ( $n < m + n > m = n, m$ ) в (8.9). Поэтому в итоге из (8.9) имеем, используя полноту волновых функций:

$$S = -\frac{it}{U} \sum_{i \neq j, \sigma} \{ n_{i-\sigma} a_{i\sigma}^+ a_{j\sigma} (1 - n_{j-\sigma}) - (1 - n_{i-\sigma}) a_{i\sigma}^+ a_{j\sigma} n_{j-\sigma} \}. \quad (8.10)$$

Учитывая (8.6), найдем коммутатор  $i[S, T_{mix}]$ . Если обозначить

$$\begin{aligned} A &= -t \sum_{i \neq j, \sigma} n_{i-\sigma} a_{i\sigma}^+ a_{j\sigma} (1 - n_{j-\sigma}), \\ B &= -t \sum_{i \neq j, \sigma} (1 - n_{i-\sigma}) a_{i\sigma}^+ a_{j\sigma} n_{j-\sigma}, \end{aligned} \quad (8.11)$$

то согласно (8.2) и (8.10) находим:

$$\begin{aligned} T_{mix} &= A + B, \quad S = \frac{i}{U} (A - B), \\ i[S, T_{mix}] &= -\frac{2}{U} [A, B] = \\ &= -\frac{2t^2}{U} \left[ \sum_{i \neq j, \sigma} n_{i-\sigma} a_{i\sigma}^+ a_{j\sigma} (1 - n_{j-\sigma}), \sum_{i \neq j, \sigma} (1 - n_{i-\sigma}) a_{i\sigma}^+ a_{j\sigma} n_{j-\sigma} \right]. \end{aligned} \quad (8.12)$$

## СОВРЕМЕННЫЕ ПРОБЛЕМЫ ФИЗИКИ ТВЕРДОГО ТЕЛА

Введем теперь спиновые операторы с полной проекцией спина 1/2 следующим образом:

$$S_i^+ = a_{i\uparrow}^+ a_{i\downarrow}, \quad S_i^- = a_{i\downarrow}^+ a_{i\uparrow}, \quad S_i^Z = \frac{1}{2}(n_{i\uparrow} - n_{i\downarrow}), \quad (8.13)$$

$$S_i^+ = S_i^X + iS_i^Y, \quad S_i^- = S_i^X - iS_i^Y.$$

Легко проверить, что введенные таким образом операторы являются обычными операторами спина 1/2, подчиняются всем коммутационным соотношениям и выражаются через матрицы Паули:  $S^X = 1/2\sigma^X$ ,  $S^Y = 1/2\sigma^Y$ ,  $S^Z = 1/2\sigma^Z$ .

Используя (8.13), после громоздких, но достаточно простых преобразований из (8.12) получаем:

$$i[S, T_{mix}] = -\frac{2t^2}{U} \sum_{ij} (\vec{S}_i \vec{S}_j - \frac{1}{4} n_i n_j). \quad (8.14)$$

Окончательно, учитывая (8.6), находим эффективный гамильтониан, который и является искомым гамильтонианом  $t$ - $J$ -модели:

$$H_{t-J} = -t \sum_{i \neq j, \sigma} \{(1 - n_{i-\sigma}) a_{i\sigma}^+ a_{j\sigma} (1 - n_{j-\sigma}) + h.c.\} + \frac{2t^2}{U} \sum_{ij} (\vec{S}_i \vec{S}_j - \frac{1}{4} n_i n_j). \quad (8.15)$$

Гамильтониан (8.15) – предельный случай гамильтониана Хаббарда при больших  $U$  вблизи половинного заполнения. Ровно при половинном заполнении, когда на каждый узел приходится один электрон, перескоковый член зануляется, и модель (8.15) становится антиферромагнитной моделью Гейзенберга (с точностью до несущественной постоянной):

$$H_{eff} = \frac{2t^2}{U} \sum_{ij} (\vec{S}_i \vec{S}_j - \frac{1}{4}) \quad (8.16)$$

с эффективным обменным интегралом  $J=2t^2/U$ . Заметим, что величина  $J \sim 0.1-0.5$  эВ (так как  $t \sim 1$  эВ,  $U \sim 3-10$  эВ), что вполне согласуется с оценками обменного интеграла. Таким образом, антиферромагнитный гамильтониан Гейзенберга является предельным случаем модели Хаббарда при больших  $U$  и половинном заполнении.

## Часть 2. ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНАЯ СВЕРХПРОВОДИМОСТЬ

Последнее выражение (8.16) в несколько более упрощенном подходе получено в задаче в конце параграфа.

Возвращаясь к  $t$ - $J$ -модели (8.15), заметим, что операторы в ней действуют в ограниченном гильбертовом пространстве с исключенными двухчастичными состояниями, так что перескоки с узла на узел все перенормированы как  $a_{i\sigma} \rightarrow a_{i\sigma}(1 - n_{i,-\sigma})$ . Таким образом, электроны со спином вверх при передвижении по решетке чувствуют электроны со спином вниз, так что перескок невозможен, если противоположный спин занят. Фактически, сильные корреляции исходной модели Хаббарда в этой модели учтены таким запретом на двукратное (с разными спинами) заполнение узлов.

Последовательный учет сильных корреляций, возможность описания движения дырок на фоне АФМ-упорядочения, а главное – относительная простота, определили очень большое распространение этой модели в теории ВТСП. При этом  $t$ - $J$ -модель в целом стала как бы шире своей исходной модели (Хаббарда), так что параметры  $t$  и  $J$  при аналитических и численных расчетах не считаются связанными между собой по величине.

Существуют модификации этой модели, например  $t - t' - J$ -модель, в которой добавляется член с  $t'$ , отвечающий за перескоки через узел на следующий, сопровождаемые переворотом спина, и др. Это слагаемое появляется при учете по теории возмущений по параметру  $t/U$  следующих членов при выводе из модели Хаббарда. Зачастую такая модель более точно описывает низколежащие возбуждения.

### Задачи

**Задача 8.1.** Показать, что введенные соотношениями (8.3) операторы являются спиновыми операторами  $S=1/2$ .

**Задача 8.2.** Выразить коммутатор  $i[S, T_{mix}]$  (8.2) через спиновые операторы, т.е. получить соотношение (8.4).

**Задача 8.3.** Получить ровно при половинном заполнении зоны из модели Хаббарда антиферромагнитную модель Гейзенберга при  $t/U \ll 1$ .

**Решение.** Ровно при половинном заполнении, согласно зонной картине (см. рис. 7.1), основное состояние (назовем его  $|\alpha\rangle$ , нижняя хаббардовская зона) отделено от возбужденных ( $|\beta\rangle$ , в верхней хаббардовской зоне) конечной щелью

## СОВРЕМЕННЫЕ ПРОБЛЕМЫ ФИЗИКИ ТВЕРДОГО ТЕЛА

$\sim U$ . Эффективный гамильтониан будем строить, отталкиваясь от “нулевого”, кинетического члена модели Хаббарда, описывающего носители в основном состоянии, так что полная модель имеет следующий вид:

$$H = H_0 + H'; \quad H_0 = -t \sum_{i \neq j, \sigma} a_{i\sigma}^+ a_{j\sigma}.$$

Здесь  $H'$  – поправка, связанная с взаимодействием и забросом в верхнюю хаббардовскую зону. Эту часть гамильтониана получим, разложившись до второго порядка по теории возмущений:

$$H' = \langle \alpha | H_0 | \alpha \rangle + \sum_{\beta \neq \alpha} \frac{|\langle \beta | H_0 | \alpha \rangle|^2}{\langle \alpha | H_0 | \alpha \rangle - \langle \beta | H_0 | \beta \rangle}.$$

Все возбужденные состояния отделены от основного энергетической щелью  $\sim U$ , поэтому можно с высокой точностью полагать

$$\langle \beta | H_0 | \beta \rangle - \langle \alpha | H_0 | \alpha \rangle \cong U.$$

Отсюда имеем:

$$H' = -\frac{1}{U} \sum_{\beta \neq \alpha} |\langle \beta | H_0 | \alpha \rangle|^2 = -\frac{1}{U} \left[ \sum_{\beta} |\langle \beta | H_0 | \alpha \rangle|^2 - |\langle \alpha | H_0 | \alpha \rangle|^2 \right].$$

Учтем полноту и ортонормированность волновых функций, т.е.:

$$\sum_{\beta} |\langle \beta | H_0 | \alpha \rangle|^2 = \sum_{\beta} \langle \alpha | H_0 | \beta \rangle \langle \beta | H_0 | \alpha \rangle, \quad \sum_{\beta} |\langle \beta | \beta \rangle| = 1.$$

Откуда немедленно следует

$$\sum_{\beta} |\langle \beta | H_0 | \alpha \rangle|^2 = \langle \alpha | H_0^2 | \alpha \rangle.$$

Окончательно находим:

$$H' = -\frac{1}{U} \left( \langle \alpha | H_0^2 | \alpha \rangle - |\langle \alpha | H_0 | \alpha \rangle|^2 \right).$$

Но в случае изолятора, ровно при половинном заполнении зон, когда уровень Ферми в диэлектрической щели, средняя кинетическая энергия равна нулю, т.е.

$$\langle \alpha | H_0 | \alpha \rangle \cong 0.$$

Поэтому

$$H' = -\frac{1}{U} \langle \alpha | H_0^2 | \alpha \rangle,$$

или, после подстановки:

$$H' = -\frac{t^2}{U} \sum_{ijj'} a_{i\sigma}^+ a_{i\sigma} a_{i'\sigma}^+ a_{i'\sigma}$$

В последнем выражении имеются два слагаемых, у которых энергия минимальна. Это, во-первых, диагональный член  $i=j, i'=j'$ , т.е.

Часть 2. ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНАЯ СВЕРХПРОВОДИМОСТЬ

$$\delta E_1 = -\frac{t^2}{U} \sum_{ij} n_i n_j,$$

и, во-вторых, слагаемое, обеспечивающее суперобмен типа  $j'\sigma' \rightarrow i\sigma, j\sigma \rightarrow i'\sigma'$ , которое можно записать так:

$$\begin{aligned} \delta E_2 &= -\frac{t^2}{U} \sum_{ij} (a_{i\uparrow}^+ a_{j\uparrow} + a_{i\downarrow}^+ a_{j\downarrow}) (a_{j\uparrow}^+ a_{i\uparrow} + a_{j\downarrow}^+ a_{i\downarrow}) = \\ &= -\frac{t^2}{U} \sum_{ij} [a_{i\uparrow}^+ a_{j\uparrow} a_{j\uparrow}^+ a_{i\uparrow} + a_{i\downarrow}^+ a_{j\downarrow} a_{j\downarrow}^+ a_{i\downarrow} + a_{i\uparrow}^+ a_{j\uparrow} a_{j\downarrow}^+ a_{i\downarrow} + a_{i\downarrow}^+ a_{j\downarrow} a_{j\uparrow}^+ a_{i\uparrow}] \end{aligned}$$

Можно показать, что остальные слагаемые из-за появления двойных заполнений на узле с противоположными спинами тут же увеличивают энергию на величину  $\sim U$ .

Введем спиновые операторы по следующим законам:

$$\begin{aligned} S_i^+ &= a_{i\uparrow}^+ a_{i\downarrow}; \quad S_i^- = a_{i\downarrow}^+ a_{i\uparrow}; \quad S_i^Z = \frac{1}{2} (a_{i\uparrow}^+ a_{i\uparrow} - a_{i\downarrow}^+ a_{i\downarrow}); \\ S_i^X &= S_i^X + iS_i^Y; \quad S_i^- = S_i^X - iS_i^Y; \\ S_i^X &= \frac{1}{2} (S_i^+ + S_i^-), \quad S_i^Y = \frac{1}{2i} (S_i^+ - S_i^-). \end{aligned}$$

Далее, подставляя эти соотношения в  $\delta E_2$ , после простых, но громоздких преобразований (полезно читателю убедиться в справедливости полученного ниже ответа), и комбинируя с  $\delta E_1$ , получаем искомый ответ (точно при половинном заполнении):

$$H' = \frac{2t^2}{U} \sum_{ij} (\vec{S}_i \vec{S}_j - \frac{1}{4} n_i n_j); \quad n_i = n_{i\uparrow} + n_{i\downarrow}.$$

## 9. Многозонная модель Эмери для плоскости $\text{CuO}_2$

Как мы отмечали ранее, к настоящему моменту общепринято, что за транспортные и сверхпроводящие свойства ВТСП отвечают, главным образом, электроны на внешних оболочках атомов меди и кислорода. При этом  $d$ -орбиталь иона меди  $\text{Cu}^{2+}$ , электроны которой в основном участвуют в переносе заряда, имеет  $d_{x^2-y^2}$ -симметрию. Она гибридизуется с двумя  $p$ -орбиталями ( $p_x$  и  $p_y$ ) иона  $\text{O}^{2-}$ . В отсутствие допирования (одна дырка на каждую элементарную ячейку в плоскости  $\text{CuO}_2$ ) ВТСП хорошо описываются моделью локализованных состояний со спином  $1/2$ , что отражает антиферромагнетизм этих соединений. Для описания движения дырок в плоскости  $\text{CuO}_2$  с учетом всех особенностей электронной структуры ВТСП, различия атомных уровней на медных и кислородных узлах, а также кулоновского взаимодействия на узлах меди, кислорода и между ними, Эмери предложил свою модель [86]. Она правильно описывает топологию плоскости  $\text{CuO}_2$ , т.е. учитывает, что ближайшими соседями атомов меди являются четыре атома кислорода и наоборот, движение носителей с кислородных орбиталей на медные осуществляется на два ближайших медных узла (см. рис. 3.4). Эмери предложил отсчитывать состояния от полностью заполненных  $p$ - и  $d$ -орбиталей, т.е. описывать все дырочными носителями.

Гамильтониан двумерной многозонной модели Эмери в дырочном представлении имеет следующий вид:

$$H_E = -t \sum_{\langle ik \rangle, \sigma} (d_{i\sigma}^+ p_{k\sigma} + h.c.) + \varepsilon \sum_{k, \sigma} n_{k\sigma} + U_d \sum_i n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} + U_p \sum_k n_{k\uparrow} n_{k\downarrow} + V \sum_{\langle ik \rangle, \sigma \sigma'} n_{i\sigma} n_{k\sigma'} \quad (9.1)$$

где  $d_{i\sigma}^+$  и  $p_{k\sigma}^+$  – операторы рождения дырки в состояниях  $d_{x^2-y^2}$  и  $p_x$ ,  $p_y$  соответственно;  $\langle ik \rangle$  означает суммирование по ближайшим соседям; индекс  $i$  относится к узлам меди, индекс  $k$  – к узлам кислорода;  $n_{i\sigma} = d_{i\sigma}^+ d_{i\sigma}$ ,  $n_{k\sigma} = p_{k\sigma}^+ p_{k\sigma}$  – числа заполнения медных и кислородных узлов.

## Часть 2. ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНАЯ СВЕРХПРОВОДИМОСТЬ

родных состояний соответственно;  $t$  – матричный элемент (интеграл перекрытия волновых функций) перескока из медного на кислородный узел;  $\varepsilon = \varepsilon_p - \varepsilon_d$  – разность энергий дырки на узлах кислорода и меди;  $U_d$ ,  $U_p$ , и  $V$  – энергии кулоновского отталкивания дырок на узлах меди, кислорода и между ними соответственно. Отметим, что для перехода в (9.1) от дырочного представления к электронному следует провести перенормировку параметра  $\varepsilon$ , оставив параметры  $t$ ,  $U_d$ ,  $U_p$  и  $V$  без изменения.

Вакуумом для гамильтониана (9.1) является электронная конфигурация  $\text{Cu}3d^{10}O2p^6$  (валентное состояние  $\text{Cu}^+O^{2-}$ ). В недопированных соединениях  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  и  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  с  $\delta > 0.5$  на каждый атом меди в плоскости  $\text{CuO}_2$  приходится одна дырка (электронная конфигурация  $\text{Cu}3d^9O2p^6$ , валентное состояние  $\text{Cu}^{2+}O_{2-}$ ), что обуславливает выбор  $\varepsilon > 0$  в (9.1). Допирование (например, частичная замена  $\text{La}^{3+}$  на  $\text{Sr}^{2+}$  в  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  или уменьшение дефицита кислорода  $\delta$  в  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ) приводит к росту концентрации дырок в слоях  $\text{CuO}_2$ , которые занимают, в соответствии с экспериментальными данными, преимущественно кислородные орбитали (из-за большой величины  $U_d$ ). Заметим, что этот факт невозможно учесть в рамках модели Хаббарда и  $t$ - $J$ -модели. Другой тип допирования реализуется в соединениях типа  $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$  при частичном замещении  $\text{Nd}^{3+}$  на  $\text{Ce}^{4+}$ : число дырок на медных орбиталях уменьшается, а кислородные орбитали остаются пустыми, что эквивалентно увеличению числа электронов в системе (электронное допирование). Таким образом, в одной модели можно описать большой класс как дырочных, так и электронных ВТСП.

Заметим, что учет антисимметрии волновых функций  $d_{x^2-y^2}$  и  $p_{x,y}$ -орбиталей в гамильтониане (9.1) приводит к тому, что матричный элемент перескока медь-кислород меняет знак при движении в перпендикулярных направлениях по цепочкам -Cu-O-Cu-O- в плоскости  $\text{CuO}_2$ . Однако используя известное унитарное преобразование Либа и Ву (см. раздел 8), можно привести параметр  $t$  к одному знаку – в соответствии с (9.1).

Следует отметить, что в гамильтониане (9.1) не учтены перескоки между атомами кислорода в пределах одной ячейки. (По-

## СОВРЕМЕННЫЕ ПРОБЛЕМЫ ФИЗИКИ ТВЕРДОГО ТЕЛА

скольку матричный элемент перескоков кислород-кислород  $t_{pp}$  существенно меньше, чем медь-кислородный, то, по оценкам, учет  $t_{pp}$  приводит лишь к небольшим количественным изменениям результатов.) Однако в последнее время стало ясно, что даже небольшая величина параметра  $t_{pp}$  может привести к особенностям в дисперсионных кривых, к возможности спаривания и, самое главное, к лучшему согласованию с экспериментом. Типичные значения  $t_{pp} = -0.1 \div -0.5t$ , при этом к гамильтониану (9.1) добавляется следующее слагаемое:

$$H_{pp} = t_{pp} \sum_{\langle ik \rangle, \sigma} (p_{i\sigma}^+ p_{k\sigma} + h.c.). \quad (9.2)$$

Значения параметров в гамильтониане (9.1) для ВТСП могут быть получены на основе вычислений зонной структуры из первых принципов и анализа фотоэмиссионных спектров этих соединений. Согласно оценкам, характерные для ВТСП значения параметров равны:  $t=1 \div 1.7$  эВ,  $U_d=6 \div 10$  эВ,  $U_p=0 \div 4$  эВ,  $\varepsilon=1 \div 3$  эВ,  $V=0 \div 4$  эВ. Такой разброс, с одной стороны, делает выбор параметров (9.1) в значительной степени неопределенным, что осложняет исследование, а с другой, позволяет моделировать конкретные соединения путем соответствующего подбора параметров.

Даже в таком упрощенном виде (не учитывая перескоки на следующие за ближайшими узлы, прямые перескоки кислород-кислород и т.д.) гамильтониан (9.1) оказывается чрезвычайно сложным для теоретического анализа. Это связано, во-первых, с большой величиной  $U_d \gg t$ , что делает невозможным учет кулоновских корреляций по теории возмущений. Во-вторых,  $U_d$  не настолько велико, чтобы использовать различные редуцированные гамильтонианы, полученные разложением по параметру  $t/U_d$ . Разложение по параметру  $t/\varepsilon$  также не оправданно, так как  $\varepsilon \approx t$ . Большой разброс значений  $U_p$  и  $V$ , как отмечалось выше, делает выбор параметров (9.1) неопределенным, что только осложняет проблему. Отсутствие точных решений модели Эмери и затруднения, возникающие при попытках ее разумного упрощения, с необходимостью приводят к использованию различных неконтролируемых приближений, что зачастую обесценивает полученные результаты. Этим объясняется

## Часть 2. ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНАЯ СВЕРХПРОВОДИМОСТЬ

значительно возросший в последнее время интерес к численному моделированию электронной структуры небольших кластеров ВТСП, позволяющему получать в ряде случаев точные результаты.

Подчеркнем, что модель (9.1)-(9.2) является обобщенной моделью Хаббарда, и из нее в различных предельных случаях можно вывести и однозонную модель Хаббарда (по параметру  $t/\varepsilon \ll 1$  с эффективным движением носителей только по медной подрешетке), и  $t$ - $J$ -модель, и  $t$ - $t'$ - $J$ -модели, а при половинном по меди заполнении и  $U_d \gg t, \varepsilon$  антиферромагнитный гамильтониан Гейзенберга.

Заметим также, что гамильтониан (9.1) как типичная обобщенная модель Хаббарда коммутирует с операторами полного числа частиц и проекции полного спина на произвольно выбранную ось, поэтому модель (9.1) обычно исследуют для заданного числа частиц и проекции спина на ось  $z$ .

Гораздо более сложной, чем в простой модели Хаббарда, оказывается структура зон модели Эмери.

Рассмотрим сначала качественную картину зонной структуры полупроводника типа “charge-transfer” (с переносом заряда), который и описывает модель Эмери, соответствующую недопированной плоскости  $\text{CuO}_2$ . Для упрощения анализа следует положить  $U_p = V = 0$ , и оставить самый большой параметр взаимодействия  $U_d$  – кулоновское отталкивание на меди. На рис. 9.1. схематично изображена плотность состояний в модели Эмери, полученная из качественных соображений.

Рассмотрим сначала ситуацию без взаимодействия, т.е. положим в гамильтониане (9.1)  $U_d = 0$ . В этом случае задача нахождения спектра решается точно аналитически, и решение имеет следующий вид:

$$E(k) = \begin{cases} E_1(k) = -\varepsilon \\ E_{2,3}(k) = -\frac{\varepsilon}{2} \pm \frac{1}{2} \sqrt{\varepsilon^2 + 16t^2 \left( \sin^2\left(\frac{k_x a}{2}\right) + \sin^2\left(\frac{k_y a}{2}\right) \right)} \end{cases} \quad (9.3)$$

СОВРЕМЕННЫЕ ПРОБЛЕМЫ ФИЗИКИ ТВЕРДОГО ТЕЛА

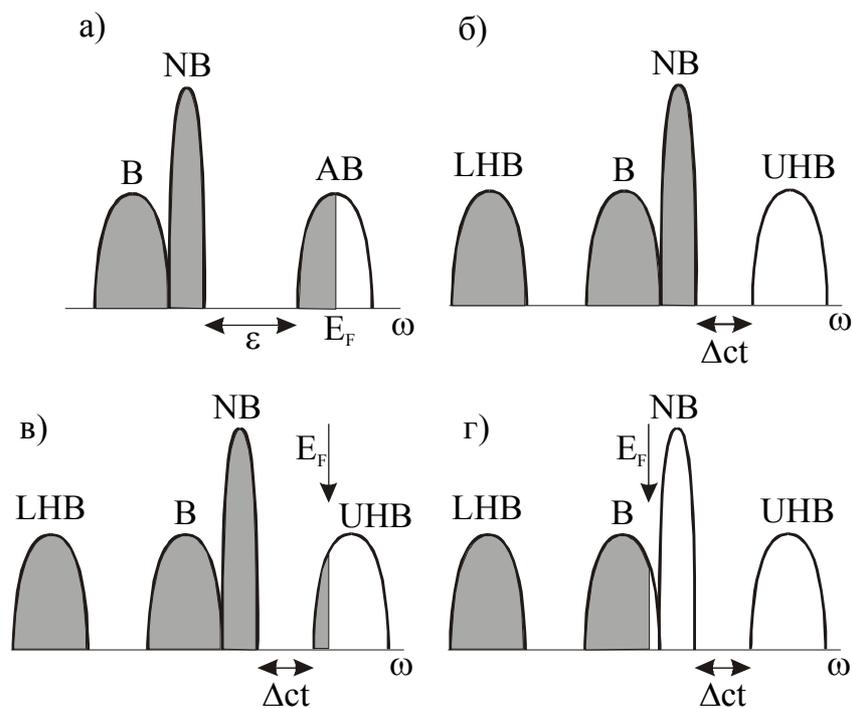


Рис. 9.1. Качественная картина плотности состояний в модели Эмери (электронное представление). Аббревиатуры зон определены в тексте:  
 а – корреляции в системе отсутствуют ( $U_d=U_p=V=0$ );  
 б – недопированное состояние при наличии в системе сильных кулоновских корреляций;  
 в – случай электронного допирования при наличии в системе сильных кулоновских корреляций;  
 г – случай дырочного допирования при наличии в системе сильных кулоновских корреляций

Зона  $E_1(\vec{k})$  получила название несвязывающей (*Nonbonding, NB*). При отсутствии перескоков кислород-кислород эта зона является бездисперсионной. Зоны с законом дисперсии  $E_{2,3}(\vec{k})$  называются связывающей (*Bonding, B*) и антисвязывающей (*Antibonding, AB*).

## Часть 2. ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНАЯ СВЕРХПРОВОДИМОСТЬ

Соответствующая плотность состояний приведена на рис. 9.1,*а* (только закон дисперсии перевернут ( $E \rightarrow -E$ ) для учета заполнения слева направо электронами). При этом, согласно (9.3), антисвязывающая зона (ее край) отстоит от несвязывающей на величину  $\varepsilon$ . Для недопированной системы уровень Ферми находится в середине антисвязывающей зоны, и в отсутствие взаимодействия система должна быть металлом.

Учет кулоновского отталкивания носителей приводит к расщеплению антисвязывающей зоны на нижнюю (*Lower Hubbard band, LHB*) и верхнюю (*Upper Hubbard band, UHB*) хаббардовские зоны (см. рис. 9.1,*б*), разнесенные на величину порядка  $U_d$ . При этом заполненные электронами состояния отделены от свободных оптической (полупроводниковой) щелью, “charge-transfer gap”,  $\Delta_{ct}$  ( $\sim \varepsilon$ ). Соответственно, “заливка” верхней хаббардовской зоны соответствует изменению валентного состояния меди  $d^9 \rightarrow d^{10}$ , а нижней —  $d^9 \rightarrow d^8$ .

В рамках приближения “жестких зон” уровень Ферми смещается при электронном допировании из оптической щели в верхнюю хаббардовскую зону (рис. 9.1,*в*), а при дырочном допировании — в связывающую зону (рис. 9.1,*г*).

### Задачи

**Задача 9.1.** Перейти в модели Эмери от дырочного к электронному представлению и выразить энергию системы электронов  $N_e \uparrow, N_e \downarrow$  через энергию дырок  $N_d \uparrow, N_d \downarrow$ .

Ответ:

$$E_e(N_e \uparrow, N_e \downarrow, U_d, U_p, V, \varepsilon) = E_d(N_d \uparrow, N_d \downarrow, U_d, U_p, V, U_d + 4V - U_p - \varepsilon) + N_{Cu}(U_d + 16V + 2U_p + 4\varepsilon) - (6N_{Cu} - N_e)(U_d + 8V),$$

где  $N_e$  — число электронов;  $N_{d\sigma} = N_{Cu} + N_{O\sigma} - N_{e\sigma}$  — число дырок со спином  $\sigma$ ;  $N_{Cu}$  — число атомов меди;  $N_O = 2N_{Cu}$  — число атомов кислорода.

**Задача 9.2.** Показать, что замена  $t \rightarrow -t$  не изменит спектра модели Эмери.

**Задача 9.3.** Доказать, что гамильтониан Эмери коммутирует с оператором числа частиц и полной проекции спина на ось  $z$ .

**Задача 9.4.** Получить спектр невзаимодействующей двумерной модели Эмери (9.3).

## СОВРЕМЕННЫЕ ПРОБЛЕМЫ ФИЗИКИ ТВЕРДОГО ТЕЛА

Указание: необходимо для диагонализации модели ввести три новые квазичастицы, соответственно трем зонам модели Эмери:  $d_{Cu}$ ,  $p_x$ ,  $p_y$ , связанные со старыми операторами каноническими преобразованиями, для них получить секулярные уравнения, потребовав диагональный вид гамильтониана, и определитель занулить.

**Задача 9.5.** Рассчитать плотность состояний и изоэнергетические поверхности невзаимодействующей модели Эмери, исходя из точно найденного спектра. Показать наличие явления нестинга и логарифмическую расходимость точно при половинном заполнении зоны (т.е. в недопированной ситуации, когда уровень Ферми – точно при  $-\epsilon$ ).

### 10. Аналитические подходы к проблеме спаривания в ВТСП, основанные на моделях Хаббарда, $t$ - $J$ , Эмери. Спиновый полярон

После краткого экскурса по наиболее адекватным сильно-коррелированным моделям ВТСП вернемся к обзору теоретических исследований по проблеме природы спаривания носителей заряда.

Если говорить об обоснованности непосредственного применения модели Хаббарда (и  $t$ - $J$ -модели) к плоскости  $\text{CuO}_2$  в ВТСП, то следует заметить, что для случая приблизительного равенства параметра кулоновского отталкивания на меди и разности узельных энергий меди и кислорода (т.е.  $U_d \sim \varepsilon$ ), а также в пределе сильного кулоновского отталкивания  $U_d \gg \varepsilon, t$ , дырочные носители столь сильно отталкиваются на узлах меди, что реализуют эффективные перескоки с кислорода на кислород через медь, с эффективной амплитудой  $t_{\text{eff}} \sim t^2/U_d, t^2/\varepsilon$  (и т.п.), при этом решетка фактически упрощается до квадратной (за эффективный "узел" выбирается конгломерат из атома меди и окружающих его четырех атомов кислорода), и можно говорить о простой модели Хаббарда (или  $t_{\text{eff}}$ - $J$ ) на местах, совпадающих с медной подрешеткой. Такой подход только опосредованно учитывает дырки, занимающие преимущественно кислородные орбитали при дырочном допировании ВТСП. Вопрос о сверхпроводимости в системе только с отталкивательным взаимодействием может быть дан только с учетом условий на химический потенциал, фиксирующий число частиц. Для появления спаривания носителей заряда необходимо принять во внимание то, что амплитуда перескока носителей между узлами зависит от заполнения узлов, что при приближении к половинному заполнению зон должно наиграть эффективное притяжение (так называемый кинематический механизм [87-88]). Покажем в схеме  $t$ - $J$ -модели один из наиболее простых вариантов близкого к такому подхода (см., например, [89]). Мы сразу подразумеваем, что к  $t$ - $J$ -модели сводится и модель Эмери в пределе большого  $U_d$  или  $\varepsilon$  (см. [90-91]).

Итак, мы стартуем с  $t$ - $J$ -модели, выведенной в разделе 8 из модели Хаббарда в пределе  $t/U \ll 1$ :

СОВРЕМЕННЫЕ ПРОБЛЕМЫ ФИЗИКИ ТВЕРДОГО ТЕЛА

$$H_{t-J} = -t \sum_{i \neq j, \sigma} \{ (1 - n_{i-\sigma}) a_{i\sigma}^+ a_{j\sigma} (1 - n_{j-\sigma}) + k.c \} + J \sum_{ij} (\vec{S}_i \vec{S}_j - \frac{1}{4} n_i n_j); \quad J = \frac{2t^2}{U}. \quad (10.1)$$

Именно первая кинетическая часть в (10.1) реализует суперобмен, т.е. электроны при перескоке “чувствуют” заполнение противоположного спина. Учтем явно вклад концентраций в приближении среднего поля, заменив концентрационные множители при перескоке выражением

$$(1 - n_{i-\sigma})(1 - n_{j-\sigma}) \cong (1 - \langle n_{i-\sigma} \rangle)(1 - \langle n_{j-\sigma} \rangle) = 1 - 2 \langle n_{-\sigma} \rangle + \langle n_{-\sigma} \rangle^2 \approx 1 - 2 \langle n_{-\sigma} \rangle = \delta. \quad (10.2)$$

Последнее соотношение в (10.2) учитывает малость дырочного допирования  $\delta$ , отсчитанного от половинного заполнения:

$$\langle n \rangle = 2 \langle n_{-\sigma} \rangle = 1 - \delta.$$

Введем так называемые операторы нелокального спаривания в следующем виде:

$$b_{ij}^+ = \frac{1}{\sqrt{2}} [a_{i\uparrow}^+ a_{j\downarrow}^+ - a_{i\downarrow}^+ a_{j\uparrow}^+]; \quad b_{ij} = \frac{1}{\sqrt{2}} [a_{j\downarrow} a_{i\uparrow} - a_{ij\uparrow} a_{i\downarrow}].$$

Эти операторы являются операторами рождения и уничтожения куперовских пар. После простых, но громоздких алгебраических преобразований, модель можно переписать в терминах этих операторов в виде:

$$H = -\delta \sum_{ij\sigma} t a_{i\sigma}^+ a_{j\sigma} - J \sum_{ij} b_{ij}^+ b_{ij}. \quad (10.3)$$

Модель (10.3) напоминает модель БКШ, обобщенную на нелокальное спаривание. Решим ее в приближении среднего поля.

Сначала переходим в фурье-представление в кинетической части, переписав ее в виде:

$$H_{kin} = - \sum_{k\sigma} \varepsilon_k a_{k\sigma}^+ a_{k\sigma}; \quad \varepsilon_k = 2\delta t \gamma_k; \quad \gamma_k = \sum_l \exp[ik\vec{r}_l]. \quad (10.4)$$

Коэффициент  $\gamma_k$  в законе дисперсии – фурье-компонента, просуммированная по ближайшим соседям, так что она имеет функциональную зависимость вида  $\cos k_x a + \cos k_y a$ .

## Часть 2. ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНАЯ СВЕРХПРОВОДИМОСТЬ

Введем далее так называемое аномальное среднее – параметр порядка, не равный нулю в сверхпроводящем состоянии:

$$\Delta_{ij} = \sqrt{2} \langle b_{ij} \rangle.$$

“Разрежем” взаимодействующий член по среднему полю:

$$H_{pot} = -J \sum_{ij} b_{ij}^+ b_{ij} = -\frac{J}{\sqrt{2}} \sum_{ij} [\Delta_{ij}^+ b_{ij} + \Delta_{ij} b_{ij}^+].$$

Далее, перейдем в фурье-представление, учитывая определения  $b_{ij}$ , и получим, например:

$$\sum_{ij} \Delta_{ij} b_{ij}^+ = \sum_k [\Delta_k a_{k\uparrow}^+ a_{-k\downarrow}^+]; \quad \Delta_k = \sum_l \Delta_l \exp[ik\vec{r}_l].$$

В последнем соотношении учли, что  $\Delta_{ij} = \Delta(i-j)$ . Полагаем также, что параметр порядка отличен от нуля только для ближайших соседей:

$$\Delta_k = \sum_l \Delta_l \exp[ik\vec{r}_l] = \Delta \sum_l \exp[ik\vec{r}_l] = \Delta \gamma_k.$$

Окончательно собирая все вместе, записываем гамильтониан, внося в него явно химпотенциал:

$$H = -\sum_{k\sigma} (\varepsilon_k - \mu) a_{k\sigma}^+ a_{k\sigma} - J \sum_k [\Delta \gamma_k a_{k\uparrow}^+ a_{-k\downarrow}^+ + h.c.]. \quad (10.5)$$

Введем новые квазичастицы преобразованиями, аналогичными преобразованиям Боголюбова с целью диагонализации (10.5):

$$\begin{aligned} \alpha_{k\uparrow}^+ &= u_k a_{k\uparrow}^+ - v_k a_{-k\downarrow}; & \alpha_{-k\downarrow}^+ &= u_k a_{-k\downarrow}^+ + v_k a_{k\uparrow}; \\ \alpha_{k\uparrow} &= u_k a_{k\uparrow} - v_k a_{-k\downarrow}^+; & \alpha_{-k\downarrow} &= u_k a_{-k\downarrow} + v_k a_{k\uparrow}^+. \end{aligned} \quad (10.6)$$

В новых операторах потребуем, чтобы модель была диагональна:

$$H = E_0 + \sum_{k\sigma} E_k \alpha_{k\sigma}^+ \alpha_{k\sigma},$$

где  $E_0$  – энергия основного состояния, а требование диагонализации (т.е. обнуление слагаемых вида  $\alpha\alpha, \alpha^+\alpha^+, \alpha_{k\sigma}^+\alpha_{k-\sigma}$  и т.д.), во-первых, накладывает условия на когерентные факторы  $u, v$ :

$$u_k^2 = \frac{1}{2}(1 + \xi_k / E_k); \quad v_k^2 = \frac{1}{2}(1 - \xi_k / E_k), \quad (10.7)$$

и, во-вторых, приводит к корневому закону дисперсии возмущений:

СОВРЕМЕННЫЕ ПРОБЛЕМЫ ФИЗИКИ ТВЕРДОГО ТЕЛА

$$E_k = \sqrt{\xi_k^2 + |J\Delta_k|^2}, \quad \xi_k = \varepsilon_k - \mu. \quad (10.8)$$

Теперь учтем уравнение нормировки (10.2)

$$\langle n \rangle = 2 \langle n_{-\sigma} \rangle = 1 - \delta.$$

Если использовать преобразования Боголюбова, то находим:

$$\langle n \rangle = \frac{2}{N} \sum_k \langle a_k^+ a_k \rangle; \quad \langle a_k^+ a_k \rangle = (1 - n_{-k}) v_k^2 + n_k u_k^2, \quad \langle n_k \rangle = \langle \alpha_k^+ \alpha_k \rangle.$$

Подставляя явные выражения для когерентных факторов, находим окончательно:

$$\delta = \frac{1}{N} \sum_p \frac{\varepsilon_p - \mu}{E_p} \operatorname{th} \left[ \frac{E_p}{2T} \right]. \quad (10.9)$$

Это первое уравнение для параметра порядка  $\Delta$  и химического потенциала  $\mu$ . Второе уравнение получаем из определения  $\Delta_{ij} = \sqrt{2} \langle b_{ij} \rangle$ . Используя его и преобразования Боголюбова, находим:

$$1 = \frac{J}{N} \sum_p \frac{\gamma_p^2}{E_p} \operatorname{th} \left[ \frac{E_p}{2T} \right]. \quad (10.10)$$

Система уравнений (10.9)–(10.10) позволяет найти уравнение для параметра порядка как функцию температуры, а также проанализировать критическую температуру как функцию концентрации носителей. Так, в случае малых концентраций  $\delta \ll J/t$  можно показать, что  $T_c = 2J/3$ , а при больших  $\delta \gg J/t$  находим  $T_c \sim J \exp(-t\delta/2J)$ . Кроме того, при  $\delta \rightarrow 0$  также  $T_c \rightarrow 0$ . Таким образом, качественно можно воспроизвести нелинейную зависимость критической температуры в ВТСП от степени допирования (рис. 10.1), наблюдаемую экспериментально.

Рассмотренный подход – не единственный, но более сложные аналитические модели громоздки, и, как правило, результаты лишь качественно описывают один экспериментальный факт, наблюдаемый в высокотемпературных соединениях.

Часть 2. ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНАЯ СВЕРХПРОВОДИМОСТЬ

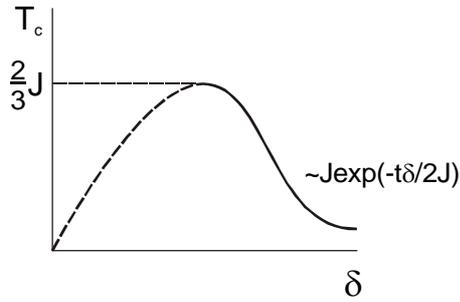


Рис. 10.1.  
Качественная зависимость  $T_c$  от степени допирования

Опишем также качественно еще одно аналитическое представление, приводящее к реалистичному спектру возбуждений в ВТСП.

Речь пойдет о *спиновом поляроне*. Преобразование гамильтониана Эмери в пределе  $U_d \gg \varepsilon \gg t$  и учет эффективного перескока с меди на медь через кислород с амплитудой  $t_{eff} \sim t^2/U_d, t^2/\varepsilon$  [119] приводит к следующему эффективному гамильтониану (мы его представим в упрощенном виде):

$$\begin{aligned}
 H &= H_\tau + H_I + H_J; \\
 H_I &= -\tau \sum_{i \neq j, \sigma} \{a_{i\sigma}^+ a_{j\sigma} + h.c.\}; \\
 H_I &= I \sum_i (S_i^+ a_{i\downarrow}^+ a_{i\uparrow} + S_i^- a_{i\uparrow}^+ a_{i\downarrow}); \\
 H_J &= J \sum_{ij} (\vec{S}_i \vec{S}_j); \\
 \tau &= t^2 / \varepsilon, \quad J \sim \frac{t^2}{\varepsilon}, \quad I \sim \frac{t^4}{\varepsilon^3}.
 \end{aligned} \tag{10.11}$$

В (10.11) каждый узел эффективной квадратной решетки, на котором рассматривается эта модель – это конгломерат из медного узла и окружающих его четырех кислородных узлов. В результате имеем две подсистемы – спиновое поле (исходно – это спины сильно локализованных на меди дырок) и фермионы, которые при движении взаимодействуют с этим полем. Член  $H_I$  отвечает за эффективный перескок носителей по этим "узлам" (а исходно – это движение из-

## СОВРЕМЕННЫЕ ПРОБЛЕМЫ ФИЗИКИ ТВЕРДОГО ТЕЛА

быточных дырок с кислорода на кислород через медь). Выражение  $H_J$  - это обычный антиферромагнитный гамильтониан Гейзенберга со спином  $S=1/2$ , он и описывает спиновое поле. Наиболее интересно слагаемое  $H_I$  - это так называемый суперобмен, а именно член, отвечающий за взаимодействие фермионов со спиновым полем на узле, так что фермион меняет свой спин на противоположный по знаку, и одновременно  $z$ -проекция спинового поля также переключается ( $1/2$  на  $-1/2$  и наоборот). Эта добавка к энергии приводит к несохранению полного спина фермионов и к постоянной "перекачке" спиновых проекций между спинами и фермионами. В результате каждый фермион как бы тянет за собой след "переключенных" спинов, своеобразную шубу - поляризованное спиновое облако. Ситуация качественно похожа на поляронное возбуждение при наличии сильного электрон-фононного взаимодействия, только роль фононной "шубы" здесь играют спиновые возбуждения - магноны. Фермион в результате утяжеляется, его эффективная масса может составлять десятки масс свободного носителя заряда. Такой фермион со спиновой "шубой" и называется *спиновый полярон*.

Расчет спектра такого полярона приводит к изоэнергетическим поверхностям, близким к экспериментальным, в частности, появляются теньевые зоны, бездисперсионные области.

Таким образом, концепция спинового полярона может объяснить и спектральные особенности, и антиферромагнитное упорядочение, наблюдаемые экспериментально в ВТСП.

Резюмируя аналитические подходы к проблеме спаривания носителей заряда в ВТСП из реалистических сильнокоррелированных моделей, можно отметить большое количество допущений и приближений, используемых при расчетах. Поэтому в последнее время развиваются численные методы, свободные от этих проблем, и позволяющие точно решить квантовую задачу. В следующем параграфе мы познакомимся с такими подходами.

### Задачи

**Задача 10.1.** В приближении узкой зоны, когда плотность состояний можно заменить константой, проанализировать уравнения для химического потен-

## Часть 2. ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНАЯ СВЕРХПРОВОДИМОСТЬ

циала и параметра порядка, полученные в пределе сильного кулоновского отталкивания на узле. Оценить в случае низкого и большого заполнения критическую температуру и показать немонотонную зависимость ее от концентрации носителей.

Указание: исходные уравнения:

$$\delta = \frac{1}{N} \sum_p \frac{\varepsilon_p - \mu}{E_p} \operatorname{th} \left[ \frac{E_p}{2T} \right]; \quad 1 = \frac{J}{N} \sum_p \frac{\gamma_p^2}{E_p} \operatorname{th} \left[ \frac{E_p}{2T} \right];$$

$$\varepsilon_p = 2t\delta\gamma_p; \quad \gamma_p = \exp(i p a); \quad E_p = \sqrt{\xi_p^2 + (J\gamma_p\Delta)^2};$$

$$\Delta = \langle b_{ij} \rangle_{|i-j|=a}; \quad 2 \langle n_{-\sigma} \rangle = 1 - \delta; \quad \xi_p = \varepsilon_p - \mu.$$

Степень допирования определяется параметром  $\delta$ .

Следует положить  $\frac{1}{N} \sum_p = \int_{-1}^1 g(\varepsilon) d\varepsilon$ ;  $\varepsilon = \gamma_p$ , тогда

$$\delta = \int_{-1}^1 g(\varepsilon) d\varepsilon \operatorname{th} [\beta E] |u - \varepsilon| / E; \quad 1 = [J / t\delta] \int_{-1}^1 g(\varepsilon) d\varepsilon \operatorname{th} [\beta E] \varepsilon^2 / E;$$

$$\beta = t\delta / T; \quad u = \mu / 2t\delta; \quad E = \sqrt{(\varepsilon - u)^2 + (\varepsilon\bar{\Delta})^2}; \quad \bar{\Delta} = J\Delta / 2t\delta,$$

далее, полагая  $g(\varepsilon)=1$ , исследуем в двух предельных случаях уравнения  $t\delta/J \ll 1$ ,  $t\delta/J \gg 1$  при  $\Delta=0$ . Они соответствуют случаям слабого и сильного допирования. В первом случае, разлагаясь в гиперболических тангенсах, следует показать, что  $T_c=2/3J$ . Во втором случае, полагая, что интеграл набирается на малых аргументах, имеем:  $T_c \sim J \exp(-t\delta/2J)$ .

**Задача 10.2.** Проанализировать закон дисперсии  $E = \sqrt{(\varepsilon - u)^2 + (\varepsilon\bar{\Delta})^2}$  как функцию энергии, найти экстремумы, запрещенную зону.

**11. Численные исследования моделей ВТСП. Методы точной диагонализации и Монте-Карло. Анализ сверхпроводящих корреляций, симметрии щели, энергии связи. Численное восстановление обобщенной плотности состояний**

Прогресс в физике конденсированного состояния в последнее время в значительной степени определяется успешным использованием точных численных методов для исследования сильнокоррелированных систем. К точным кластерным численным подходам следует прежде всего отнести *метод точной диагонализации* (МТД), основанный на решении многочастичного уравнения Шредингера для малой системы с помощью диагонализации (обычно – методом Ланцоша) гамильтоновой матрицы, и *квантовые методы Монте-Карло* (МК), использующие преобразование квантовой статистической суммы в функциональный интеграл (и его дискретные аналоги) с последующим вычислением его с помощью алгоритма Метрополиса.

Методы точной диагонализации и Монте-Карло позволяют получать решения из первых принципов для задач физики конденсированного состояния, зачастую недоступных для аналитических подходов.

Модель Эмери, используемая для высокотемпературных медь-оксидных сверхпроводников, оказалась весьма сложной для аналитических вычислений даже в упрощенном виде, так как оценки параметров этой модели свидетельствуют о том, что  $U_d$  не настолько велико, чтобы корректно использовать различные редуцированные гамильтонианы с использованием разложения по параметру  $t/U_d$  (что мы рассматривали в предыдущем параграфе). Разложение по параметру  $t/\varepsilon$  также мало оправдано, так как  $\varepsilon \approx t$ . Большой разброс значений  $U_p$  и  $V$  делает выбор параметров неопределенным, что только усложняет проблему. Отсутствие точных решений модели Эмери и затруднения, возникающие при попытках ее разумного упрощения, объясняет значительно возросший в последнее время интерес к численному моделированию электронной

Часть 2. ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНАЯ СВЕРХПРОВОДИМОСТЬ

структуры небольших кластеров ВТСП, позволяющему получать в ряде случаев точные результаты.

Несмотря на малость исследуемых систем, можно ожидать, что для качественного понимания свойств системы с сильными корреляциями и сравнимой с межатомными расстояниями длиной когерентности достаточно ограничиться рассмотрением кластеров с  $N_a \geq 10$ . На рис. 11.1 изображены кластеры Cu-O, основное состояние которых исследовалось МТД (см., например, [94]). Из четырех кластеров лишь один (C) с  $N_a=12$  обладает симметрией плоскости  $\text{CuO}_2$  и допускает периодические граничные условия (ПГУ). Следующий за ним по величине кластер Cu-O с симметрией квадрата содержит уже  $N_a=24$  атома. Соответствующая ему гамильтонова матрица  $M \times M$  слишком велика для использования МТД (даже в недопированном состоянии с  $N=8$  дырками  $M > 10^8$ ), поэтому для точной диагонализации в дальнейшем ограничиваются исследованием кластеров (A) и (C). Для кластера (C) используются ПГУ, а для кластера (A) – свободные граничные условия, что эквивалентно ПГУ для цепочки (CuO).

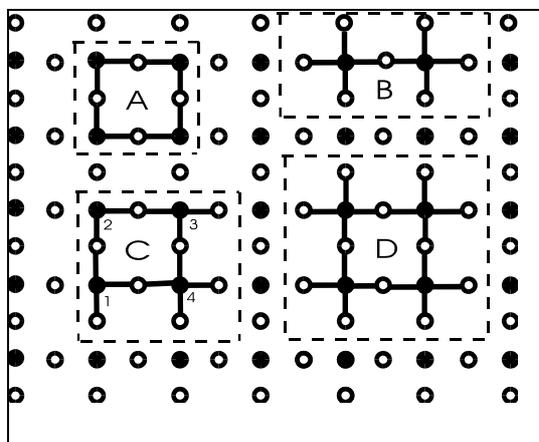


Рис. 11.1.  
Плоскость  $\text{CuO}_2$  и кластеры, используемые для точной диагонализации гамильтониана Эмери. Число атомов в кластерах  $N_a=8, 9, 12, 16$  соответственно для A, B, C, D;  
● – атомы меди,  
○ – атомы кислорода

Число дырок  $N$  в недопированных кластерах Cu-O равно числу узлов меди  $N_{\text{Cu}}$ . Для кластера (B)  $N_{\text{Cu}}=2$ , для кластеров (A), 154

## СОВРЕМЕННЫЕ ПРОБЛЕМЫ ФИЗИКИ ТВЕРДОГО ТЕЛА

(C), (D)  $N_{\text{Cu}}=4$ . Увеличение (уменьшение)  $N$  соответствует дырочному (электронному) допированию плоскости  $\text{CuO}_2$ . Исследование основного состояния гамильтониана Эмери при различных  $N$  дает возможность проследить изменение электронных характеристик системы (чисел заполнения, корреляционных функций и т.д.) как при дырочном ( $N > N_{\text{Cu}}$ ), так и при электронном ( $N < N_{\text{Cu}}$ ) допировании.

Для кластера (C)  $\text{Cu}_4\text{O}_8$  и для относительных (в расчете на атоме меди) концентраций  $x$  избыточных носителей имеем  $x=0$  при  $N=4$  (исходное недопированное состояние),  $x=0.25$  при  $N=5$  (дырочное допирование) и  $N=3$  (электронное допирование),  $x=0.5$  при  $N=6$  (дырочное допирование) и  $N=2$  (электронное допирование). Отметим, что значение  $x=0.25$  близко к оптимальному уровню допирования  $x_0$ , при котором  $T_c$  конкретного ВТСП-соединения достигает максимума.

Кратко остановимся здесь на численном алгоритме *метода точной диагонализации* (МТД). Заинтересованные читатели могут подробно ознакомиться с ним по книгам [92-93], а здесь наметим только основные этапы алгоритма.

На первом этапе происходит формирование гамильтоновой матрицы по волновым функциям в узельном представлении (т.е. по выбранному фоковскому базису), т.е. каждая функция базиса является набором чисел заполнения узлов решетки, 0 или 1 (для каждой проекции спина). Матричные элементы рассчитываются стандартно по правилам вторичного квантования в узельном представлении (и с учетом антисимметрии при перестановках частиц). Линейный размер матрицы равен полному числу состояний  $M$  (т.е. размерности фоковского базиса) рассматриваемого кластера. Для кластера из  $N_a$  атомов и фермионной статистики с учетом проекции спина имеем  $M=4^{N_a}$ . Так, для  $N_a=4$   $M=256$ , а для  $N_a=12$  имеем  $M \sim 10^7$ . Это означает, что ограничения на размер рассматриваемых кластеров обусловлены, прежде всего, объемом памяти современных ЭВМ. Однако в реальных вычислениях линейный размер матрицы может быть уменьшен в несколько раз за счет того, что гамильтониан коммутирует с операторами полного числа частиц и проекции полного спина, а также с учетом симметрии по отношению к трансляциям в

## Часть 2. ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНАЯ СВЕРХПРОВОДИМОСТЬ

периодических условиях. Тогда гамильтонова матрица имеет блочно-диагональный вид для каждой полной проекции спина и полного числа частиц, и может быть отдельно решена. Так, для  $N_s=12$ ,  $N=5$  и минимальной суммарной проекции спина (например, две частицы со спином вверх и три – вниз) несложно подсчитать с учетом принципа Паули, что  $M=C_{12}^2 C_{12}^3=14520$ . Таким образом, линейный размер матриц все равно может быть велик и не допускать полной диагонализации (на современных компьютерах), т.е. определения всех собственных значений и всех волновых векторов. Однако основное и первые возбужденные состояния системы могут быть найдены на основе алгоритма Ланцоша с учетом разреженности матриц. Основная идея метода Ланцоша заключается в построении при помощи итерационных процедур некоторого базиса размерностью  $m$  (подпространство Крылова,  $m\sim 100$ ), в котором гамильтониан имеет тридиагональный вид. При этом матрицу не надо вращать в процессе диагонализации, и она "помещается" в памяти компьютера. Далее стандартным путем находится полный спектр тридиагональной матрицы, на основе которого восстанавливаются собственные числа и собственные вектора исходного гамильтониана в представлении чисел заполнения. Относительная точность метода составляет  $10^{-8}$ – $10^{-12}$ .

С помощью такой методики можно точно решить задачу Шредингера для малого кластера и рассчитать энергию основного состояния  $E(N)$  при числе дырок  $N$ , числа заполнения и другие корреляционные свойства.

Итак, число дырок  $N$  в недопированных кластерах Cu-O равно числу узлов меди  $N_{Cu}$ . Увеличение (уменьшение)  $N$  соответствует дырочному (электронному) допированию плоскости CuO<sub>2</sub>. Взаимодействие избыточных дырок можно охарактеризовать энергией связи:

$$\Delta_d = E(N_{Cu}) + E(N_{Cu} + 2) - 2E(N_{Cu} + 1), \quad (11.1)$$

где  $E(N)$  – энергия основного состояния кластера с  $N$  дырками.  $\Delta_d < 0$  отвечает притяжению двух избыточных дырок,  $\Delta_d > 0$  – их отталкиванию.

## СОВРЕМЕННЫЕ ПРОБЛЕМЫ ФИЗИКИ ТВЕРДОГО ТЕЛА

Наряду с  $\Delta_d$ , рассматривают также энергию связи электронов:

$$\Delta_s = E(N_{Cu}) + E(N_{Cu}-2) - 2E(N_{Cu}-1). \quad (11.2)$$

Здесь  $\Delta_s < 0$  соответствует притяжению, а  $\Delta_s > 0$  – отталкиванию двух избыточных электронов. Отрицательная величина  $\Delta_d$  ( $\Delta_s$ ) соответствует ситуации, когда двум избыточным дыркам (электронам) энергетически выгоднее находиться рядом, в пределах кластера.

Многими теоретическими группами были проведены систематические численные исследования  $\Delta_d$ ,  $\Delta_s$  в широком интервале значений параметров модели Эмери при  $-2 \leq \varepsilon \leq 4$ ,  $0 \leq U \leq 20$ ,  $0 \leq U \leq 8$ ,  $0 \leq V \leq 4$  (в единицах  $t$ ) (см. например, [94-97]), полученными при различных значениях  $\varepsilon$ ,  $U_d$ ,  $U_p$ ,  $V$  в указанной области параметров.

При фиксированных значениях  $N = N\uparrow + N\downarrow$  ( $N\uparrow$ ,  $N\downarrow$  – число дырок со спинами соответственно вверх и вниз) и проекции полного спина  $S_z = 1/2(N\uparrow - N\downarrow)$  нас интересуют наименьшие возможные для данного  $N$  значения  $S_z = 0$  для четных  $N$  или  $S_z = 1/2$  для нечетных  $N$ , поскольку в рассматриваемых кластерах им соответствует минимум энергии основного состояния гамильтониана Эмери.

Для примера на рис.11.2 и 11.3 приведены зависимости энергии связи дырок  $\Delta_d$  от  $U_d$  в кластерах (A) и (C) для различных значений  $\varepsilon$ ,  $U_p$  и  $V$ . Видно, что энергия связи  $\Delta_d < 0$  при  $U_p = V = 0$  и  $\varepsilon \leq 3$ , причем  $|\Delta_d|$  монотонно увеличивается с ростом  $U_d$  (и выходит на константу при  $U_d > 20$ ), а при фиксированном  $U_d$  имеет максимум при  $\varepsilon \approx 1-2$ . Были построены соответствующие фазовые диаграммы, ясно показывающие область притяжения носителей в широком диапазоне параметров. Результаты позволяют объяснить в единой модели как дырочные, так и электронные ВТСП (например,  $Nd_{2-x}Ce_xCuO_4$  и др. с  $T_c \approx 25$  К, в котором носителями заряда являются электроны, а не дырки).

Часть 2. ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНАЯ СВЕРХПРОВОДИМОСТЬ

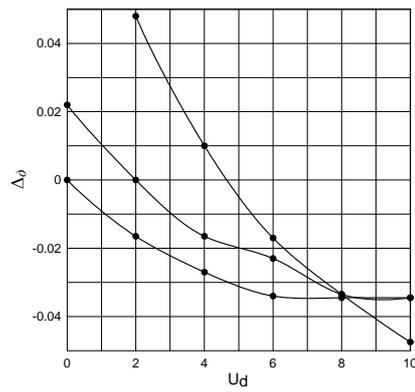
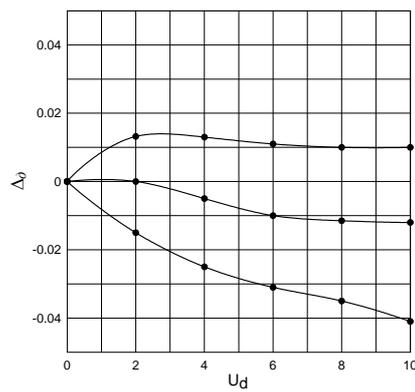
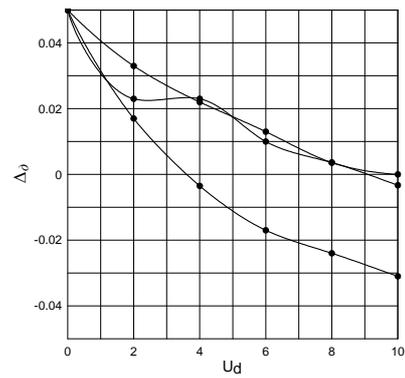
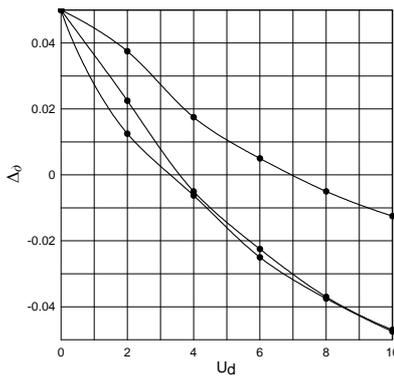
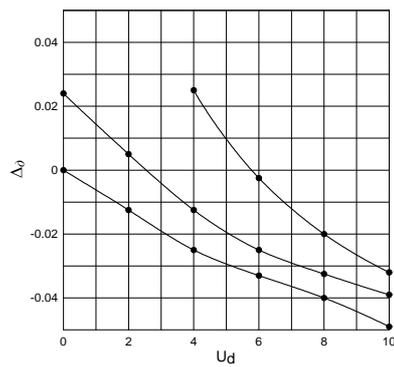
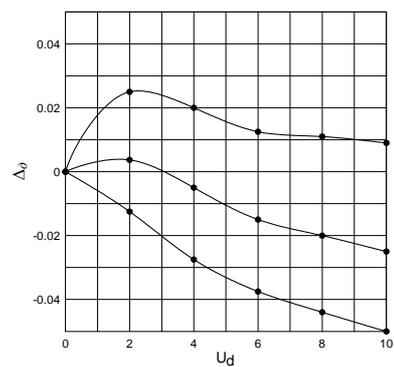


Рис.11.2.  
 Зависимость энергии  
 связи дырок  $\Delta_0$  от  $U_d$  в  
 8-узельном кластере:  
 а –  $U_p=V=0$ ;  
 б –  $\epsilon=1, V=0$ ;  
 в –  $\epsilon=1, U_p=0$

СОВРЕМЕННЫЕ ПРОБЛЕМЫ ФИЗИКИ ТВЕРДОГО ТЕЛА



*Рис.11.3.*  
 Зависимость энергии  
 связи дырок  $\Delta_0$  от  $U_d$  в  
 12-узельном кластере:  
 $a - U_p=V=0$ ;  
 $b - \varepsilon=1, V=0$ ;  
 $c - \varepsilon=1, U_p=0$

## Часть 2. ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНАЯ СВЕРХПРОВОДИМОСТЬ

Так, был проведен численный расчет энергии связи электронов  $\Delta_s$  в кластерах Cu-O, который показал, что при одних и тех же параметрах гамильтониана возможно притяжение не только дырок ( $\Delta_d < 0$ ), но и электронов ( $\Delta_s < 0$ ). Таким образом, исследователи пришли к выводу о наличии большой области значений параметров гамильтониана Эмери, в которой *реализуется эффективное притяжение* как избыточных дырок ( $\Delta_d < 0$ ), так и избыточных электронов ( $\Delta_s < 0$ ):

$$\varepsilon = 0-2; U_d = 0-10; U_p = 0-0,5; V \approx 0$$

(за единицу энергии взята амплитуда перескока  $t \approx 1$  эВ). Эти величины параметров соответствуют полученным в экспериментах по фотоэмиссии и рассчитанным из первых принципов значениям для ВТСП. Интересно, что величины  $|\Delta_d|$  и  $|\Delta_s|$  составляют  $(1-5)10^{-2}t = 100-500$  К (для  $t \approx 1$  эВ), что согласуется с экспериментально измеряемыми в ВТСП значениями щели. Кроме того,  $|\Delta_d|/|\Delta_s| = 2-4$  в соответствии с более высокой  $T_c$  "дырочных" ВТСП.

Для изучения вопроса о природе такого эффективного притяжения дырочных носителей в системе с исходным кулоновским отталкиванием были рассчитаны числа заполнения, спин-спиновые и др. корреляционные функции.

В табл.11.1 приведены результаты расчета чисел заполнения медных и кислородных орбиталей  $\langle n_{Cu} \rangle$  и  $\langle n_O \rangle$ , а также корреляторов (между узлами меди) спин-спин  $S_{ij} = 4 \langle S_i^z S_j^z \rangle$  и плотность-плотность  $D_{ij} = \langle n_i n_j \rangle$  для различного числа дырок  $N = 2-6$  в 12-узельном кластере при  $\varepsilon = 1$ ,  $U_d = 8$ ,  $U_p = V = 0$  ( $\Delta_d = -0,044$ ;  $\Delta_s = -0,013$ ). При идеальном антиферромагнитном упорядочении на меди спин-спиновый коррелятор максимален. Видно, что как дырочное ( $N > 4$ ), так и электронное ( $N < 4$ ) допирование нарушает антиферромагнитный порядок (АФП) в медной подрешетке, и коррелятор уменьшается. Более детальное рассмотрение позволяет заметить, что добавление к кластеру первой избыточной дырки приводит к гораздо более сильному нарушению АФП, чем его дополнительное нарушение при последующем добавлении второй дырки. Такая же картина реализуется и при электронном допировании.

## СОВРЕМЕННЫЕ ПРОБЛЕМЫ ФИЗИКИ ТВЕРДОГО ТЕЛА

Отсюда можно сделать вывод, что, по-видимому, причина притяжения двух электронов состоит (как и в случае притяжения дырок) в том, что для двух электронов (дырок), находящихся рядом, размеры области с нарушенным АФП меньше, чем для удаленных друг от друга электронов (дырок). Эти аргументы близки к аргументам Шриффера при объяснении притяжения носителей заряда в модели спиновых мешков.

Таблица 11.1

$N$	2	3	4	5	6
$\langle n_{Cu} \rangle$	0.286	0.427	0.567	0.606	0.648
$\langle n_O \rangle$	0.107	0.161	0.216	0.322	0.426
$S_{12}$	- 0.047	- 0.062	- 0.192	- 0.067	- 0.052
$S_{13}$	- 0.065	- 0.016	0.081	0.003	- 0.044
$D_{12}$	0.047	0.153	0.313	0.360	0.414
$D_{13}$	0.065	0.168	0.318	0.363	0.416
12-узельный кластер $Cu_4O_8$ , $\varepsilon=1$ , $U_d=8$ , $U_p=V=0$ , $S_{ij}=4\langle S_i^z S_j^z \rangle$ , $D_{ij}=\langle n_i n_j \rangle$					

Нумерация узлов показана на рис. 11.1,  $N$  – полное число дырок в кластере.

Энергию связи избыточных носителей, величина которой пропорциональна, как полагают, критической температуре и модулю параметра порядка в ВТСП, рассматривают в таких численных исследованиях не только в зависимости от допирования, но и давления, андерсоновского беспорядка, магнитных и немагнитных примесей.

### Основные результаты численных исследований следующие.

Влияние давления моделировалось изменением значения матричного элемента перескока  $t$  между атомами меди и кислорода с изменением  $P$ . Показано, что немонотонные зависимости критической температуры в ВТСП от давления могут быть объяснены результатами расчета, исходя из пропорциональности  $T_c$  и энергии связи носителей.

Включение диагонального андерсоновского беспорядка (добавки к узельным потенциалам распределены хаотично в энергетическом интервале шириной  $W$ ), моделирующего радиационные де-

## Часть 2. ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНАЯ СВЕРХПРОВОДИМОСТЬ

фекты, показало, что  $|\Delta_o|$  и  $|\Delta_s|$  монотонно уменьшаются с увеличением степени беспорядка  $W$  и обращаются в нуль при некотором критическом значении  $W_K$ , как и критическая температура в ВТСП при некоторой предельной дозе облучения. При этом, в согласии с экспериментом, наблюдается некая универсальность, так как отношения  $W_K/|\Delta_o(W=0)|$  и  $W_K/|\Delta_s(W=0)|$  остаются неизменными ( $\approx 9$  и  $\approx 7$  соответственно) в широком интервале значений  $|\Delta_o(W=0)|$  и  $|\Delta_s(W=0)|$ , соответствующих различному выбору параметров модели Эмери.

Изучалось также влияние точечных магнитных и немагнитных примесей на энергию связи носителей заряда. Расчеты показывают, что магнитные и немагнитные примеси примерно с одинаковой эффективностью подавляют энергию связи, причем в дырочных ВТСП сильнее, чем в электронных. Детальное сравнение с экспериментом полностью подтверждает эту точку зрения.

Расчет парных корреляций в  $\text{Cu}_4\text{O}_8$ -кластере методом точной диагонализации для  $s$ -,  $s^*$ - и  $d_{x^2-y^2}$ -каналов показал присутствие преимущественно  $s^*$ -симметрии.

Резюмируя численные исследования малых кластеров  $\text{Cu-O}$  методом точной диагонализации, можно сказать, что *результаты расчетов качественно описывают экспериментальные данные и свидетельствуют в пользу магнитного механизма спаривания носителей заряда, аналогичного модели спиновых мешков Шриффера, и не противоречат концепции спинового полярона.*

Принципиальным недостатком МТД является ограничение на размеры кластеров, накладываемое объемом оперативной памяти и быстродействием современных компьютеров, что не дает возможности исследовать влияние размеров кластеров на электронные характеристики и термодинамические свойства. Для исследования влияния размеров кластера необходимо использовать квантовые методы Монте-Карло (МК) [99-100], позволяющие рассчитывать характеристики больших кластеров (с  $N_a=100-200$ ). Недостатком этих методов является невозможность исследовать наиболее интересный диапазон низких температур с  $T \sim 100$  К, так как в этом случае резко возрастают статистические ошибки, и увеличивается вре-

## СОВРЕМЕННЫЕ ПРОБЛЕМЫ ФИЗИКИ ТВЕРДОГО ТЕЛА

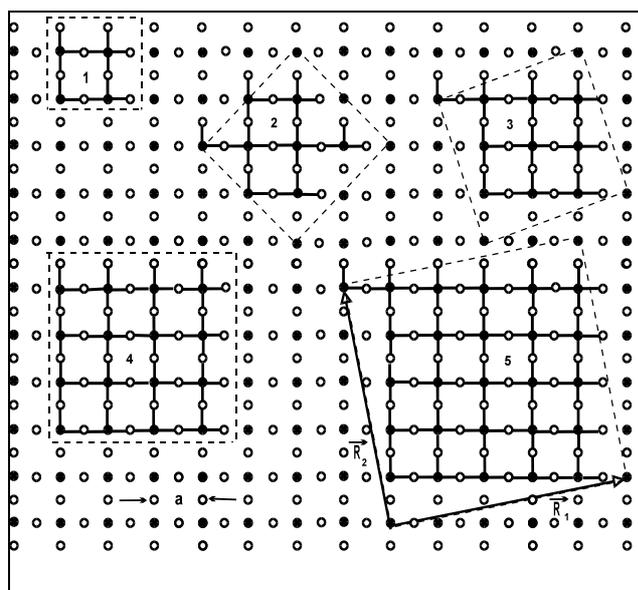
мя счета. Рассмотрим типичные двумерные кластеры, используемые методами МК для исследования плоскости  $\text{CuO}_2$ . Основное требование к кластеру: возможность реализации периодических граничных условий, так что данным кластером можно заполнить всю бесконечную плоскость, и симметрия кластера должна также отражать симметрию  $\text{CuO}_2$ -плоскости.

Плоскость  $\text{CuO}_2$  будем разбивать на кластеры, обладающие симметрией бесконечной плоскости (т.е. симметрией квадрата), а, следовательно, допускающие периодические граничные условия (рис.11.4).

Для численного расчета и исследования зависимости характеристик от размера системы сначала выбирались все кластеры с  $N_a \leq 108$  и четным числом атомов меди  $N_{\text{Cu}}$ . Требование к четности числа  $N_{\text{Cu}}$  обусловлено тем, что для изучения переходов металл-диэлектрик и исследования спаривания носителей наиболее интересна ситуация вблизи половинного заполнения по меди ( $\langle N \rangle = N_{\text{Cu}}$ ), а при нечетных значениях  $N_{\text{Cu}}$  суммарная проекция спина  $\langle S_z \rangle$  отлична от нуля, что ведет к усилению эффектов конечного размера. Если же  $N_{\text{Cu}}$  – четное число, то в недопированном состоянии  $\langle S_z \rangle = 0$ , как и в бесконечной плоскости  $\text{CuO}_2$ . Получившаяся последовательность из 10 кластеров с  $N_a = 12, 24, 30, 48, 54, 60, 78, 96, 102, 108$  дает возможность в полной мере изучить вопросы влияния размеров системы на электронные характеристики двумерной многозонной модели Эмери.

Заметим, что с помощью методов МК была рассчитана плотность одночастичных состояний [101], распределение по импульсам, зарядовые, спиновые и парные корреляционные функции [102], изучался вопрос о симметрии спаривания для одномерных и двумерных систем в модели Хаббарда,  $t$ - $J$ , Эмери с  $N_a \sim 20-100$ .

Кратко охарактеризуем далее известные методы Монте-Карло, которые были использованы для исследования ВТСП-кластеров.



*Рис. 11.4.*  
 Кластеры с симметрией квадрата в плоскости CuO:  
 ●-атомы меди;  
 ○-атомы кислорода. На рисунке показаны кластеры с числом узлов  $N_a$ :  
 1 –  $N_a=12$ ,  
 2 –  $N_a=24$ ,  
 3 –  $N_a=30$ ,  
 4 –  $N_a=48$ ,  
 5 –  $N_a=78$ .  
 Относящиеся к кластеру атомы соединены линиями

Различают вариационные методы МК [103], основанные на минимизации функционала энергии с вариационной функцией различного вида, и квантовые, “тепловые” методы МК, использующие разложение Сузуки–Троттера [104] и алгоритм Метрополиса [105]. Вариационные методы МК, в ряде случаев удовлетворительно описывающие основное состояние, очень чувствительны к начальному приближению и виду исследуемой модели. На результаты сильно влияет выбор типа вариационной функции. В этом смысле квантовые методы МК более универсальны. Они подразделяются на так называемые детерминантные алгоритмы, обобщенные для взаимодействующей системы с помощью дискретного преобразования Хаббарда–Стратановича, предложенного в работе [106], и на траекторные методы [107]. В этих алгоритмах  $d$ -мерная квантовая задача сводится к  $(d+L)$ -мерной классической, причем  $L=1$  для траекторных методов МК и  $L \geq 1$  для детерминантных методов. Отметим, что траекторные алгоритмы гораздо более эффективны и обладают бо-

## СОВРЕМЕННЫЕ ПРОБЛЕМЫ ФИЗИКИ ТВЕРДОГО ТЕЛА

лее быстрой сходимостью по сравнению с детерминантными, но развиты в основном для одномерных фермионных систем. (Однако эти алгоритмы с успехом используются для двумерных гайзенберговских антиферромагнетиков, для одномерных и двумерных систем с бозонными степенями свободы.) Эффективность этих методов основана на том, что расчет идет по каноническому ансамблю с фиксированным числом частиц. Это существенно сокращает гильбертово пространство возможных узельных состояний. С ростом числа узлов системы  $N_a$  количество необходимых МК-шагов здесь растет линейно с  $N_a$ , в то время как в случае детерминантных методов МК эта величина  $\sim N_a^3$ .

С помощью детерминантных методов МК успешно исследуют как одномерные, так и двумерные системы. В основе этих методов лежит преобразование статистики фермионных степеней свободы к статистике типа изинговских спинов, что упрощает МК-процедуру и позволяет обходить вопросы мерности системы. За такой переход приходится платить расчетом в рамках большого канонического ансамбля с нефиксированным числом частиц и существенным снижением скорости сходимости по сравнению с траекторными методами. В процессе МК-процедуры непосредственно рассчитывается функция Грина, что упрощает дальнейшие расчеты корреляционных функций, позволяет рассчитать зонную структуру и распределение по импульсам. Одним из недостатков детерминантных методов МК по сравнению с траекторным алгоритмом является возрастание числа спиновых переменных, по которым проводится МК-процедура (т.е. возрастание мерности соответствующей классической задачи) с увеличением числа зон исследуемой модели, так как каждое парное взаимодействие при дискретном преобразовании Хаббарда–Стратановича приводит к появлению новой спиновой переменной.

Следует упомянуть здесь еще об одной проблеме, усложняющей МК-процедуру: проблеме знака ("*Minus Sign Problem*"), имеющей место для фермионной системы в двумерном и трехмерном случаях, и возникающей из-за антисимметрии фермионной волновой функции. Это приводит к появлению отрицательного зна-

## Часть 2. ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНАЯ СВЕРХПРОВОДИМОСТЬ

ка у статистического веса различных МК-конфигураций, к увеличению статистических ошибок и возрастанию времени расчета.

Рассмотрим теперь более подробно траекторные алгоритмы МК. Развитые впервые в работах [108-109], они используются для одномерных и двумерных фермионных и бозонных систем. Основная идея алгоритма – преобразование квантовой  $d$ -мерной задачи к классической  $(d+1)$ -мерной путем введения “временных” разрезов в пространстве мнимого времени  $0 < \tau < \beta = 1/T$  (т.е. представление статистической суммы в виде дискретного функционального интеграла) и реализации МК-процедуры в пространстве “мнимое время  $\tau$  – координата  $L$ ”.

Траекторные алгоритмы менее чувствительны к многозонности исследуемых моделей, чем детерминантные, так как размерность соответствующей классической задачи в последнем случае растет с числом зон и заведомо  $> d+1$ , в то время как для траекторных методов МК она всегда равна  $d+1$ . Важно, что расчеты проводятся при фиксированном числе частиц (а при наличии спина – при фиксированной проекции полного спина  $\langle S_z \rangle$ ), что удобно и для эффективной сходимости, и для анализа концентрационных зависимостей.

Для того, чтобы познакомиться более подробно со спецификой метода Монте-Карло применительно к сильнокоррелированным узельным системам, рассмотрим некоторые детали траекторного алгоритма для плоскости Cu-O для модели Эмери [110].

Основная идея любого траекторного метода – преобразование  $d$ -мерной квантовой задачи в  $(d+1)$ -мерную классическую с помощью разбиения гамильтониана на два слагаемых с различным типом связей (в одномерном случае – четных и нечетных):

$$H = H_1 + H_2, \quad H_1 = \sum_{\langle ij \rangle_1} H_{ij}, \quad H_2 = \sum_{\langle ij \rangle_2} H_{ij}. \quad (11.3)$$

В случае плоскости CuO<sub>2</sub> предлагается пространственное разбиение, показанное на рис.11.5. При этом связи Cu-O, относящиеся к типу 1, находятся справа и сверху от атомов меди, а связи, относящиеся к типу 2 – слева и снизу от них.

СОВРЕМЕННЫЕ ПРОБЛЕМЫ ФИЗИКИ ТВЕРДОГО ТЕЛА

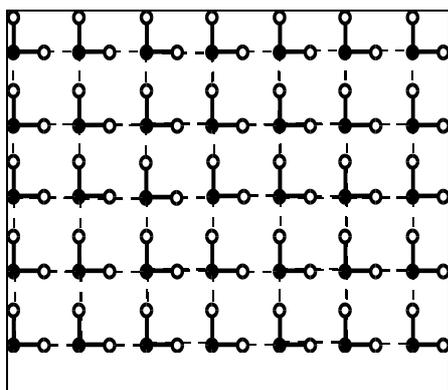


Рис 11.5.  
Разбиение плоскости  $\text{CuO}_2$  на два типа связей для траекторного алгоритма Монте-Карло. (связи типа 1 помечены сплошными линиями, типа 2 - пунктиром)

Видно, что такое разбиение разделяет всю плоскость на 3-узельные ячейки "О-Сu-О".

На примере вычисления статистической суммы

$$Z = \text{Sp}[\exp(-\beta H)] \quad (11.4)$$

оценим погрешности, неизбежно возникающие при таком разбиении. Разрежем интервал  $[0, \beta]$  на  $L$  частей величиной  $\Delta\tau = \beta/L$ . При  $L \rightarrow \infty$ ,  $\Delta\tau \rightarrow 0$  используем разложение Троттера, а именно, представим  $\exp(-\beta H)$  в виде произведения экспонент  $[\exp(-\Delta\tau H) \exp(-\Delta\tau H)]^L$ ; при этом поправки из-за некоммутативности операторов  $\sim (\Delta\tau)^2 t A$ , где  $A = \max(\varepsilon, U_d, U_p, V)$ . Далее, стандартным образом вставляя полную систему функций на каждом временном срезе, имеем:

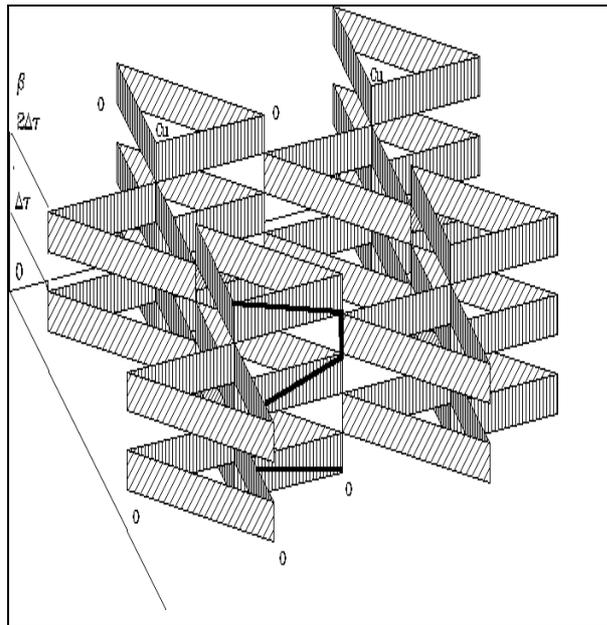
$$Z = \sum_{i_1 \dots i_{2L}} \langle i_1 | \exp(-\Delta\tau H_1) | i_2 \rangle \langle i_2 | \exp(-\Delta\tau H_2) | i_3 \rangle \dots \dots \langle i_{2L-1} | \exp(-\Delta\tau H_1) | i_{2L} \rangle \langle i_{2L} | \exp(-\Delta\tau H_2) | i_1 \rangle, \quad (11.5)$$

где

$$|i_m\rangle = \left| \frac{n_{1m\uparrow} n_{2m\uparrow} \dots n_{N_a m\uparrow}}{n_{1m\downarrow} n_{2m\downarrow} \dots n_{N_a m\downarrow}} \right\rangle,$$

## Часть 2. ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНАЯ СВЕРХПРОВОДИМОСТЬ

$n_{im\sigma}$  – числа заполнения узла  $i$  дырками со спином  $\sigma$  в  $m$ -м срезе по мнимому времени из интервала  $[0, \beta]$ . Теперь мы имеем произведение чисел, а не операторов, которые можно переставлять в любом порядке. Выражение (11.5) удобно представить графически. Рассмотрим систему одинаковых двумерных кластеров Cu-O с количеством атомов  $N_a$ , расположенных один над другим по временной оси, причем число этих кластеров равно  $2L$  (рис.11.6). Суммирование в (11.5) происходит по всем возможным замкнутым непересекающимся траекториям, причем переключения траекторий в полученной классической решетке возможны только по заштрихованным граням призм, опирающихся на ячейки O-Cu-O (см. рис.11.6).



*Рис.11.6.*  
Пространственно-временная сетка для траекторного алгоритма МК. Фермионные мировые линии могут переключаться только в пределах вертикальных заштрихованных граней призм, опирающихся на ячейки O-Cu-O

Каждому узлу решетки соответствуют два числа заполнения  $n_{m\uparrow}$  и  $n_{m\downarrow}$ , равных 0 или 1, поэтому траектории (мировые линии) имеют место для каждого спина независимо (траектории для разных проекций спина независимы и влияют друг на друга только посредством матричных элементов оператора эволюции). Заметим, что в каждом вертикальном сечении полученной решетки по линии

## СОВРЕМЕННЫЕ ПРОБЛЕМЫ ФИЗИКИ ТВЕРДОГО ТЕЛА

каждом вертикальном сечении полученной решетки по линиям Cu-O и O-O имеем обычную картину плоской решетки "checkboard" (шахматной доски), типичной для траекторного метода МК в системе одномерных фермионов (см. [109]).

Переходы от одного временного среза к другому определяются матричными элементами оператора эволюции

$$U_{n,n+1} = \langle i_n | \exp(-\Delta\tau H_{1,2}) | i_{n+1} \rangle. \quad (11.6)$$

Полное число состояний ячейки O-Cu-O равно 64, поэтому каждый оператор эволюции (11.6) представляет собой матрицу  $64 \times 64$ . Выражение (11.6) не допускает аналитического вычисления для матричных элементов (в отличие от моделей бесспиновых фермионов или редуцированной модели Хаббарда в одномерной ситуации). Для уменьшения ошибок проводится численный расчет (11.6):

$$U_{n,n+1} = \sum_{L=0}^{\infty} \frac{(-\Delta\tau)^L \langle i_n | H_{1,2}^L | i_{n+1} \rangle}{L!} \quad (11.7)$$

с обрезанием суммы в (11.7) по достижении необходимой точности. Необходимо отметить, что выражение (11.7) дает ненулевую вероятность переключения траектории на диагонали O-O уже во втором порядке по  $\Delta\tau$ , т.е. появляется диагональный перескок (хотя в исходном гамильтониане он отсутствовал). Поэтому необходимо учесть движение дырок по граням O-O, так чтобы МК-переключения происходили по всем трем вертикальным граням призм (заштрихованы на рис. 11.6), опирающихся на ячейки O-Cu-O.

Суммирование в (11.5) проводилось стандартно, по всем допустимым замкнутым траекториям, причем генерация различных конфигураций траекторий осуществлялась посредством алгоритма Метрополиса. Для нашей задачи он реализуется следующим образом: сканируется вся решетка размером  $2 \times (2L \times \sqrt{N_a} \times \sqrt{N_a})$  (множитель 2 – учет проекции спина), причем при каждом прохождении узла делается попытка переключения траектории без ее разрыва и пересечения с другой траекторией в пределах заштрихован-

## Часть 2. ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНАЯ СВЕРХПРОВОДИМОСТЬ

ных граней призм (рис.11.6). Вероятность элементарного переключения траектории определяется отношением произведения матричных элементов (11.6) до и после переключения, при этом затрагивается (и требует пересчета) состояние восьми призм (по 4 на каждую проекцию спина, см. рис.11.6), окружающих призму, в которой произошло локальное изменение траектории. Кроме того, при расчете физических величин может потребоваться информация о знаке матричного элемента (не обязательно положительного из-за антикоммутируемости фермиевских операторов), поэтому могут быть затронуты (и подвергнуты пересчету) состояния тех призм, узлы которых связаны изначальной нумерацией с узлами, затронутыми переходом.

Таким образом, квантовая двумерная задача свелась к классической в трехмерном фазовом пространстве. За неимением места для дальнейшего подробного изложения метода МК отметим лишь, что этот алгоритм действительно позволяет рассчитать энергию, числа заполнения, спин-спиновые корреляционные функции и т.д. Все квантовые средние рассчитываются по ходу переключения траекторий из соответствующих матричных элементов.

Кратко перечислим основные результаты, которые были получены такими методами МК при моделировании структуры ВТСП.

Проведены расчеты энергии, чисел заполнения, корреляционных функций, оптической щели, импульсного распределения и определены зависимости перечисленных характеристик от размеров кластеров, проведены расчеты парных корреляций в  $s^-$ ,  $s^*$ - и  $d_{x^2-y^2}$ .

Данные свидетельствуют в пользу магнитного механизма спаривания носителей заряда и согласуются с упомянутыми выше результатами метода точной диагонализации для малых кластеров.

Также была рассчитана плотность состояний и дисперсия квазичастиц в кластерах CuO. Плотность состояний является одной из самых важных характеристик в физике конденсированного состояния, поскольку она связана со многими термодинамическими и транспортными величинами, а также может быть измерена в различных фотоэмиссионных и др. экспериментах. Плотность состояний и дисперсия квазичастиц исследовалась в рамках  $t$ - $J$ -модели

## СОВРЕМЕННЫЕ ПРОБЛЕМЫ ФИЗИКИ ТВЕРДОГО ТЕЛА

[111],  $t-t'$ -модели [112],  $t-t'-J$  [113], Хаббарда [114] и Эмери [115] в различных приближениях. Результаты свидетельствуют о наличии бездисперсионных областей, что наблюдается на эксперименте. Однако есть различия в получаемой плотности состояний и дисперсионных зависимостях, что связано с используемыми аналитическими приближениями.

В связи с вышесказанным представляет несомненный интерес расчет зонной структуры в реальных моделях и достаточно больших системах без каких-либо приближений и упрощений. Поэтому перспективным методом получения плотности состояний является восстановление спектральной плотности из мацубаровской функции Грина, рассчитываемой методом Монте-Карло. В этом случае можно исследовать достаточно большие системы в модели Хаббарда и получать дисперсионные зависимости [116-117]. С помощью траекторного алгоритма Монте-Карло была восстановлена спектральная плотность состояний в двумерной трехзонной модели Эмери для 108-узельного кластера  $\text{Cu}_3\text{O}_{72}$  [118]. Получены дисперсионные зависимости квазичастиц в верхней хаббардовской зоне и в зоне коррелированных состояний, что соответствует электронному и дырочному допированию высокотемпературных сверхпроводников. Вид изоэнергетических поверхностей близок к экспериментально наблюдаемым и подтверждает наличие особенностей в плотности состояний вблизи уровня Ферми.

### Задачи

**Задача 11.1.** Получить гамильтонову матрицу для модели Эмери (т.е. рассчитать матричные элементы) для одномерной цепочки O-Cu-O для 8 узлов и 4 фермионов (два со спинами вверх, два со спинами вниз). Рассчитать энергию основного состояния.

**Задача 11.2.** Какова размерность гильбертова пространства для системы фермионов на  $N_a=12$  узлах, при числе частиц  $N=8$ , с суммарной проекцией спина  $S_z=0, 1, 2, 3$ ? Рассчитать то же для системы на 16 узлах, для числа фермионов  $N=6$ .

**Задача 11.3.** Рассчитать матричные элементы для оператора эволюции  $U_{n,n+1} = \langle i_n | \exp(-\Delta\tau H_{1,2}) | i_{n+1} \rangle$  для бесспиновых фермионов в одномерной модели Хаббарда на стандартной "шахматной" сетке с четными и нечетными связями.

## 12. Заключение

Если просуммировать итоги вот уже 15 лет интенсивных исследований ВТСП, то следует констатировать факт, что проблема спаривания носителей в высокотемпературных сверхпроводниках так до сих пор и не решена. Соединения ВТСП, их сложная кристаллическая структура, реализация при близких внешних условиях структурного, магнитного и сверхпроводящего фазовых переходов приводит к чрезвычайно сложной физической картине. Особенности спектральной картины, транспортных и термодинамических свойств как в нормальном, так и в сверхпроводящем состоянии, сильная анизотропия добавляют трудности при попытке описания ВТСП. Одновременно следует сказать, что проблема ВТСП, в свою очередь, стимулировала интенсивный рост исследований физики твердого тела, конденсированных сред, а также аналитических и численных методик. ВТСП были первыми сильнокоррелированными твердотельными структурами, на которых оттачивались методы, которые впоследствии были использованы как для практического получения и исследования фуллеренов, наноструктур (квантовые ямы, точки, наномангниты, нанотрубки и т.д), так и теоретического и численного их описания. Ни одна физическая проблема не привлекла такого количества исследователей, какое наблюдалось в 90-х годах 20 века при изучении проблем высокотемпературной сверхпроводимости. При этом практическое использование ВТСП в слаботочной и сильноточной областях уже началось. ВТСП-датчики поля, болометры, транзисторы, переключатели и т.д. при азотных температурах – это реальность; томографы, магнитные накопители энергии, обмотки сверхпроводящих магнитов в токамаках – это недалекое будущее. Будем надеяться, что объяснение феномена высокотемпературной сверхпроводимости также близко.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Шмидт В.В. Введение в физику сверхпроводников. М.: Наука, 1982.
2. Де Жен П. Сверхпроводимость металлов и сплавов. М.: Мир, 1968.
3. Изюмов Ю.А., Скрябин Ю.Н. Термодинамика магнитоупорядоченных систем. М.: Наука, 1987.
4. Изюмов Ю.А., Кацнельсон М.И., Скрябин Ю.Н. Магнетизм коллективизированных электронов. М: ФМЛ, 1994.
5. Тилли Д.Р., Тилли Дж. Сверхтекучесть и сверхпроводимость. М: Мир, 1977.
6. Квантовый эффект Холла: Сб. статей/ Пер. с англ. Под ред. Ю.В.Шмарцева, М., 1986.
7. Физическая энциклопедия/ Под ред. А.М.Прохорова. М.: Сов. Энциклопедия. Т.1. 1988. Т.2. 1990, М.: Большая Российская энциклопедия. Т.3, 1992. Т.4., 1994.
8. Изюмов Ю.А., Плакида Н.М., Скрябин Ю.Н. Магнетизм в высокотемпературных сверхпроводящих соединениях//УФН, 1989. Т.159. С.621-663.
9. Гинзбург В.Л. Высокотемпературная сверхпроводимость//УФН, 1991. Т.161. С.1-11.
10. Брандт Н.Б., Чудинов С.М. Экспериментальные методы исследования энергетических спектров электронов и фононов в металлах. М.: МГУ, 1983.
11. Свидзинский А.В. Пространственно неоднородные задачи теории сверхпроводимости. М.: Наука, 1970.
12. Дж. Шриффер. Теория сверхпроводимости. М.: Наука, 1970.
13. Kammerling Onnes H.//Commun. Phys.Lab.Univ. Leiden, 1911. № 119b, 120b,122b.
14. Теория сверхпроводимости: Сб. статей. Под ред. Н.Н. Боголюбова, М.: ИЛ, 1960.
15. Meissner W., Ochsenfeld R.//Naturwiss., 21, 787 (1933).
16. W.H.Keesom and J.H. van den Ende//Comm. Phys. Lab. Univ. Leiden, № 2196 (1932).

17. C.A.Reynolds, B.Serin, W.H.Wright, and L.B.Nesbitt//Phys. Rev., 78, 487 (1950).
18. E.Maxwell//Phys.Rev., 78, 77 (1950).
19. C.J.Gorter, G.B.Casimir//Phys., Z, 35, 963 (1934).
20. H.London, F.London//Proc.Roy.Soc.(London), A149, 71 (1935).
21. A.B.Pippard//Proc.Roy.Soc.(London), A216, 547(1953).
22. Гинзбург В.Л., Ландау Л.Д.//ЖЭТФ, 20, 1064 (1950).
23. Абрикосов А.А.//ЖЭТФ, 32, 1442 (1957).
24. F.London, Wiley, N.V. Superfluid. v.1, 1950.
25. B.V.Deaver, W.M.Fairbank//Phys.Rev.Lett., 7, 43 (1961).
26. R.Dolla, M.Nabauer//Phys.Rev.Lett., 7, 51 (1961).
27. J.Bardeen//Rev.Mod.Phys., 23, 261 (1951).
28. B.D.Josephson//Phys.Lett., 1, 251 (1962).
29. Cooper L.//Phys.Rev., 104, 1189 (1956).
30. Bardeen J., Cooper J., Schrieffer J.//Phys.Rev., 108, 1175 (1957).
31. R.E.Glover, and M.Tinkham//Phys.Rev., 108, 243 (1957).
32. R.W.Morse//Prog.Cryog.(London), 1, 220 (1959).
33. Б.Т.Гейликман, В.З.Кресин//ЖЭТФ, 41, 1142 (1961).
34. I.Giaver//Phys.Rev.Lett., 5, 147, 464 (1960).
35. Боголюбов Н.Н.//ЖЭТФ, 34, 58 (1958).
36. Горьков Л.П.//ЖЭТФ, 34, 735 (1958).
37. Александров А.С., Елесин В.Ф.//ФТТ, 25, 456 (1983).
38. Артеменко С.Н., Волков А.Ф.//УФН, 128, 3 (1979).
39. Елесин В.Ф., Копаев Ю.В.//УФН, 133, 259 (1981).
40. Testardi L.R.//Phys.Rev. B, 4, 2189 (1971).
41. Вонсовский С.В., Изюмов Ю.А., Курмаев Э.З. Сверхпроводимость переходных металлов, их сплавов и соединений, М.: Наука, 1977.
42. Киржниц А.Д.//УФН, 125, 169 (1978).
43. Л.Н. Булаевский, В.Л.Гинзбург, Г.Ф. Жарков и др. Проблема высокотемпературной сверхпроводимости, М.: Наука, 1977.
44. Г.М.Элиашберг//ЖЭТФ, 38, 966 (1960); 39, 1437 (1960).
45. Г.М.Элиашберг//ЖЭТФ, 61, 1254 (1971).
46. Высокотемпературные сверхпроводники./ Под ред. Д. Нелсона, М.Уиттингема, Т.Джорджа. М.:Мир, 1988.

47. Высокотемпературная сверхпроводимость. Фундаментальные и прикладные исследования./ Под. ред. А.А.Киселева, Вып.1, 1990.
48. Bednorz J.G., Muller K.A.//Z.Phys. B, 64, 189 (1986).
49. Cava R.J., van Dover R.B., Batlogg B., Rietman E.A.//Phys. Rev. Lett., 58, 408 (1987).
50. Wu M.K., Ashburn J.R., Torng C.J. *et.al.*//Phys.Rev.Lett., 58, 908 (1987).
51. Maeda H., Tanaka Y., Fukutomi M., Asano T.//Jap.J.Appl.Phys., 27, L209 (1988).
52. Sheng Z.Z., Hermann A.M.//Nature, 332, 55 (1988).
53. S.S.Parkin, V.Y.Lee, I.Nazzal *et.al.*//Phys. Rev. B, 6531 (1988).
54. Schilling A., Cantoni M., Guo J.D., and Ott H.R.//Nature, 363, 56 (1993).
55. N.Putilin, E.V.Antipov, O.Chmaissen, and M.Marezio//Nature, 362, 226 (1993).
56. Елесин В.Ф., Руднев И.А.//СФХТ, 4, 2055 (1991).
- 57.Smith M.G., Taylor R.D., and Oesterreicher H.//J.Appl.Phys., 69, 4894 (1991).
58. С.Г. Овчинников//УФН, 167, 1043 (1997).
59. Aebi P. *et.al.*//Phys.Rev.Lett., 72, 2757 (1994).
60. Hong Ding *et.al.*//Phys.Rev. B, 50, 1333 (1994).
61. T.P.Devereaux//Phys.Rev.Lett., 72, 396 (1994).
62. I.Iguchi and Z.Wen//Phys.Rev.B, 49, 12388 (1994).
63. J.Buan//Phys.Rev.Lett., 72, 2632 (1994).
64. M.R.Norman *et.al.*//Nature, 392, 157 (1998).
65. J.R.Kirtley *et.al.*//Nature, 373, 225 (1995).
66. V.J.Emery//Nature, 370, 598 (1994).
67. В.М.Локтев//ФНТ, 22, 3 (1996).
68. В.Л. Гинзбург, Е.Г. Максимов//СФХТ, 5, 1543 (1992); В.Л. Гинзбург//СФХТ, 5, 1 (1992).
69. Anderson P.W. Theories of fullerenes  $T_c$ 's which will not work. Preprint, 1991.
70. С.В. Вонсовский, М.С. Свирский//СФХТ, 5, 1957(1992); 6, 1787 (1993).

71. Plakida N.M., Aksenov V.L., Drechsler S.L.//Europhys. Lett. 4, 1309 (1987).
72. McMillan W.L.//Phys.Rev., 167, 331 (1968).
73. Копаев Ю.В.//УФН, 159, 567 (1989).
74. Schafroth M.R.//Phys.Rev., 96, 1142, 1149 (1954); 100, 463 (1955).
75. Alexandrov A.S., Ranninger J., Robaszkiewicz S.//Phys.Rev.B, 33, 4526 (1986).
76. J.Schrieffer//Int.J.Mod.Phys. B, 54, 1611 (1990).
77. P.W.Anderson//Science, 235, 1196 (1987).
78. A.Millis, H.Monien, and D.Pines//Phys.Rev. B, 42, 167 (1990).
79. Ю.А. Изюмов//УФН, 169, 225 (1999).
80. Yu.B.Gaididei, V.M.Loktev//Phys.Stat.Sol. B, 147, 307 (1988).
81. W.Weber//Z.Phys. B, 70, 323 (1988).
82. C.M.Varma, S.Schmitt-Rink, and E.Abrahams//Solid State Comm., 62, 681 (1987).
83. Пашицкий Э.А.//ЖЭТФ, 103, 867 (1993).
84. Hubbard J.//Proc. R. Soc. London, Ser A, 276, 238-257 (1963).
85. Lieb E.H., Wu F.Y.//Phys. Rev. Lett., 20, 1445-1448 (1968).
86. Emery V.J.//Phys.Rev.Lett., 58, 2794-2797 (1987).
87. Зайцев Р.О., Иванов В.А.//ФТТ, 29, 3111 (1987).
88. J.E.Hirsch//Physica C 179, 317 (1991).
89. G.Baskaran//Int J.of Mod.Phys., B1, 697 (1987).
90. Belinicher V.I. and Chernyshev A.L.//Phys.Rev. B., 51, 6076 (1995).
91. Barabanov A.F., Beresovsky V.M., Zasinias E., and Maksimov L.A.//Physica C, 252, 308 (1995).
92. Pissanetzky S. Sparse Matrix Technology. Academic Press, Orlando, 1984. (Писсанецкий С. Технологии яразреженных матриц. М.: Мир, 1988).
93. Dagotto E.//Rev. Mod. Phys., 66, №3, 763-840 (1994).
94. Hirsch J.E., Tang S., Loh E., Scalapino D.J.//Phys. Rev. Lett., 60, №16, 1668-1671 (1988).
95. Ogata M., Shiba H.//J. Phys. Soc. Jap., 57, №9, 3074-3088 (1988).
96. Elesin V.F.,Kashurnikov V.A.,Openov L.A.,Podlivaev A.I.//Sol.St.Com., 89, №1, 27-29 (1994).

97. Елесин В.Ф., Кашурников В.А., Опенов Л.А., Подливаев А.И.//ЖЭТФ, 99, №1, 237-248 (1991).
98. Елесин В.Ф., Кашурников В.А., Опенов Л.А., Подливаев А.И.//ЖЭТФ, 101, №2, 682-692 (1992).
99. Hirsch J.E.//Phys. Rev. B, 31, №7, 4403-4419 (1985).
100. Blankenbecler R., Scalapino D.J. and Sugar R.L.//Phys. Rev. B, 24, №8, 2278-2286 (1981).
101. Biham O., Jarell M., and Jayaprakash C.//Phys.Rev B, 41, №4, 2639-2642 (1990).
102. Imada M.//J.of the Phys.Soc. of Japan, 56, №11, 3793-3796 (1987);  
Ibid., 57, №9, 3128-3140 (1988).
103. Yokoyama H., Shiba H.//J.-Phys. Soc. Jap., 59, №10, 3669-3686 (1990).
104. Suzuki M.//Phys.Lett. A, 113, №6, 299-300 (1985).
105. Metropolis N., Rosenbluth A.W., Rosenbluth M.N. *et.al.*//J.Chem.Phys, 21, №6, 1087-1092 (1953).
106. Hirsch J.E.//Phys. Rev. B, 28, №7, 4059-4061 (1983).
107. Batrouni G.G., Scalettar R.T., Zimanyi G.T.\\Phys. Rev. Lett., 65, №14, 1765-1768 (1990); Phys. Rev. Lett., 66, №24, 3144-3147 (1991); Batrouni G.G., Scalettar R.T.\\Phys. Rev. B, 46, №14, 9051-9062 (1992).
108. Blankenbecler R., Scalapino D.J. and Sugar R.L.\\Phys. Rev. B, 24, №8, 2278-2286 (1981).
109. Hirsch J.E., Sugar R.L., Scalapino D.J., and Blankenbecler R.\\Phys.Rev. B, 26, №9, 5033-5055 (1982).
110. Елесин В.Ф., Кашурников В.А.\\ЖЭТФ, 106,  
6, 1773 – 1793 (1994).
111. Dagotto E., Nazarenko A., and Boninsegni M.\\Phys. Rev. Lett. 73, 728-731 (1994).
112. Chen L.and Benard P.\\Phys.Rev.B., 52, №2, 1152-1161 (1995).
113. Nazarenko A., Vos K.J.E., Haas S. *et.al.*\\Phys. Rev. B., 51, №13, 8676-8679 (1995).
114. Zlatic V., Schotte K.D.and Schliecker G.\\Phys. Rev. B., 52, №5, 3639 – 3646 (1995).

115. Hotta T. \J.Phys.Soc.Japan, 62, №12, 4414–4425 (1993);  
Ibid, 63, №11, 4126–4123 (1994).
116. Bulit N., Scalapino D.J., and White S.R.//Phys. Rev B, 50,  
№10, 7215–7217 (1994).
117. Preuss R., Hanke W., and von der Linden W.//Phys. Rev.  
Lett., 75, №7, 1344–1347 (1995).
118. Кашурников В.А., Харченко Ю.Г.//Письма в ЖЭТФ, 63, №11,  
860-866 (1996).
- 119.

·  
·

·  
·

·

//

535 (1988).

, 47, 532—



Владимир Анатольевич Кашурников  
Андрей Валерьевич Красавин

СОВРЕМЕННЫЕ ПРОБЛЕМЫ  
ФИЗИКИ ТВЕРДОГО ТЕЛА

ЧАСТЬ 2

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНАЯ СВЕРХПРОВОДИМОСТЬ

Редактор Н.В. Шумакова

ЛР № 020676 от 09.12.97

Подписано в печать                      Формат 60x84 1/16    Объем 9,45 п.л.

Уч.-изд. л. 10,0. Тираж                      экз. Изд.№ 009-1    Заказ

Московский инженерно-физический институт  
(государственный университет)

Типография МИФИ. 115409, Москва, Каширское шоссе, 31