



Сверхпроводящие наноканалы выше комнатной температуры

А.В.Митин

Наиболее яркие страницы в почти 100-летней «биографии» сверхпроводимости связаны с исследованием свойств купратных соединений. Именно при изучении транспортных и магнитных свойств образцов системы Y-Ba-Cu-O были впервые обнаружены [1] воспроизводимые признаки перехода в сверхпроводящее состояние выше температуры кипения $T_b \approx 77$ К жидкого азота, широко распространенного и довольно дешевого хладагента. Преодоление психологически важного азотного барьера резко усилило интерес к высокотемпературной сверхпроводимости (ВТСП). Но несмотря на беспрецедентные усилия и достигнутый в последние годы прогресс в экспериментальном изучении локальных и объемных характеристик купратов, пока не удалось прийти к консенсусу по ряду ключевых аспектов, касающихся генезиса и природы ВТСП. К числу самых интригующих относится вопрос, возможно ли сверхпроводящее состояние при температуре выше комнатной. В поисках ответа на него мы сосредоточились на выявлении механизмов квазиодномерной структуризации ионов кислорода в базисной плоскости соединения $YBa_2Cu_3O_{6+\delta}$ и порожденных ими вакансий (дырок) в $2p$ -оболочках кисло-



Александр Васильевич Митин, кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник Института физических проблем им.П.Л.Капицы. Область научных интересов — экспериментальное и теоретическое изучение природы фундаментальных взаимодействий в сверхпроводящих соединениях.

родной подрешетки слоев CuO_2 . Прежде чем перейти к обсуждению полученных результатов, остановимся вкратце на поведении транспортных и магнитных свойств традиционных сверхпроводников.

Идеализация реальности или реализация идеала?

Представителям самых разных профессий не раз доводилось отсчитывать градусы по шкале ртутного термометра. Однако многим и невдомек, что отсвечивающая металлическим блеском тончайшая нить внутри стеклянного капилляра — не просто индикатор архаичного измерительного прибора, а прототип того самого чудо-проводника, с помощью которого в 1911 г. удалось впервые иден-

тифицировать новое состояние материи. Какие же препятствия пришлось преодолеть на пути к этому выдающемуся открытию? Наиболее трудный этап пришелся на 1908 г., когда Г.Камерлинг-Оннесу понадобилось мобилизовать все ресурсы основанной им Лейденской лаборатории, чтобы достичь намеченной цели: впервые в мире сконденсировать до состояния жидкости самый легкий инертный газ — гелий. Когда страсти вокруг этого грандиозного события улеглись, ушло еще немало времени и сил, чтобы довести «до ума» установку для получения жидкого гелия и тем самым создать предпосылки для прорыва в область немислимо низких (по представлениям тех лет) температур $T < 4.2$ К.

В числе первоочередных задач Камерлинг-Оннес наметил

устранить пробелы в существовавших тогда представлениях о поведении электросопротивления $\rho(T)$ металлов при $T \rightarrow 0$ К. В качестве объектов для исследований были выбраны самые чистые в те годы проводники: золото и платина. Полученные данные показали, что даже при мизерной концентрации примесей 0.005% температурные зависимости $\rho(T)$ золотых проводов при $T \rightarrow 0$ К выходят на некую константу ρ_0 , отделяющую образец от нулевого сопротивления идеального металла. С намерением преодолеть барьер остаточного сопротивления ρ_0 на пути к реализации идеала Камерлинг-Оннес остановил свой выбор на ртути, из которой посредством многократной дистилляции можно было попытаться извлечь почти все примеси.

Чтобы обеспечить максимальную чувствительность при регистрации исчезающе малых значений ρ , образцы были приготовлены в виде тонких проводников, надлежащая конфигурация которых обеспечивалась путем заполнения очищенной ртути стеклянных капилляров. Уже в ходе первых измерений Камерлинг-Оннес с удивлением обнаружил: вместо ожидаемого монотонного уменьшения с температурой зависимости $\rho(T)$ демонстрируют в высшей степени странное поведение — крутой скачок до неизмеримо малой величины ниже $T \approx 4.15$ К. Причем особенно изумляло то, что падение $\rho(T)$ по меньшей мере в десятки тысяч раз происходило в интервале температур менее 0.1 К. Более того, как вскоре выяснилось, чистота образцов не оказывала решающего влияния на поведение $\rho(T)$, отражаясь в основном на ширине перехода.

С учетом всех этих обстоятельств Камерлинг-Оннесу не оставалось ничего другого, как предположить, что ниже критической температуры $T_c \approx 4.15$ К реализуется состояние идеального проводника, для обозначения которого он ввел термин

сверхпроводимость. В этом состоянии носители заряда из зоны проводимости должны свободно передвигаться в избранном направлении без выделения тепла и прочих энергопотерь. А раз так, то при $T < T_c$ в металле реализуется режим бездиссипативного транспорта, когда полностью отсутствует сопротивление электрическому току и, как следствие, закон Ома, столь почитаемый в электротехнике, перестает выполняться.

Правомерность введенного Камерлинг-Оннесом термина получила неоспоримое подтверждение в опытах со сверхпроводящими кольцами, в которых длительное время (несколько лет) циркулировал индуцированный магнитным полем ток без видимых признаков «затухания». Такого рода опыты позволили установить, что по сравнению с чистым золотом, охлажденным до 4.0 К, сопротивление сверхпроводящего кольца должно быть минимум на 14 порядков меньше!

Если данный металл способен перейти в сверхпроводящее состояние при $T < T_c$, то кроме статуса идеального проводника он имеет право претендовать и на титул идеального диамагнетика. Для этого надо, чтобы при $T < T_c$ напряженность внешнего магнитного поля H на поверхности массивного образца с нулевым размагничивающим фактором* не превышала критического значения $H_{cm}(T)$. В таком случае магнитный поток будет выталкиваться из сверхпроводника вне зависимости от момента включения магнитного поля: до или после перехода образца в сверхпроводящее состояние. Выталкивание магнитного потока (эффект Мейсснера—Оксенфельда) обусловлено его ком-

* Размагничивающий фактор показывает, насколько легко можно перемагнитить образец внешним полем; он близок к нулю, когда образец в форме длинного цилиндра ориентирован параллельно полю, и достигает максимума ≈ 1 для тонкой пластины, развернутой перпендикулярно полю.

пенсацией циркулирующими в поверхностном слое сверхпроводника токами. Поскольку плотность незатухающих токов сверхпроводящего происхождения ограничена критической величиной $J_c(T, H)$, которая зависит от температуры и магнитного поля, критерий идеального диамагнетизма не будет выполняться в случае миниатюрных образцов, особенно вблизи T_c . Это связано с довольно значительной толщиной экранирующего слоя сверхпроводника, где происходит компенсация внешнего поля H_0 . В чистых элементарных металлах (Al, Hg, In, Sn, ...), охлажденных ниже T_c , убывание напряженности поля H по мере удаления от поверхности на глубину x обычно аппроксимируется экспонентой $H = H_0 \exp(-x/\lambda)$, где λ — лондоновская глубина проникновения (при $T \rightarrow 0$ К она превышает период кристаллической структуры металлов в сотни раз). В такой же пропорции, как и H , убывает плотность экранирующих токов. Таким образом, в случае незамкнутых непересекающихся проводников с диаметром $d < 10^{-5}$ см диамагнитный (отрицательный) вклад от незатухающих токов вполне может затеряться на фоне положительных по знаку составляющих магнитного момента $M(H, T)$, обусловленных, к примеру, парамагнетизмом и/или примесным ферромагнетизмом образца.

Вариации на тему экранирующих токов и их роли в диамагнитном отклике сверхпроводников возникли здесь неслучайно: благодаря магнитному полю можно, в частности, «высветить» знак энергии σ_{ns} границы раздела между нормальными и сверхпроводящими областями данного материала. В случае сверхпроводников первого рода с $\sigma_{ns} > 0$, к которым относятся практически все чистые металлы (Al, Hg, In, Sn, ...), такие границы обычно наблюдаются на образцах в форме пластин, развернутых перпендикулярно силовым линиям магнитного поля $H < H_{cm}(T)$. Всем прочим матери-

алам, питающим слабость к сверхпроводимости, но не отличающимся особой чистотой своего происхождения, приходится отстаивать свои права в составе гораздо более многочисленной фракции сверхпроводников второго рода*. Входящие в эту фракцию сверхпроводники характеризуются отрицательными значениями σ_{ns} , и для описания их своеобразной склонности к возможно более мелкому расслоению на сверхпроводящие и нормальные области понадобилось ввести три параметра: $H_{c1}(T)$, $H_{c2}(T)$ и $H_{c3}(T)$.

При $H < H_{cm}(T)$ и $H < H_{c1}(T)$ сверхпроводники первого и второго рода с пренебрежимо малым размагничивающим фактором ведут себя почти как идеальные диамагнетики. Когда же внешнее поле H подберется к критической отметке $H_{c1}(T)$, поверхностные токи в сверхпроводнике второго рода окажутся не в состоянии сдерживать магнитный поток от намерения любым способом проникнуть в глубь образца. Однако, в отличие от чистых металлов, все ключевые роли в сцене проникновения будут исполнять не лишённые гибкости субтильные вихревые нити, каждая из которых несёт ровно один квант магнитного потока $\Phi_0 = \pi\hbar c/e = 2.07 \cdot 10^{-7}$ Гс·см², где \hbar — постоянная Планка, c — скорость света в вакууме, а e — заряд электрона. По мере приближения к $H_{c2}(T)$ плотность вихревых нитей будет постепенно расти до тех пор, пока промежуток между нормальными сердцевинами нитей не станет меньше длины когерентности** $\xi(T)$. Хотя это и соответствует условию подавления сверхпроводимости внут-

ри образца, его тонкий поверхностный слой может оставаться в сверхпроводящем состоянии вплоть до $H_{c3}(T) = 1.69 H_{c2}(T)$.

Главное — зацепиться

Контраст в магнитных свойствах сверхпроводников первого и второго рода, обусловленный в первую очередь толерантным отношением последних к пронизывающим их вихревым нитям, служит причиной колоссальной разницы критических полей $H_{cm}(T) = \Phi_0/2^{3/2}\pi\lambda\xi$ и $H_{c2}(T) = \Phi_0/2\pi\xi^2$, при которых сверхпроводимость в толще образцов подавляется. Так, у одного из наиболее высокотемпературных ($T_c = 7.8$ К) сверхпроводников первого рода — технеция — значение $H_{cm}(T \rightarrow 0 \text{ К}) = 1410$ Э в сотни раз ниже по сравнению с $H_{c2}(T \rightarrow 0 \text{ К}) \approx 4 \cdot 10^5$ Э бинарного соединения Nb₃Ge ($T_c \approx 23$ К). Масштабы применения сверхпроводящих материалов (например, для генерации сильных магнитных полей) во многом зависят от возможностей обеспечения в смешанном состоянии ($H_{c1} < H < H_{c2}$) бездиссипативного транспортного тока $J_c(T, H) > 10^4$ А/см². Решение проблемы заключается в том, чтобы как-то закрепить вихревые нити в материале сверхпроводника и тем самым предотвратить их перемещение. В противном случае под давлением силы Лоренца последние могут легко соскользнуть с занимаемых позиций и оказаться во власти плохо управляемой стихии вязкого течения с неизбежной при этом диссипацией энергии даже при весьма малой плотности $J_c(T, H)$.

Как установлено, вихревые нити способны «цепляться» за различного рода неоднородности и дефекты в материале сверхпроводника. К числу наиболее радикальных способов создания эффективных центров зацепления (центров пиннинга) относится «бомбардировка» тяжёлыми ионами. Появление в сверхпроводнике второго рода доста-

точно эффективных центров пиннинга приводит к тому, что зависимости магнитного момента $M(H, T)$, измеренные, например, при циклической развёртке магнитного поля H и фиксированной температуре $T < T_c$, становятся необратимыми, о чем свидетельствует петля гистерезиса. В качестве эквивалента остаточного магнитного момента $M_0(H, T)$ при $H = 0$ можно рассматривать «замороженное» поле H_i внутри полости образца, изготовленного в форме трубки.

Если напряженность внешнего продольного поля была достаточной для проникновения магнитного потока внутрь трубчатого образца, то после медленного (чтобы избежать скачков потока) понижения H до нуля в сверхпроводнике второго рода должно возникнуть так называемое критическое состояние. Оно характеризуется максимальной плотностью циркулирующего тока $J_c(T, H)$, а следовательно, и предельно допустимым градиентом магнитной индукции $\nabla B(\mathbf{r})$ в распределении вихревых нитей. Такое состояние нестабильно из-за того, что вероятность перескока отдельных сегментов нитей между соседними центрами пиннинга отлична от нуля. В результате серии таких перескоков часть вихревых нитей будет постепенно диффундировать внутри образца, вызывая уменьшение $\nabla B(\mathbf{r})$ и H_i . Наблюдаемый в опытах эффект медленного изменения $M_0(H, T) \sim H_i$ вследствие диффузии вихревых нитей известен как крип магнитного потока (от англ. creep — сползание). Наряду с термоактивационным механизмом заметный вклад в диффузию нитей при $T \rightarrow 0$ К могут вносить процессы подбарьерного туннелирования отдельных сегментов нитей через потенциальные барьеры, разделяющие соседние центры пиннинга. Впервые это было продемонстрировано автором на основе анализа экспериментальных данных, полученных

* Разделение сверхпроводников на две группы предложил А.А.Брикозов в своей классической работе 1957 г. (ЖЭТФ. Т.32. С.1442).

** Длину когерентности $\xi(T)$ можно рассматривать в качестве параметра, характеризующего, в частности, пространственную шкалу подавления сверхпроводимости на границе с нормальным металлом.

при изучении влияния температуры на изменение скорости релаксации H_i в полых цилиндрических образцах $Pb_{1.2}Mo_{6.4}S_8$ с высокой плотностью центров пиннинга [2]. Вывод о том, что явление нетермоактивационного (квантового) крипа потока при $T \rightarrow 0$ К должно наблюдаться и в других сверхпроводниках второго рода с $\xi < 5$ нм [2], вскоре подтвердился при изучении различных по составу соединений. Добавим, что работа [2] стимулировала появление многочисленных экспериментальных и теоретических публикаций (> 500), посвященных детальному изучению различных аспектов феномена квантового крипа.

Как правило, релаксация $M_0(H, T)$ и H_i со временем хорошо подчиняется логарифмическому закону [2]. Это значит, что если напряженность H_i сразу после выключения внешнего поля уменьшилась, скажем, на 0.5% за 10 с, то для последующей регистрации снижения H_i с 99.5 до 99.0% потребуются подождать уже 100 с, и т.д. Если допустить, что логарифмический закон будет выполняться далеко за пределами экспериментально протестированных семи временных декад (несколько суток), то чтобы заметить изменение $H_i \sim J(T, H)$ с 95 до 94.5%, могло бы понадобиться свыше 100 лет! Таким образом, когда $J(T, H)$ станет на 5–10% ниже $J_c(T, H)$, крип окажется практически ненаблюдаемым, а это значит, что и в сверхпроводниках второго рода существует принципиальная возможность реализации режима бездиссипативного транспорта. Чтобы «отодвинуться» от границы критического состояния на 5 или 10%, совсем не обязательно ждать несколько сотен или тысяч лет, поддерживая заданную температуру сверхпроводника. Гораздо практичней немного его подогреть, уменьшив тем самым $J(T, H)$, а затем вернуться к прежнему значению T .

Взятие температурного барьера

Уже на начальном этапе изучения сверхпроводников исследователи стали концентрировать усилия на выявлении факторов, так или иначе связанных с проблемой повышения критической температуры T_c . Долгие годы поиск путей повышения T_c сверхпроводящих материалов шел как бы на ощупь, без четких представлений о природе бездиссипативного транспорта. Потребовалось почти полвека, прежде чем в 1957 г. совместными усилиями Дж.Бардина, Л.Купера и Дж.Шриффера удалось построить микроскопическую теорию сверхпроводимости [3] (теорию БКШ), триумфальный успех которой в объяснении большинства свойств известных в то время сверхпроводников был отмечен Нобелевской премией. На основе анализа эффектов электрон-фононного взаимодействия авторы [3] показали, что значительная фракция электронов проводимости вблизи поверхности Ферми начинает при $T < T_c$ испытывать притяжение друг к другу с тенденцией к формированию конденсата так называемых куперовских пар (куперонов). Динамически упорядоченные купероны внутри конденсата настолько тесно связаны друг с другом, что для описания их поведения достаточно одной волновой функции с одной пространственной переменной. В этой ситуации между энергетическим уровнем основного состояния сверхпроводника и зоной надконденсатных возбуждений возникает энергетическая щель Δ . Ясно, что самосогласованное (когерентное) перемещение бозоноподобных куперонов в пределах этого уровня должно осуществляться бездиссипативным образом, поскольку рассеяние носителей заряда на соседние уровни предполагает разрыв пар.

Оценки величины $T_c \sim |\Delta|_T \rightarrow 0$ К для фононного механизма сверхпроводимости приве-

ли, однако, экспериментаторов к удручающему выводу, что в случае традиционных металлов и сплавов вряд ли удастся преодолеть планку в 30 К. Действительно, за 29 лет после опубликования теории БКШ так и не были получены достаточно воспроизводимые данные о наблюдении признаков сверхпроводящего состояния выше 24 К. Кажалось, не было никаких проблесков надежды, что в обозримом будущем удастся переломить сложившуюся ситуацию с господствующей тенденцией к монотонно-эволюционному повышению T_c .

Своего рода тараном, пробившим брешь в мифе о железобетонной несокрушимости барьера ~ 30 К на пути повышения T_c , послужила опубликованная в 1986 г. работа Г.Беднорца и К.Мюллера «Possible High T_c Superconductivity in the Ba-La-Cu-O System» [4], за которую уже в следующем году они были удостоены Нобелевской премии. Позднее лауреаты вспоминали, что у них всякий раз замирало сердце, когда при охлаждении образцов $Ba_xLa_{5-x}Cu_3O_{5(3-y)}$ зависимости $\rho(T)$, достигнув максимума при $T \leq 30$ К, начинали «заваливаться» вниз (рис.1, 2). По аналогии с ранее изученной сверхпроводящей системой $BaPb_{1-x}Bi_xO_3$ с $T_c \leq 12$ К Беднорц и Мюллер предположили, что падение $\rho(T)$ после прохождения максимумов следует рассматривать как указание на начало перколяционной сверхпроводимости. В данном контексте это означает формирование сверхпроводящих путей (каналов). Если их концентрация недостаточна для возникновения длинных кластеров, способных закоротить промежутки между потенциальными контактами, сопротивление образца будет оставаться ненулевым до самых низких температур, как это видно на рис.1. Повышение $\rho(T)$ при $T < 100$ К (рис.2) авторы [4] приписали процессам локализации, которые в принципе могут усугубляться сегрегацией, т.е. возник-

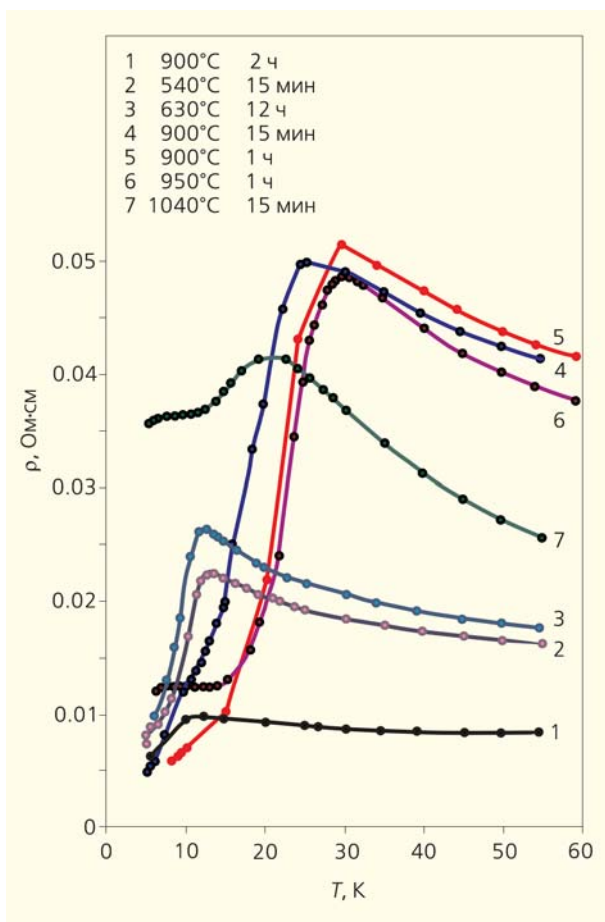


Рис.1. Результаты измерений температурных зависимостей сопротивления $\rho(T)$ образцов $\text{BaLa}_4\text{Cu}_5\text{O}_{5(3-y)}$ при $T < 60$ К, воспроизведенные из статьи [3].

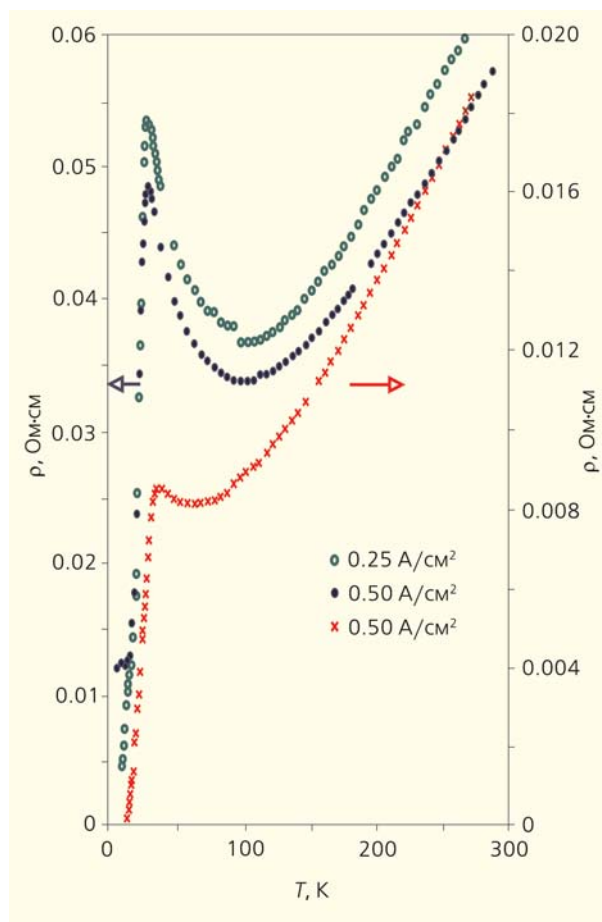


Рис.2. Температурные зависимости сопротивления $\rho(T)$ образца $\text{BaLa}_4\text{Cu}_5\text{O}_{5(3-y)}$ при $T < 300$ К для трех значений измерительного тока [3].

новением скоплений носителей заряда с последующим их переходом в состояние сверхпроводящих «капель». При понижении температуры следует ожидать увеличения размеров и концентрации таких «капель», из которых затем могут формироваться достаточно длинные сверхпроводящие каналы, пронизывающие образец (перколяционная сверхпроводимость).

Как известно, первая серия образцов $\text{Ba}_x\text{La}_{5-x}\text{Cu}_5\text{O}_{5(3-y)}$ с $x = 1$ [4], продемонстрировавших максимумы в поведении $\rho(T)$, имела тот же самый катионный состав, что и купрат $\text{BaLa}_4\text{Cu}_5\text{O}_{13.4}$, синтезированный ранее французскими исследователями [5]. По иронии судьбы, их измерения $\rho(T)$ были ограничены снизу темпе-

ратурой 173 К. Кроме уменьшения $\rho(T)$ при охлаждении образцов $\text{BaLa}_4\text{Cu}_5\text{O}_{13.4}$ внимание авторов [5] привлекло наличие в кристаллической решетке упорядоченных кислородных вакансий.

Интерес к купратам неизмеримо возрос после того, как обнаруженные Беднорцем и Мюллером особенности в поведении кривых $\rho(T)$ образцов $\text{Ba}_x\text{La}_{5-x}\text{Cu}_5\text{O}_{5(3-y)}$ были не только воспроизведены в других лабораториях, но и дали новые «улики» в пользу их связи с высокотемпературной сверхпроводимостью. Более того, анализ данных по влиянию состава на изменение диамагнитного вклада привел к заключению, что всю ответственность за сверхпроводящие свойства об-

разцов $\text{Ba}_x\text{La}_{5-x}\text{Cu}_5\text{O}_{5(3-y)}$ ниже 35 К следует возложить на фазу La_2CuO_4 , в которой часть ионов La^{3+} замещена на Ba^{2+} .

Хотя свойства родительской фазы Ln_2CuO_4 ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \dots$) занимали исследователей задолго до открытия ВТСП, первые признаки сверхпроводящего происхождения в поведении магнитной восприимчивости $\chi(T)$ трехкомпонентного купрата La_2CuO_4 были замечены лишь в 1987 г. [6]. Вскоре удалось выяснить, что электронные свойства соединения La_2CuO_4 весьма чувствительны к условиям термообработки и наиболее четко атрибуты ВТСП (рис.3) проявляются после медленного охлаждения образцов от максимальной температуры отжига в пото-

ке кислорода [7]. В этом случае, как впоследствии было установлено, получают образцы нестехиометрического состава $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$, в которых внедренные в междоузлия кристаллической решетки экстраионы кислорода предпочитают выстраиваться в цепочки [8]. Следует ожидать, что вдоль этих цепочек будут упорядочиваться и порожденные ими дырочные возбуждения. Именно их упорядочение в шеренги, по всей видимости, определяет проводимость и сверхпроводимость $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$.

Кажется вполне логичным, что для объяснения свойств нестехиометрических образцов $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$, демонстрирующих впечатляющий максимум на кривых $\rho(T)$ (рис.3) при довольно слабом диамагнитном отклике ниже $T \sim 40$ К, была привлечена концепция сверхпроводящих нитей (filamentary superconductivity) [7]. Таким же образом были объяснены аномалии в поведении $\rho(T)$ и $M(T)$ образцов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{F}_2\text{O}_7$ при $T < 155$ К [9]. Опубликованные позднее примеры кривых с крутым падением $\rho(T)$ вплоть до «аппаратурного нуля» и ряд других указаний на перколяционную сверхпроводимость с началом перехода при $T_{co} \approx 155, 220, 340$ и 550 К были восприняты весь-

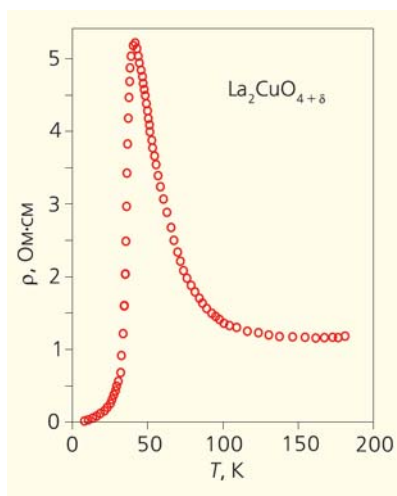


Рис.3. Температурная зависимость сопротивления $\rho(T)$ образца $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ при $T < 200$ К [6].

ма скептически из-за удручающе ничтожных шансов их воспроизвести.

Псевдощелевые аномалии и жаропрочные каналы

Гораздо более воспроизводимыми оказались псевдощелевые аномалии в электронных спектрах, которые выдают себя в поведении транспортных, магнитных и других свойств при высоких температурах. Наличие приставки псевдо- оправдано тем, что при $T > T_c$ на низкочастотных участках спектров наблюдается лишь частичное подавление плотности состояний (рис.4) [10].

Неослабевающий интерес к изучению специфики проявлений псевдощелевых аномалий, наблюдаемых в диапазоне температур от T_c до некоторой максимальной T^* , своей для каждого сверхпроводника, подогревается соображениями об их интригующей связи с ВТСП, наилучшие условия для самореализации которой с максимальными значениями T_c выполняются у купратов с дырочной проводимостью посередине так называемого протектората перколяционной сверхпроводимости. На рис.5, где представлены экспериментальные данные, характеризующие изменение T^* с уменьшением усредненной концентрации дырок \bar{n}_p в $2p$ -оболочках кислорода в пересчете на одну ячейку CuO_2 , выделены три области. В треугольнике справа вещество характеризуется не совсем обычными, но вполне металлическими свойствами, в левом треугольнике проявляются псевдощелевые аномалии, а в области протектората включается перколяционная сверхпроводимость. Видно, что граница протектората $T_c(\bar{n}_p)$ берет начало вблизи диэлектрического края диаграммы $T - \bar{n}_p$ и заканчивается отвоєванным справа плацдармом в плотно оккупированной дырками зоне, обозначаемой термином «странный металл».

Установлено, что удаление от середины ($\bar{n}_p = 0.16$) протектората сопровождается усилением пространственной неоднородности сверхпроводящего состояния. Куполообразная граница $T_c(\bar{n}_p)$ служит своего рода опорой для сектора псевдощелевых аномалий, территориальные притязания которого в случае образцов $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ ограничены наклонной прямой $T^*(\bar{n}_p) = T_{cp}^*(1 - \bar{n}_p/\bar{n}_{p,max})$, где $T_{cp}^* \approx 1200$ К и $\bar{n}_{p,max} \approx 0.28$. Накопленные в настоящее время данные дают основания полагать, что изображенная на рис.5 диаграмма $T - \bar{n}_p$ применима практически ко всем сверхпроводящим купратам.

Хотя число публикаций, посвященных сверхпроводящим купратам, превысило рубеж в 10^5 , до сих пор остается немало открытых вопросов, касающихся как генезиса псевдощелевых аномалий, так и их предполагаемой связи с ВТСП. При разработке сценариев, претендующих разоблачить с проблемой происхождения аномалий, доминируют главным образом два подхода. Сторонники одного из них считают, что определяющую роль в их возникновении должны играть сверхпроводящие корреляции, приводящие к спариванию носителей заряда, тогда как их соперники из другого лагеря отдают предпочтение конкурирующим с ВТСП эффектам, ответственным за частичную «диэлектризацию» спектра.

В последние годы наиболее высокий рейтинг доверия завоевывают сценарии первой группы. Причем если раньше энтузиасты сверхпроводящих корреляций довольствовались рассмотрением термодинамических флуктуаций или предварительно сформированных пар, то в недавних публикациях все настойчивее выдвигаются аргументы о необходимости разработки методов, учитывающих наличие сверхпроводящих кластеров [11].

В своей основе идейная направленность предложенной

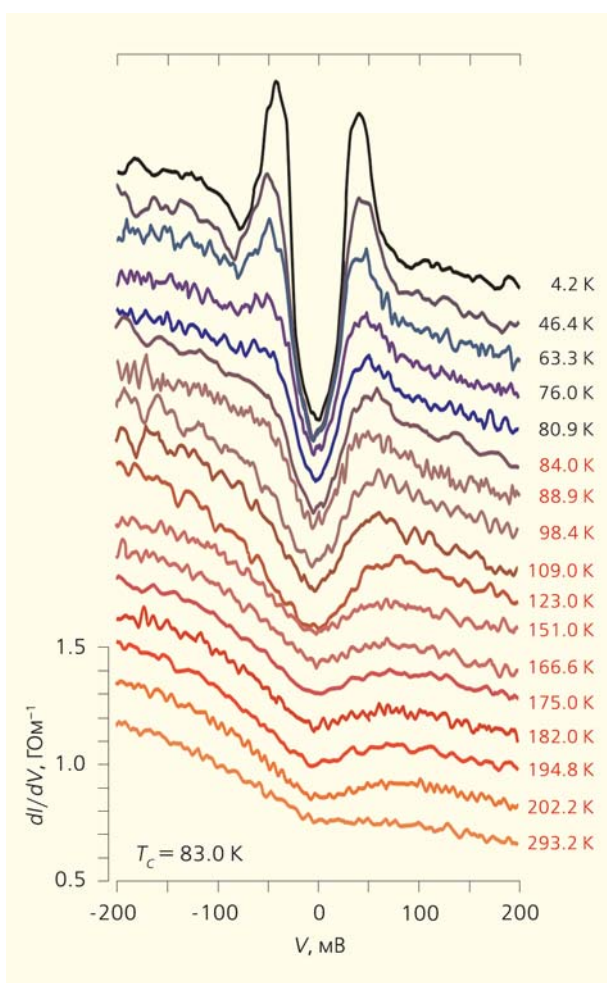


Рис.4. Влияние температуры на спектры туннельного тока образца $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ с концентрацией дырок ниже оптимального уровня [10]. Подобные спектры отражают зависимость плотности электронных состояний от энергии. Левая шкала соответствует спектру при $T = 293.2$ К, остальные спектры сдвинуты вверх.

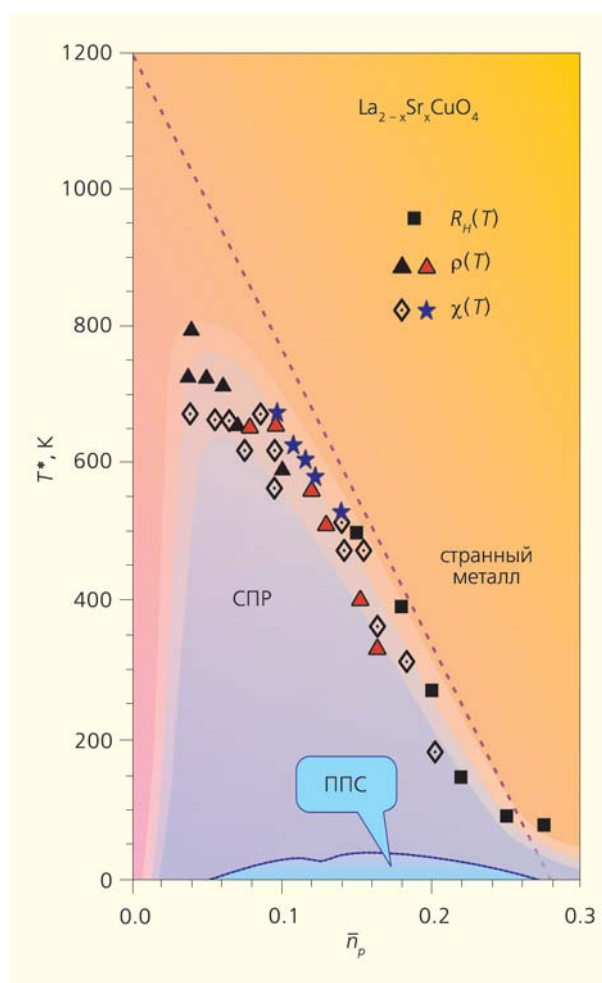


Рис.5. Изменение температуры проявления псевдощели T^* с увеличением концентрации дырок \bar{n}_p в $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ [13]. ППС — протекторат перколяционной сверхпроводимости, СПР — сектор псевдощелевого режима.

в [11] модели сводится к полученному на раннем витке исследований ВТСП выводу, что наблюдаемое на зависимостях $\rho(T)$ и $\chi(T)$ отклонение от линейного закона ниже $T^*(\bar{n}_p)$ обусловлено не столько термодинамическими флуктуациями, сколько гораздо более весомым вкладом от формирующихся в образцах сверхпроводящих кластеров (наноканалов) [12].

Поскольку «провисание» кривых $\rho(T)$ и $\chi(T)$ у образцов $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ с $\bar{n}_p = 0.04$, обремененных с точки зрения сторонников сверхпроводящих корреляций избыточной проводимос-

тью и диамагнетизмом, начинается от отметки $T^* \sim 800$ К [13], в соответствии с полученным в [12] выводом следовало бы допустить не укладывающуюся в голове мысль о присутствии в них сверхпроводящих наноканалов с локальными значениями критической температуры $T_{ci}^* \sim \sim 800$ К! Чтобы прояснить вопрос о принципиальной реализуемости столь высоких T_{ci}^* , были предприняты исследования свойств купратов и ниобатов с $\bar{n}_p < 0.1$ [14]. При этом предполагалось, что остатки цепочек базисного кислорода в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$ могли бы способствовать сохранению

в нем очагов сверхпроводимости даже при $\delta \leq 0.3$.

Как показал анализ полученных данных, эффективный радиус локализации дырочных возбуждений с уменьшением \bar{n}_p стремится к периоду решетки $a \approx \approx 0.38$ нм [14]. Эти возбуждения в виде нановихрей должны скапливаться в протяженных углублениях потенциального экстра-рельефа $\tilde{U}'_{ex}(\mathbf{r})$, создаваемого в слоях CuO_2 фрагментами кислородных цепочек из базисных плоскостей дополнительно к регулярному электростатическому полю основной кристаллической решетки. В сильном куло-

новском поле цепочек дырки могут испытывать неустойчивость по отношению к спариванию с образованием двумерных композитных бозонов, гораздо более локализованных, чем куперовские пары в традиционных сверхпроводниках. Из формулы для энергии их связи $\epsilon_c \sim \hbar^2/2m_e d_b^2$ в протяженных потенциальных ямах шириной $d_b \sim 2a$ и глубиной не менее 0.5 эВ следует, что упорядоченные шеренги бозонов способны выдерживать нагрев до температуры $T_{ci}^* \sim \epsilon_c/k \sim 800$ К [14], где k — постоянная Больцмана, m_e — масса покоя электрона.

Рост δ в $YBa_2Cu_3O_{6+\delta}$ должен сопровождаться сглаживанием $\tilde{U}'_{cx}(\mathbf{r})$ и уменьшением энергии связи сконденсированных в складках экстрарельефа (наноканалах) дырочных пар, которые вместе с одиночными дырочными возбуждениями способны почти полностью заполнить слои CuO_2 . В результате увеличения d_b от $2a$ до $6a$ при $\delta \rightarrow 1$ следует ожидать снижения T_{ci}^* от 800 К до 90 К. Таким образом, учет изменения размеров дырочных возбуждений с понижением δ привел к парадоксальному выводу: *уменьшение \bar{n}_p должно способствовать увеличению локальной плотности дырочных пар*, а значит, и локальных значений T_{ci}^* . По сути,

этот вывод указал путь к пониманию природы псевдощелевых аномалий.

Предсказания и испытания

Логическим развитием работы [14] стал поиск подходов к моделированию процессов сегрегации дырочных возбуждений на основе струнного формализма [15]. Чтобы описать результаты моделирования, придется прибегнуть к специфическому языку теории. Для анализа процессов на начальном этапе допирования ($\bar{n}_p < 1/16$) была введена концепция псевдоатомов с квантованными дырочными орбиталями (ромбонами), базис которых задается рангом η . Упорядочение ромбонов вдоль связей $Cu-O$ с ростом \bar{n}_p сопряжено со спариванием дырок на коллективизированных орбиталях, представляющих собой зигзагообразные струны в полосе шириной $w_\eta = \eta a$ [16]. Чем меньше ширина таких квантовых ансамблей, в дальнейшем именуемых бозонными страйпами, тем выше температура их стабильности $T_{c\eta}^* = C_\eta^* D_\eta^* \hbar \bar{\omega}_o / [2k(2\eta^2 + \eta)]$, которая для $YBa_2Cu_3O_{6+\delta}$ может достигать $T_{ci}^* \approx 1200$ К при $\eta = 2$, $C_\eta^* \rightarrow 1$ и $D_\eta^* = 1 - (1 - \delta/\delta_\eta^*)^2 \rightarrow 1$, где C_η^* — фактор соответствия

параметров «гофрировки» экстрарельефа $\tilde{U}'_{cx}(\mathbf{r})$ и поперечных размеров $w_\eta = \eta a$ доминирующих бозонных страйпов данного ранга η , а $\hbar \bar{\omega}_o \approx \hbar^2/2m_e t_o^2 \approx 2.06$ эВ — частота нулевых колебаний струн, задаваемая в первом приближении периодом кислородной подрешетки $2t_o \approx 0.272$ нм [16]. Для $C_\eta^* \rightarrow 1$ и $D_\eta^* \rightarrow 1$ формула дает дискретный набор значений $T_{c\eta}^* \approx 1200, 570, 335, 220$ и 155 К (при $\delta_\eta^* \approx 0.22, 0.33, 0.44, 0.57$ и 0.65). Схема упорядочения кислорода в базисной плоскости $YBa_2Cu_3O_{6+\delta}$ при $\delta_\eta^* = 1/8 + 6/8^2 \approx 0.22$ и наиболее вероятные траектории дырок в слоях CuO_2 для страйпов с $\eta = 2$ приведены на рис.6.

Следует ожидать, что при охлаждении образцов $YBa_2Cu_3O_{6+\delta}$ с $\delta < 0.22$ от 1280 К дырки вначале должны скапливаться в углублениях $\tilde{U}'_{cx}(\mathbf{r})$, вызывая тем самым резкий рост $\rho(T)$ из-за «диэлектризации» промежутков между двумерными «каплями». Последующий этап формирования дырочных пар с прорастанием бозонных страйпов из «капель» должен привести к крутому снижению $\rho(T)$, а следовательно, и к появлению максимума (рис.7). Здесь же проиллюстрирована ожидаемая эволюция электронного спектра для $\delta \approx 0.11$.

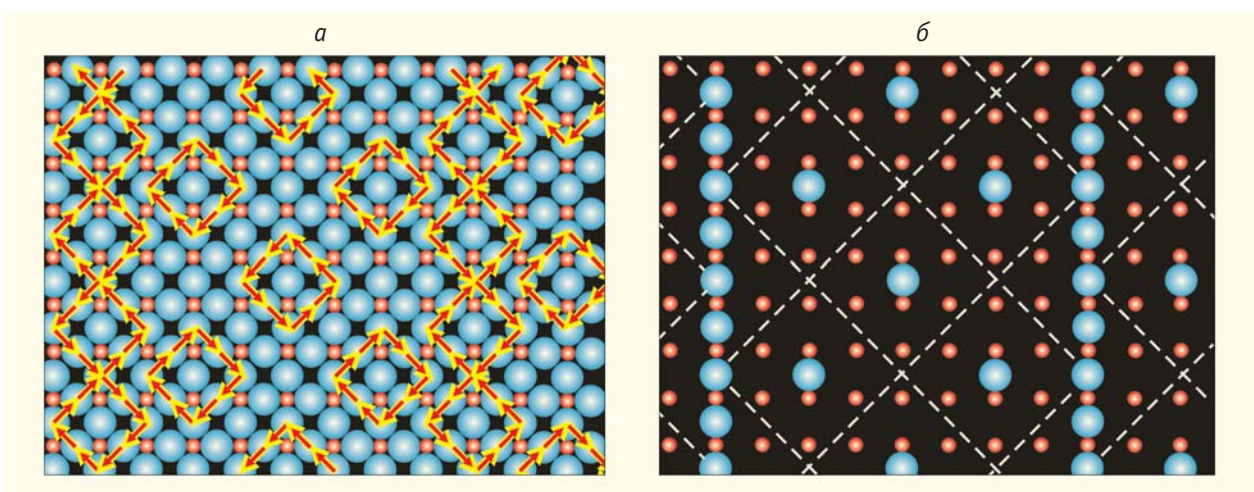


Рис.6. Наиболее вероятные траектории туннелирования дырок в слоях CuO_2 (а) под воздействием показанного на схеме (б) распределения ионов кислорода в базисной плоскости CuO_6 для купрата $YBa_2Cu_3O_{6+\delta}$ с $\delta = \delta_\eta^* = 1/8 + 6/8^2 \approx 0.22$.

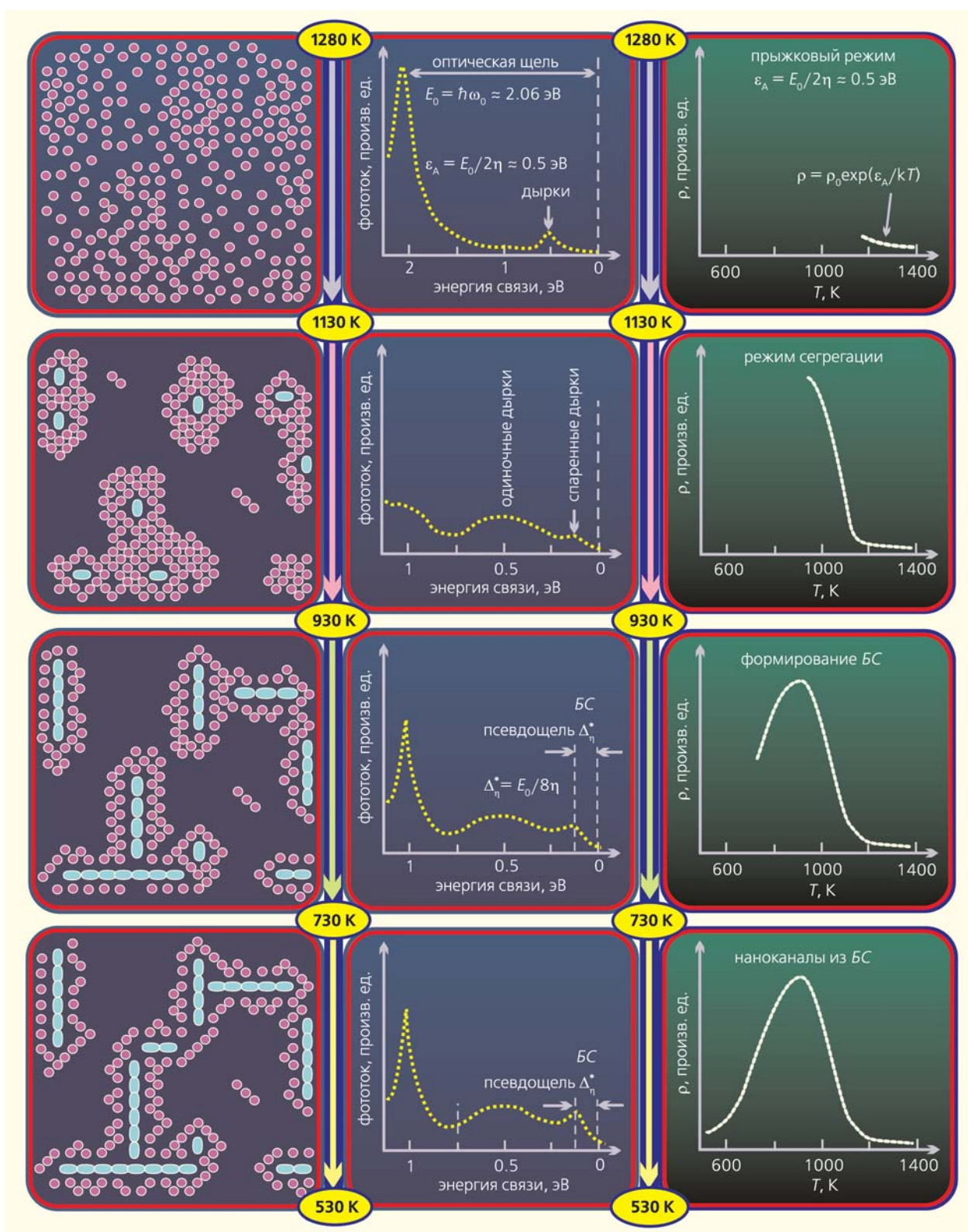


Рис.7. Предсказанное поведение сопротивления $\rho(T)$ при охлаждении образца $YBa_2Cu_3O_{6+\delta}$ с $\delta \approx 0.11$ от 1280 до 530 К (правая колонка), обусловленное процессами сегрегации и упорядочения в сообществе дырочных возбуждений, принадлежащих слоям CuO_2 (левая колонка). Здесь голубым цветом выделены отдельные дырочные пары (композитные бозоны) и сформированные из них бозонные страйпы. Влияние этих процессов на эволюцию электронных спектров проиллюстрировано в средней колонке.

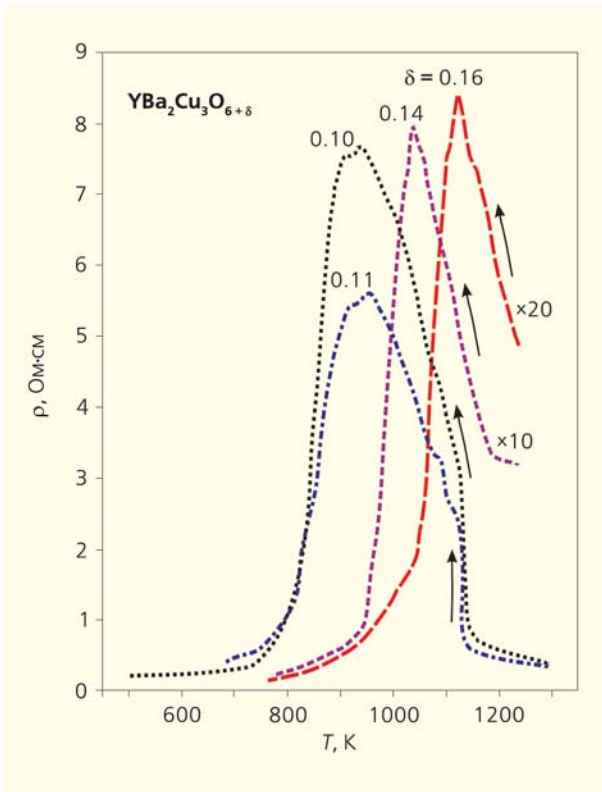


Рис.8. Температурные зависимости сопротивления $\rho(T)$, измеренные при охлаждении в аргоне образцов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$ с фиксированными индексами δ . Кривые даны в разных масштабах: в реальности значения сопротивления для образцов с $\delta = 0.14$ и 0.16 соответственно в 10 и 20 раз меньше.

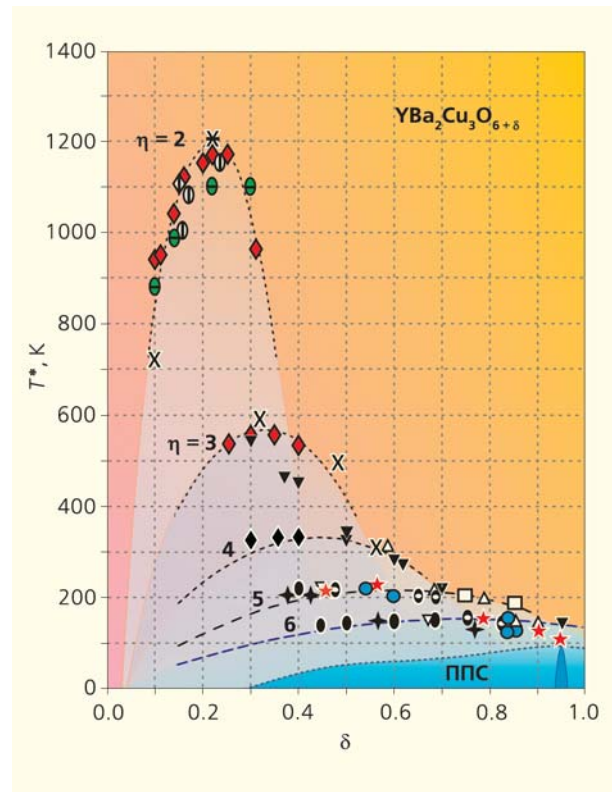


Рис.9. Сопоставление измеренных в разных экспериментах значений T^* с расчетными областями доминирования бозонных страйпов разного ранга (от 2 до 6). Синим цветом выделена область протектора перколяционной сверхпроводимости.

Полученные при измерении температурных зависимостей $\rho(T)$ и термоэдс $S(T)$ образцов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$ данные [16] оказались в хорошем согласии с результатами расчетов, включая и поведение $\rho(T) \approx \rho_0 \exp(\epsilon_A/kT)$ с $\epsilon_A \approx 0.5$ эВ при $T > 1200$ К. Более того, значения температур $T_{c\eta}^*(\delta)$, при которых наблюдаются максимумы на кривых $\rho(T)$ при $\delta < \delta_n^*$ (рис.8), легли на параболическую кривую $T_{c\eta}^*(\delta) = T_{c\eta, \max}^* D_n^* = T_{c\eta, \max}^* [1 - (\delta/\delta_n^*)^2]$ (рис.9), похожую на купол протектора ВТСП. Овалами со штрихами внутри них обозначены позиции максимумов на кривых термоэдс $S(T)$. С увеличением δ гигантские максимумы на кривых $\rho(T)$ исчезают, а в интервале $500 < T < 600$ К начинают проявляться изломы и локальные выпуклости, которые

отвечают формированию бозонных страйпов с $\eta = 3$. Из рис.9 видно, что результаты измерений $T_{c\eta}^*(\delta)$ вместе с опубликованными другими авторами значениями $T^*(\delta)$ группируются вблизи пяти штриховых линий, задаваемых единой формулой $T_{c\eta}^* = C_n^* D_n^* \hbar \bar{\omega}_0 / [2k(2\eta^2 + \eta)]$, причем координаты $T_{c\eta, \max}^*(\delta) \approx 1200, 570, 335, 220$ и 155 К, отвечающие вершинам парабол, получены без подгоночных параметров.

Наиболее однородная сверхпроводимость с $T_{c, \max} = C_0 \hbar \bar{\omega}_0 / [2k(2\eta^2 + \eta)] \approx 92.4$ К ($C_0 = 0.6$) реализуется при $\bar{n}_{po} = 4/(4\eta + 1) = 0.16$. Квантовое размытие импульса поперек бозонных страйпов должно приводить к подавлению сверхпроводящей щели $|\Delta_{\eta}|_b = \hbar \bar{\omega}_0 / 8\eta \approx 43$ мэВ на величину $2\epsilon_\eta \approx \hbar^2 / m_c (\eta a)^2 \approx 14$ мэВ.

Вычисленные значения $|\Delta_{\eta}|_a \approx 29$ мэВ и $|\Delta_{\eta}|_b \approx 43$ мэВ согласуются с измеренной анизотропией сверхпроводящей щели (29 и 44 мэВ) вдоль осей a и b [17].

Итак...

Благодаря взаимодополняющему сочетанию теоретических и экспериментальных методов удалось значительно расширить (как в прямом, так и в переносном смысле) существующие представления об электронных свойствах $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$ при $T < 1280$ К и показать, что в качестве связующего звена между псевдощелевыми аномалиями и ВТСП следует рассматривать бозонные страйпы. На это, в частности, указывает хорошее согласие позиций пред-

сказанных и измеренных максимумов на кривых $\rho(T)$ для $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$.

Разработанный подход к моделированию процессов упорядочения дырочных возбуждений в слоях CuO_2 во всем диапазоне изменения свойств купратов от диэлектрика до сверхпроводника не требует привлечения громоздких численных методов. Такие характеристики $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.96}$, как, например, максимальная температура сверхпроводящего перехода $T_{c, \text{max}} \approx$

≈ 92.4 К и модуль сверхпроводящей щели $|\Delta_{\text{sn}}| = \hbar\bar{\omega}_0/8\eta \approx 43$ мэВ, включая ее анизотропию, рассчитанные без подгоночных параметров, оказались в хорошем согласии с экспериментальными результатами.

В свете полученных данных новые горизонты открываются и для практических применений оксидов. Сгустки ромбонов с выступающими из них бозонными страйпами могут функционировать в качестве логических элементов в интеграль-

ных наноструктурах многослойных процессоров нового поколения, предназначенных в том числе и для реализации квантовых алгоритмов. Благодаря практически бездиссипативному транспорту заряда по страйпам такие процессоры будут характеризоваться гораздо меньшим энергопотреблением по сравнению с существующими прототипами и значительно более широким диапазоном тактовых частот и рабочих температур. ■

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований. Проект 05-08-50074.

Литература

1. Wu M.K., Asbburn J.R., Torng C.J. et al. // Phys. Rev. Lett. 1987. V.58. P.908—910.
2. Митин А.В. // ЖЭТФ. 1987. Т.93. С.590—604.
3. Bardeen J., Cooper L.N., Schrieffer J.R. // Phys. Rev. 1957. V.106. P.162—164; Ibid. 1957. V.108. P.1175—1204.
4. Bednorz G., Müller K.A. // Z. Phys. B-Cond. Matter. 1986. V.64. P.189—193.
5. Michel C., Er-Rakho L., Raveau B. // Material Research Bull. 1985. V.20. P.667—671.
6. Greene R.L., Maletta H., Plaskett T.S. et al. // Solid State Comm. 1987. V.63. P.379—384.
7. Grant P.M., Parkin S.S.P., Lee V.Y. et al. // Phys. Rev. Lett. 1987. V.58. P.2482—2485.
8. Statt B.W., Hammel P.C., Fisk Z. et al. // Phys. Rev. B. 1995. V.52. P.15575—15581.
9. Ovsbinsky S.R., Young R.T., Allred D.D. et al. // Phys. Rev. Lett. 1987. V.58. P.2579—2581.
10. Renner Ch., Revaz B., Genoud J.-Y. et al. // Phys. Rev. Lett. 1998. V.80. P.149—152.
11. Abrikosov A.A. // Phys. Rev. B. 2005. V.72. P.212502.
12. Алексеевский Н.Е., Митин А.В., Хлыбов Е.П. и др. // ЖЭТФ. 1990. Т.97. С.263—282.
13. Timusk T., Statt B. // Rep. Prog. Phys. 1999. V.62. P.61—122.
14. Митин А.В., Кузьмичева Г.М., Мурашов В.В., Хлыбов Е.П. // ЖЭТФ. 1995. Т.107. С.1943—1966.
15. Митин А.В. // Известия РАН. Сер. физ. 2005. Т.69. С.576—579; Ibid. 2006. Т.70. С.598—601.
16. Митин А.В. // Физика низких температур. 2007. Т.33. С.328—344.
17. Lu D.H., Feng D.L., Armitage N. P. et al. // Phys. Rev. Lett. 2001. V.86. P.4370—4373.