

ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ ДИЭЛЕКТРИК–МЕТАЛЛ И СВЕРХПРОВОДИМОСТЬ ВТСП-ОКСИДОВ

© Н.В.Аншукова, А.И.Головашкин, Л.И.Иванова,
О.Т.Малючков, А.П.Русаков

Физический институт им.П.Н.Лебедева Российской академии наук,
117924 Москва, Россия
(Поступила в Редакцию 22 ноября 1995 г.
В окончательной редакции 8 апреля 1996 г.)

Проведен анализ экспериментальных данных по тепловому расширению, температурной зависимости теплоемкости в магнитных полях, верхнему критическому магнитному полю $H_{c2}(T)$ и другим свойствам оксидных высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП). Предложен физический механизм электронного упорядочения, концентрационного перехода диэлектрик–металл и сверхпроводимости ВТСП. Объяснены аномальные свойства ВТСП.

Обилие уже имеющихся разнообразных, в том числе взаимоисключающих, теоретических работ о механизме сверхпроводимости в ВТСП (см., например, [1–6]) показывает, что на сегодняшний день не существует даже надежно установленной физической картины как сверхпроводящего, так и нормального состояния ВТСП. В силу очевидной сложности проблемы на данной стадии актуальна разработка именно физической картины, основанной на анализе современных твердо установленных экспериментальных фактов: температурных зависимостей теплоемкости, критических магнитных полей, теплового расширения и других термодинамических свойств.

Ниже предлагается электронная структура оксидных ВТСП, развития на основе экспериментальных данных. Дано объяснение аномальных экспериментальных свойств ВТСП. Некоторые предварительные результаты работы были опубликованы ранее [7,8].

1. Электронная структура и природа высокотемпературной сверхпроводимости

Высокотемпературная сверхпроводимость в оксидных материалах связана с их особой электронной структурой и спецификой электронного упорядочения в них. Легче это продемонстрировать на относительно простой модельной псевдокубической системе $Ba_{1-x}K_xBiO_3$ (ВКВО), а затем учесть специфику других ВТСП-оксидов.

Расчеты электронных спектров показывают, что соединение $Ba_{1-x}K_xBiO_3$ при $x \rightarrow 0$ должно быть металлом, в котором зона проводимости заполнена наполовину. Однако из эксперимента следует, что

BaViO_3 и $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{ViO}_3$ при $x \leq 0.1$ являются диэлектриками с энергетической щелью $E_g \approx 2 \text{ eV}$ [9,10]. Диэлектрическая щель для образцов с $0.1 \leq x < 0.3$ оказывается того же порядка, что и для $x = 0$ [10,11]. Из прямых электронно-микроскопических наблюдений атомной структуры ВКВО для $x > 0.1$ [12] следует, что октаэдрические ячейки имеют примерно одинаковые размеры, т.е. наличие этой щели нельзя объяснить моделью «дышащей моды». Следовательно, ионы Vi не могут иметь сильно отличающуюся валентность ($2\text{Vi}^{+4} \rightarrow \text{Vi}^{+3} + \text{Vi}^{+5}$), что лежит в основе этой модели, которая использует факт большой разницы размеров ионов Vi^{+3} и Vi^{+5} . Более того, измерения рассеяния мюонов (μSR) показывают, что ионы Vi не обладают заметным локальным магнитным моментом [13,14], т.е. ионы Vi не могут быть четырехвалентными и их нельзя описать и по схеме $2\text{Vi}^{+4}\text{Vi}^{+4+\beta} + \text{Vi}^{+4-\beta}$ (где $0 \leq \beta < 1$), как это делается в «магнитных» моделях.

Непротиворечиво эти экспериментальные данные можно объяснить в предлагаемой нами модели «упорядочения дырочных связей». Верхняя валентная зона ВКВО при малых x ($x < 0.3$) образована в основном кислородными $O(2p)$ -состояниями [15,16]. Примесь состояний $\text{Vi}(6s)$ к состояниям $O(2p)$ у потолка валентной зоны составляет $\delta = 0.03-0.05$. Совокупность экспериментальных данных указывает на то, что нелегированное соединение BaViO_3 или соединение $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{ViO}_3$ при малых x , где калий замещает ионы бария, описываются частично ковалентными формулами $\text{Ba}^{+2}\text{Vi}^{+3+\delta}\text{O}_2^{-2}\text{O}^{-(1+\delta)}$ или $\text{Ba}_{1-x}^{+2}\text{K}_x^{+1}\text{Vi}^{+3+\delta}\text{O}_2^{-2}\text{O}^{-(1+\delta)} + h_x$ (где h_x — концентрация свободных носителей заряда (дырок), как при легировании в полупроводниках). Величина $\delta \approx 0.03-0.05$ в соответствии с экспериментами [15,16]. Учитывая малость δ для ВКВО, вышеуказанные формулы можно переписать как $\text{Ba}^{+2}\text{Vi}^{+3}\text{O}_2^{-2}\text{O}^{-1}$ или $\text{Ba}_{1-x}^{+2}\text{K}_x^{+1}\text{Vi}^{+3}\text{O}_2^{-2}\text{O}^{-1} + h_x$. Значит, вблизи одного из эпитаксиальных ионов кислородного октаэдра находится локализованная дырка. Точнее, эта дырка расположена на связи $\text{Vi}-\text{O}$, как это показано на рис. 1,а. Ее точная локализация, т.е. небольшое смещение к иону Vi , зависит от примеси состояний $\text{Vi}(6s)$ к состояниям $O(2p)$ у потолка валентной зоны, т.е. от величины δ .

Таким образом, для каждого кислородного октаэдра с ионом Vi^{+3} внутри него имеется только одна частично ковалентная связь с локализованной на ней тяжелой дыркой. Эти дырочные связи могут упорядочиваться в кристалле в одном из направлений (направление c) как $\text{Vi}^{+3}\text{O}^{-1}\text{Vi}^{+3}\text{O}^{-1}$ и т.д., как показано на рис. 1,а. Если эти дырочные связи упорядочены навстречу друг другу, тогда в направлении c возникает последовательность $\text{Vi}^{+3}\text{O}^0\text{Vi}^{+3}\text{O}^{-2}\text{Vi}^{+3}\text{O}^0$ и т.д., как показано на рис. 1,б. При этом происходит удвоение периода решетки вдоль оси c . Упорядоченное расположение тяжелых дырок, как показано в [17], соответствует кристаллизации Вигнера и приводит к уменьшению потенциальной (электростатической) энергии. Упорядочение в противофазе дает дополнительный выигрыш в кинетической энергии за счет образования энергетической щели при удвоении периода решетки. Соответствующее удвоение периода решетки для двух других кристаллографических направлений a и b показано на рис. 1,с. Таким образом, упорядочение в противофазе частично ковалентных связей в напра-

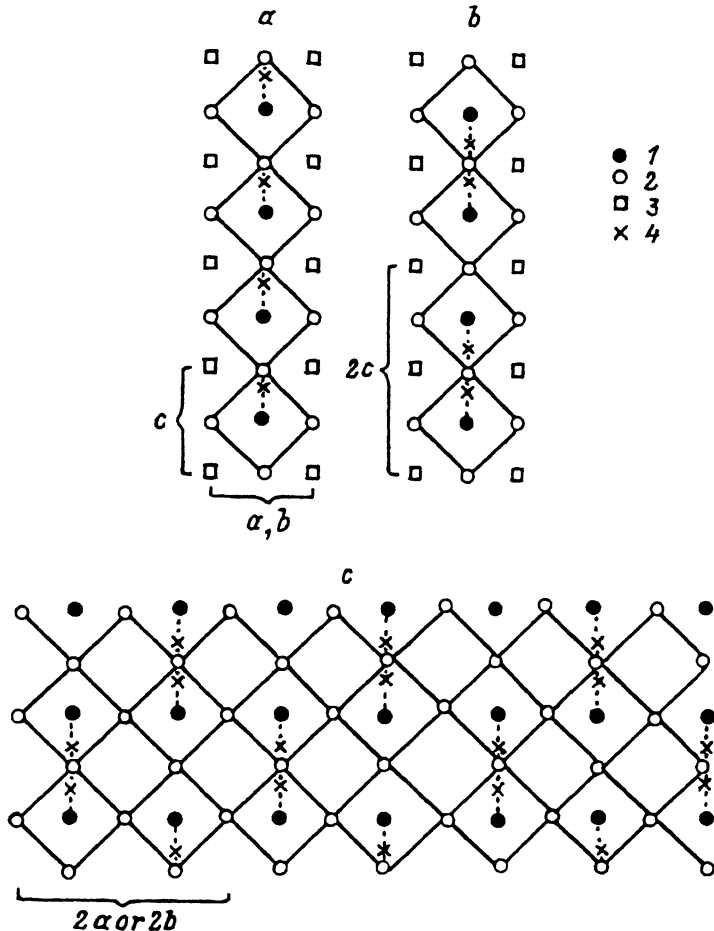


Рис. 1. Электронная структура $Ba_{1-x}K_xBiO_3$ для малых x ($x < 0.3$).

1 — ион Bi^{3+} , 2 — O^{2-} , 3 — ион Ba^{2+} или K^{+} , 4 — локализованная дырка на связи $Bi-O$. a — упорядочение локализованных дырок в фазе вдоль одной из осей (c) кристаллической решетки, b — упорядочение локализованных дырок в противофазе вдоль оси c с результирующим удвоением периода в этом направлении, c — удвоение периода решетки в кристаллографических направлениях a и b из-за упорядочения локализованных дырок в противофазе.

влениях a , b и c приводит к удвоению периода решетки с результирующим образованием диэлектрической щели E_g на поверхности Ферми, т.е. к появлению волны зарядовой плотности (ВЗП) с экстремумами на эпикальных атомах кислорода. С этой ВЗП связан периодический кулоновский потенциал, который и приводит к диэлектризации электронного спектра на поверхности Ферми. При этом введения модели «дышащей моды» или «магнитной» модели не требуется. Для простоты на рис. 1 пренебрегается эффектом небольшого искажения решетки [12] типа «tilting», возникающего из-за наличия двух слегка различающихся расстояний $Bi^{3+}-O^0$ и $Bi^{3+}-O^{-2}$.

Рассмотренную для ВКВО схему локализации и упорядочения тяжелых дырок можно распространить с некоторыми дополнениями и на

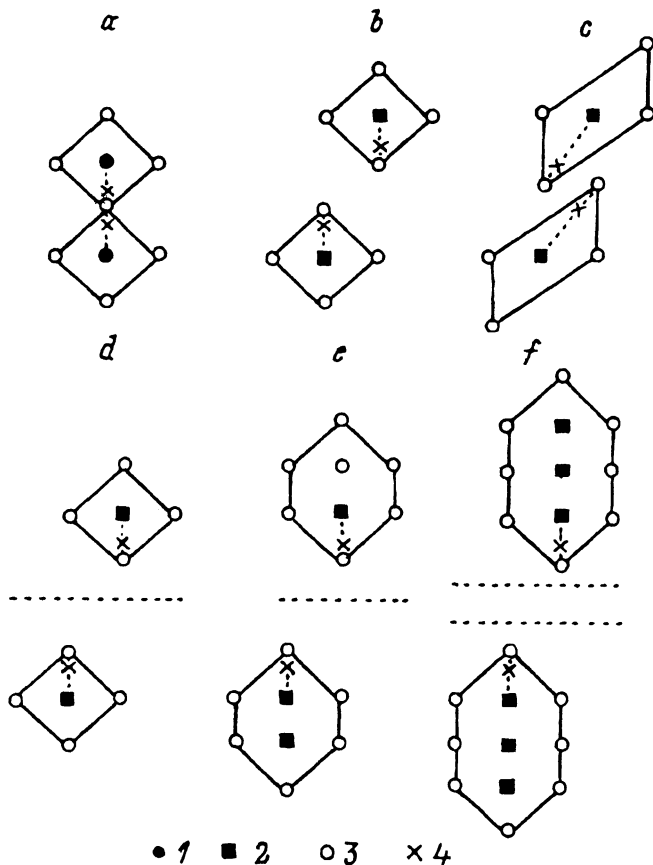


Рис. 2. Локализация тяжелых дырок и их упорядочение в противофазе в диэлектрическом состоянии купратных и висмутовых оксидных ВТСП.

1 — ион Bi, 2 — ион Cu, 3 — ион кислорода, 4 — локализованная тяжелая дырка на эпикальных связях Cu-O и Bi-O, пунктир — слои TiO, BiO или цепочки CuO (для ясности все другие ионы не показаны). а — $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$, б — $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$, в — $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$, д — $\text{TlBa}_2\text{CuO}_5$, е — $\text{TlBa}_2\text{CaCu}_2\text{O}_7$ или $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, ф — $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$.

другие оксидные ВТСП. На рис. 2 показана схема упорядочения дырок для основных типов ВТСП. Из рис. 2,а, относящегося к ВКВО, видно, что кислородные октаэдры соединены между собой через общий атом кислорода. В купратных ВТСП кислородные октаэдры (или в общем случае кислородные полиэдры) окружают ионы меди и разделены между собой вдоль оси *c* (рис. 2,б-ф). Например, в случае $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ (LSCO), как видно из рис. 2,б, эти октаэдры разделены, так как эпикальные ионы кислорода находятся в разных (соседних) слоях La(Sr)O. Так же как и в ВКВО, в LSCO на каждый кислородный октаэдр приходится одна частично ковалентная связь (локализованная дырка). Упорядочение таких дырочных связей Cu-O в в противофазе для соседних октаэдров, так же как и в ВКВО, приводит к появлению ВЗП, т.е. к разной валентности эпикальных ионов кислорода вдоль оси *c*. Вдоль осей *a* и *b* наблюдается такой же сдвиг по фазе в расположении этих связей, как и для ВКВО (рис. 1,с). Наличие такой ВЗП в LSCO также

приводит к появлению диэлектрической щели на поверхности Ферми при малых x . Из того факта, что в LSCO кислородные октаэдры вдоль оси c разделены, следует появление иона кислорода с зарядом O^{-1} при локализации дырки на эпикальном кислороде, а не O^0 , как в ВКВО.

Отметим, что в купратных ВТСП дырка, так же как и в ВКВО, локализована на эпикальной связи, а не строго на эпикальном ионе кислорода. Но если в ВКВО примесь висмутовых состояний δ у потолка валентной зоны составляет всего несколько процентов [15,16,18], то в LSCO при малых x или в других купратных ВТСП-оксидах примесь медных состояний δ превышает 30% [18,19]. Это означает заметный сдвиг дырки к иону меди. В результате упрощено можно записать химическую формулу соединений La_2CuO_4 и LSCO при малых x как $La_2^{+3}Cu^{+(1+\delta)}O_3^{-2}O^{-(1+\delta)}$ или $La_{2-x}^{+3}Sr_x^{+2}Cu^{+(1+\delta)}O_3^{-2}O^{-(1+\delta)} + h_x$, где $\delta \approx 0.4$. Появление у иона меди валентности $1 + \delta$ приводит к антиферромагнетизму этих соединений с локальным магнитным моментом, приходящимся на ион меди, равным примерно 0.4 магнетона Бора [20]. В результате наличие двух эпикальных ионов кислорода вместо одного общего, как в ВКВО, приводит дополнительно с ВЗП к появлению волн спиновой плотности (ВСП). Кристаллическая структура ВКВО и LSCO различна, следствием чего является и различие ряда их физических свойств. Но общим для этих двух типов соединений является локализация и противофазное упорядочение тяжелых дырок (рис. 2, *a, b*), приводящее к ВЗП и диэлектризации электронного спектра с $E_g \approx 2$ eV.

Кислородный октаэдр вокруг иона Cu может быть искажен, как в случае $Nd_{2-x}Ce_xCuO_4$ из-за большого размера иона Nd (рис. 2, *c*). Кроме того, для этого соединения нужно учесть, что трехвалентный атом неодима замещается четырехвалентным атомом церия. Это эквивалентно введению донорной примеси. В этом случае химическую формулу для малых x можно записать как $Nd_{2-x}^{+3}Ce_x^{+4}Cu^{+(1+\delta)}O_3^{-2}O^{-(1+\delta)} + e_x$, где e_x — концентрация свободных электронов.

Между кислородными октаэдрами могут быть расположены дополнительные атомные слои типа TiO в соединении $TiBa_2CuO_5$ или BiO в соединении $BiSr_2CuO_5$ (рис. 2, *d*). Механизм упорядочения дырочных связей и возникновения ВЗП остается при этом таким же как в La_2CuO_4 (рис. 2, *b*). Кислородный октаэдр может быть заменен кислородным полиэдром, содержащим не один, а два иона меди (рис. 2, *e*), что соответствует случаям $TiBa_2CaCu_2O_7$, $BiSr_2CaCu_2O_7$ или $CuBa_2YCu_2O_{6+x}$. Во всех этих случаях кислородный полиэдр содержит только одну дырочную связь. Механизм упорядочения этих дырочных связей, возникновения ВЗП и ВСП остается при этом таким же, как и ранее.

В случае когда внутри кислородного полиэдра находятся n слоев CuO_2 (как, например, в $Bi_2Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4}$), кислородный полиэдр вытягивается (рис. 2, *f* для случая $n = 3$), но содержит по-прежнему только одну дырочную (ковалентную) связь с эпикальным ионом кислорода. При этом между эпикальными ионами кислорода может находиться не один, а несколько атомных слоев (например, два слоя BiO в соединении $Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10}$ на рис. 2, *f*). Обобщение на другие оксидные ВТСП очевидно.

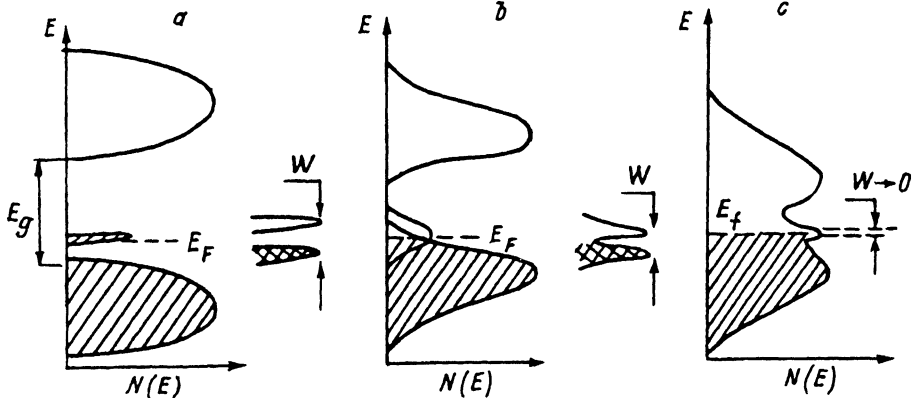


Рис. 3. Схематическое представление энергетического спектра ВТСП при разных уровнях легирования. *a* — малый уровень легирования (диэлектрическая фаза), *b* — средний уровень легирования (система вблизи перехода Д-М), *c* — большой уровень легирования (металлическая фаза).

Таким образом, видно, что во всех оксидных ВТСП проявляется общий механизм образования и упорядочения ковалентных (дырочных) связей, приводящий к возникновению ВЗП и диэлектрической щели. Если соседние кислородные октаэдры или полиэдры имеют общий экикальный кислород вдоль оси *c* (рис. 2, *a*), то возникает антисегнетоэлектрическое упорядочение, как в ВКВФ. Если экикальные ионы кислорода двух соседних октаэдров или полиэдров пространственно разделены вдоль оси *c* (рис. 2, *b-f*), то дополнительно с ВЗП возникает антиферромагнитное упорядочение. Наличие антиферромагнитного упорядочения в оксидных купратных ВТСП при малом уровне легирования является хорошо установленным фактом. Сверхструктурное упорядочение или возникновение ВЗП в этих материалах при разных уровнях легирования экспериментально наблюдалось, например, в [21, 22]. В принципе кислород частично или полностью может быть заменен другими халькогенами.

Упорядочение локализованных тяжелых дырок помимо изменения симметрии кристаллической структуры ВТСП приводит и к перестройке как фонованого, так и электронного энергетического спектра этих соединений. На рис. 3 схематически показан электронный энергетический спектр ВТСП, а также его изменение при легировании. При малых уровнях легирования (в диэлектрической фазе) в плотности электронных состояний $N(E)$ наблюдается энергетическая щель E_g (порядка 1–2 eV). Вблизи уровня Ферми E_F в запрещенной зоне при легировании возникают примесные уровни (рис. 3, *a*). Они обуславливают полупроводниковую проводимость. При дальнейшем легировании примесные уровни превращаются в примесную зону, которая перекрывается либо с потолком валентной зоны (проводимость *p*-типа) (рис. 3, *b*), либо с дном зоны проводимости (проводимость *n*-типа). При некотором уровне легирования возникает металлическая проводимость. При еще более высоком уровне легирования зоны перекрываются, и образуется обычное металлическое состояние (рис. 3, *c*).

Таким образом, видно, что в ВТСП происходит концентрационный фазовый переход диэлектрик–металл (Д–М). Например, в

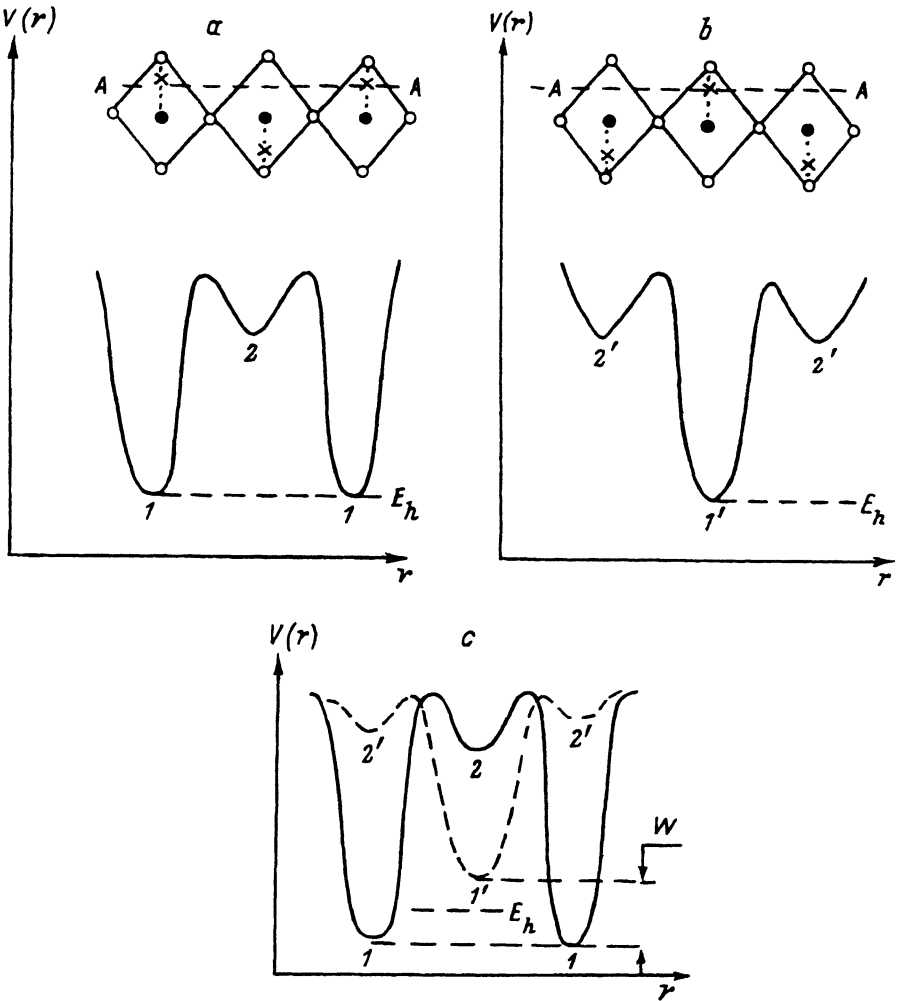


Рис. 4. ВЗП и потенциальные функции $V(r)$ в ВКВО или LSCO.

a, b — два возможных варианта упорядочения локализованных дырок вдоль кристаллографической оси a (сечение AA) и соответствующие этим упорядочениям пространственные зависимости периодического потенциала $V(r)$, c — потенциальные функции $V(r)$ при учете основным (1) и возбужденным ($1'$) состояниями локализованной дырки, E_h — энергия основного состояния локализованной дырки без учета вырождения.

$\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$ это происходит при легировании калием при $x \approx 0.3$. В $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ такой переход наблюдается при $x \sim 0.1$. Необходимо отметить, что металлическую фазу ВТСП можно вновь перевести в новое диэлектрическое состояние, точнее, в компенсированный полупроводник. В ВКВО и LSCO этого можно добиться удалением кислорода. Вакансии кислорода проявляют себя как доноры, компенсирующие акцепторную примесь (калий или стронций).

Выше было показано, что в ВТСП существуют ВЗП, возникающие из-за упорядочения локализованных дырок на эпикальных (дырочных) связях. Для каждого симметричного кристаллографического напра-

вления существует двухкратное вырождение ВЗП, которое соответствует двум разным способам распределения локализованных зарядов на двух соседних эпикальных связях. На рис. 4 показаны два способа упорядочения локализованных дырок, например, вдоль направления a в ВКВО или LSCO и соответствующие им потенциальные функции $V(r)$, где r — расстояние в направлении a . Разница потенциальных энергий в точках 1 и 2 (рис. 4,а) или в точках 1' и 2' (рис. 4,б) для сечения AA обуславливает энергетическую щель E_g , показанную на рис. 3,а. Потенциалы в точках 1 и 1' (рис. 4,а, б) в силу эквивалентности обеих ВЗП равны, основные состояния локализованных дырок считаются приблизительно совпадающими с минимумами $V(r)$ и обозначены как E_h . Кристаллическое поле снимает вырождение двух этих ВЗП. Потенциальные функции $V(r)$ после снятия вырождения показаны на рис. 4,с. При снятии вырождения возникает небольшая по сравнению с E_g разность энергий (энергетическая щель) W между двумя минимумами потенциала в точках 1 и 1'. Величина щели W соответствует локальным перескокам тяжелых дырок между соседними эпикальными связями и определяется локальной деформацией и поляризацией решетки. Величина W порядка энергии фононов на границе зоны Бриллюэна. Возбуждениям через эту щель соответствуют переходы с нижнего на верхний потенциальный уровень (на рис. 4,с из точки 1 в точку 1'). Возникающая при снятии вырождения деформация решетки на рис. 4,с не показана.

Уровни энергии в потенциальных ямах в окрестностях точек 1 и 1' (рис. 4,с) уширяются до мини-зон из-за возможности туннелирования тяжелых дырок между различными ямами. Плотность состояний этих узких зон — основного (точка 1) и вырожденного (точка 1') — показана на рис. 3 в виде узких пиков с разностью энергий W .

Снятие вырождения между двумя ВЗП и появление энергетической щели W — это проявления неустойчивости решетки для определенных направлений в кристалле. Неустойчивость решетки связана с тем, что поправка к энергии системы во втором порядке теории возмущений для основного (неперестроенного) состояния будет отрицательной для процессов переброса тяжелых дырок с участием фононов $\omega_{ph}(Q)$ с волновым вектором $Q \approx G/2 = \pi/a$ на границе зоны Бриллюэна (G — вектор обратной решетки). Особая роль указанных коротковолновых фононов здесь обусловлена тем, что возбуждениям тяжелых дырок соответствуют перескоки на короткие расстояния между соседними эпикальными связями, т.е. на величину периода решетки a . Это соответствует возбуждению фононов с квазиимпульсом $Q \approx \pi/a$.

Отрицательная поправка к энергии приводит к отрицательной диэлектрической проницаемости $\epsilon(\omega, q, q+G/2)$ для соответствующих частот $\omega_{ph}(Q)$ и волновых векторов $Q \approx G/2$. Возбуждение таких фононов при нагревании кристалла с учетом отрицательности диэлектрической проницаемости ϵ будет сопровождаться сжатием кристалла, т.е. отрицательным коэффициентом теплового расширения. Возбуждение других фононов, для которых $\epsilon(\omega, q, q') > 1$, приводит к расширению решетки. Наличие таких фононов стабилизирует решетку.

Предлагаемый подход позволяет понять отличие механизма сверхпроводимости ВТСП от обычного фанонного механизма сверхпроводимости. Наличие возбуждений через щель W соответствует коротковолновым бозонам. Взаимодействие свободных носителей за-

ряда, возникающих при легировании, с этими локальными бозонами должно приводить к спариванию этих носителей. Таким парам соответствует малая длина когерентности ξ из-за локальности бозонов. Возникает сверхпроводящее состояние с критической температурой $T_c \sim (W/k) \exp(-1/\lambda)$, где k — постоянная Больцмана, $W \sim 0.1$ eV, а константа электрон-бозонного взаимодействия $\lambda \sim 1$, так как в силу локальности этого взаимодействия оно не может быть слабым. Легко оценить величину T_c на основе рассматриваемого механизма. Для $W \sim 0.1$ eV T_c может превышать 100 К. Наряду со спариванием через возбуждения со щелью W в ВТСП свободные носители, конечно, могут спариваться и через фононы, включая и фононы подрешетки тяжелых дырок.

Из-за локальной природы бозонов и малой длины когерентности ξ возникает аномальная зависимость верхнего критического магнитного поля от температуры $H_{c2}(T)$. В этом случае, когда неприменимо приближение среднего поля и возрастает роль флуктуаций параметра порядка, зависимость $H_{c2}(T)$ должна иметь положительную кривизну во всем интервале температур [23–25]. При этом результат не зависит от конкретной природы связи электронов в пары [26]. С ростом легирования в металлической фазе увеличивается экранирование свободными носителями. Это приводит к уменьшению щели W , размытию краев зон (рис. 3), понижению T_c и исчезновению аномалий свойств. В результате остается только обычная фононная сверхпроводимость с низкой T_c и обычной зависимостью $H_{c2}(T)$, предсказываемой теорией БКШ.

С ростом анизотропии соединения уменьшается эффективное экранирование в решетке, увеличивается ее локальная поляризуемость и деформация. Это приводит к росту величины W . В общем предлагаемый механизм сводится к варианту «локального БКШ».

2. Экспериментальные исследования

Развитая выше модель была основана на широком классе экспериментальных исследований ВТСП-материалов, проведенных с нашим участием и включающих в себя оптические [27–29], гальваномагнитные [30], нейтронографические [31] измерения, исследования упругих свойств и теплового расширения [32–34], теплоемкости в слабых и сильных магнитных полях [35]. Кроме того, использовались данные других авторов.

На рис. 5 показаны примеры зависимостей $H_{c2}(T)$ для образцов разных классов ВТСП [8, 35–40]. Эти измерения выполнены в магнитных полях вплоть до 35 Т. Видно, что для всех этих ВТСП до самых низких температур зависимость $H_{c2}(T)$ аномальна, т.е. имеет положительную кривизну и принципиально отличается от зависимости, предсказываемой традиционной фононной моделью сверхпроводимости. Данные для ВКВО получены, в частности, методами измерения скачка теплоемкости в полях до 20 Т [35] и магнитной восприимчивости [8]. Эти результаты хорошо согласуются с резистивными измерениями [30, 38, 39]. Необходимо отметить, что на рис. 5 приведены данные для образцов ВКВО высокого качества. Для менее качественных образцов с малым эффектом Мейснера кривые становятся менее аномальными и более

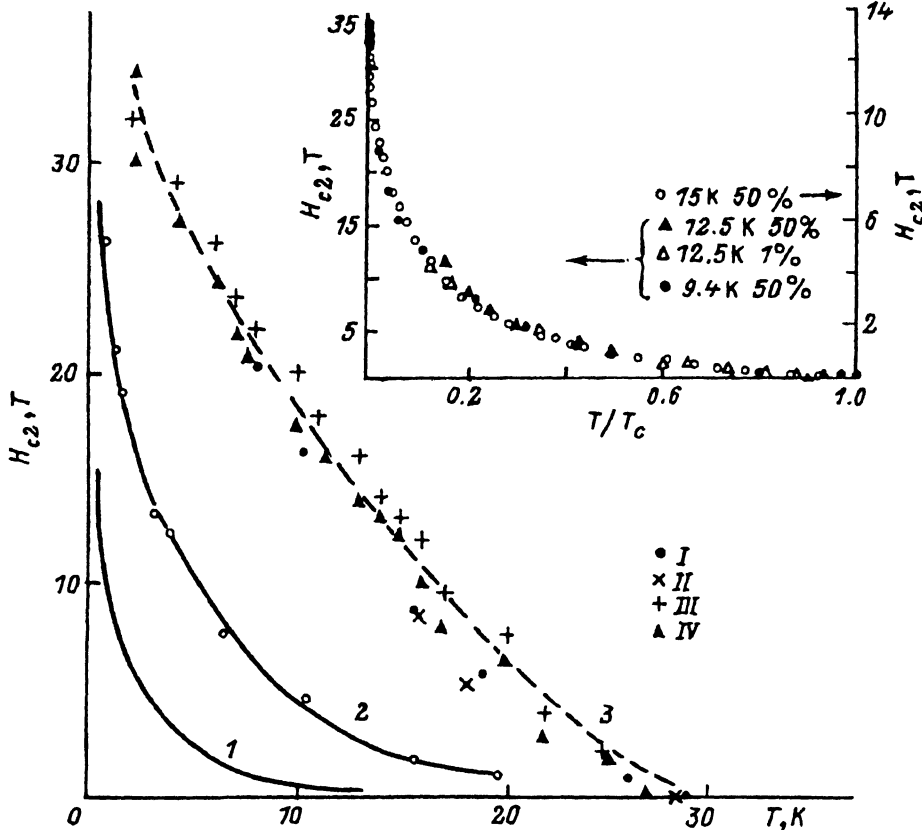


Рис. 5. Зависимости верхнего критического магнитного поля $H_{c2}(T)$ от температуры для соединений.

1 — $Tl_2Ba_2CuO_6$ [36], 2 — $Bi_2Sr_2CuO_y$ [37]; 3 — $Ba_{0.6}K_{0.4}BiO_3$: I — данные, полученные по измерениям теплоемкости [35]; II — данные, полученные по магнитной восприимчивости [8], III, IV — соответственно резистивные измерения из работ [38] и [39]. На вставке показаны результаты для $YBa_2(Cu_{0.97}Zr_{0.03})_3O_{7-\delta}$ [40] (левая шкала) в сравнении с данными для $Tl_2Ba_2CuO_{6+\delta}$ (правая шкала).

похожими на стандартные кривые модели БКШ. Аномальные зависимости $H_{c2}(T)$ в широком интервале температур для образцов с большим эффектом Мейснера наблюдаются и для других ВТСП, например для $HgBa_2CaCu_2O_{6+\delta}$ [41]. Полученные зависимости $H_{c2}(T)$ однозначно доказывают предсказываемую локальную природу электронного спаривания в ВТСП при учете реально измеренных значений λ . Отметим, что в ВКВО при высоком уровне легирования ($x \gtrsim 0.5$) зависимость $H_{c2}(T)$ перестает быть аномальной и описывается в рамках модели БКШ [42]. Этот результат согласуется с выводами предлагаемой физической картины, обсуждавшейся выше.

Измерения упругих свойств и теплового расширения в таких соединениях, как ВКВО [33,34], $YBaCuO$ [32], $LaSrCuO$ [43], показали, что при низких температурах при малых уровнях легирования нагревание кристалла сопровождается его сжатием. Максимальное сжатие в случае ВКВО [8] при нагреве наблюдается для образцов с малым x ,

причем интервал температур, в котором $\alpha < 0$, достигает для них 60 К. С ростом x величина (модуль) коэффициента теплового расширения уменьшается, и область температур, где $\alpha < 0$, сужается. Однако даже для образцов металлической фазы ($x = 0.4$) с $T_c \cong 30$ К коэффициент α все еще отрицателен в некотором интервале температур (примерно 15 К). Образцы с более высоким уровнем легирования ($x = 0.5$) и $T_c = 15$ К обладают нормальным положительным коэффициентом теплового расширения во всем исследованном интервале температур. Как было показано выше, такое аномальное поведение α является следствием локальной неустойчивости решетки, вытекает из отрицательности диэлектрической проницаемости и связано с тепловым возбуждением фононов с $Q \approx G/2$ на границе зоны Бриллюэна.

4. Заключение

Таким образом, анализ проведенных нами экспериментальных исследований ВТСП с привлечением некоторых других данных позволил выяснить особенности их электронного упорядочения, механизма концентрационного перехода диэлектрик-металл, объяснить ряд их общих аномальных свойств, выяснить некоторые особенности механизма сверхпроводимости ВТСП. Показано, что локализованные тяжелые дырки играют в системах ВТСП двойственную роль. С одной стороны, они, как дополнительные атомы, приводят к перестройке и локальной неустойчивости решетки (ВЗП). С другой стороны, их возбуждения, как и фононы, приводят к сверхпроводящему спариванию свободных носителей. Предложенная модель описывает целый ряд физических свойств оксидных ВТСП и допускает дальнейшую экспериментальную проверку.

Работа поддерживается Научным советом по Программе ВТСП (проект № 93069), Международным научным фондом (грант № N9V000) и Российским фондом фундаментальных исследований (проект № 95-02-06052-а).

Список литературы

- [1] A.S. Alexandrov, N.F. Mott. Rep. Prog. Phys. **57**, 1197 (1994).
- [2] В.Л. Гинзбург, Е.Г. Максимов. СФХТ **5**, 1543 (1992).
- [3] P.W. Anderson. Physica **C185-189**, 11 (1991).
- [4] N.F. Mott. J. Phys.: Cond. Matter. **5**, 3487 (1993).
- [5] Э.А. Пашицкий. ФНТ **19**, 2, 140 (1993).
- [6] J.E. Hirsch. Physica **C201**, 347 (1992).
- [7] N.V. Anshukova, A.I. Golovashkin, L.I. Ivanova, A.P. Rusakov. Prog. High- T_c Supercond. **32**, 403 (1992).
- [8] Н.В. Аншукова, А.И. Головашкин, Л.И. Иванова, О.Т. Малючков, А.П. Русаков. ЖЭТФ **108**, 2132 (1995).
- [9] S. Pei, J.D. Jorgensen, B. Dabrowsky, D. Hinks, D. Richard, A. Mitchell, Phys. Rev. **B41**, 4126 (1990).
- [10] H. Sato, S. Tajima, H. Takagi, S. Uchida. Nature **338**, 241 (1989).
- [11] A.L. Shelohov, N.V. Anshukova, A.I. Golovashkin, L.I. Ivanova, A.P. Rusakov. Physica **C185-189**, 989 (1991).
- [12] M. Verwerft, G. van Tendeloo, D.G. Hinks, B. Dabrowski, D. Richards, A. Mitchell, D. Matx, S. Pei, J. Jorgensen. Phys. Rev. **B44**, 9547 (1991).
- [13] Y.J. Uemura, B.J. Sternlieb, D.E. Cox, J. Brewer, R. Kadono, J. Kempton, R. Kieft, S. Kretzman, G. Luke, P. Mulher, T. Riseman, D. Williams, W. Kossler, X. Yu, C. Stronach, A. Sleight. Nature **335**, 151 (1988).

- [14] M. Licheron, N. Lissart, F. Gervait. *Solid State Comm.* **79**, 667 (1991).
- [15] Z.X. Shen, P.A.P. Lindberg, B.O. Wells, D. Dessan, A. Borg, I. Lindau, W. Spicer, W. Ellis, G. Kwei, K. Ott. *Phys. Rev.* **B40**, 6912 (1989).
- [16] S.M. Heald, D. DeMarsio, M. Croft. *Phys. Rev.* **B40**, 8828 (1989); M.W. Ruckman, D. di Marrio, Y. Jeon, M. Hegde, S. Li, M. Greenblatt. *Phys. Rev.* **B39**, 7359 (1989).
- [17] A.P. Rusakov. *Phys. Stat. Sol. (b)* **72**, 503 (1975).
- [18] W.E. Pickett. *Rev. Mod. Phys.* **61**, 433 (1989).
- [19] S. Uchida. *Physica* **C185-189**, 28 (1991); J. Fink, N. Nucker, M. Alexander. *Ibid.* P. 45.
- [20] S.K. Sinha, D. Vakhin, M.S. Alvarez, A. Jacobson, J. Newsam, J. Lewandowski, J. Johnston, C. Stassis, J. Tranquada, T. Freltoft, H. Moudden, A. Goldman, P. Zollik. *Physica* **B156-157**, 854 (1989).
- [21] R.J. Cava, A.W. Hewat, E.A. Hewat. *Physica* **C165**, 419 (1990).
- [22] W.F. Huang, Z.J. Xu, S.H. Liu, M.K. Wu. *Phys. Rev.* **B41**, 2052 (1990).
- [23] R. Micnas, J. Ranninger, S. Robaszkiewicz. *Rev. Mod. Phys.* **62**, 113 (1990).
- [24] S. Ullach, A.T. Dorsey. *Phys. Rev.* **B44**, 262 (1991).
- [25] A.C. Александров, А.Б. Кребс. *УФН* **162**, 1 (1992).
- [26] J.R. Cooper, J.W. Loram, J.M. Wáde. *Phys. Rev.* **B51**, 6179 (1995).
- [27] A.L. Shelekov, A.I. Golovashkin, K.V. Kraiskaya. *Physica* **C185-189**, 1007 (1991).
- [28] A.L. Shelekov, N.V. Anshukova, A.I. Golovashkin, L.I. Ivanova, A.P. Rusakov. *Physica* **C185-189**, 989 (1991).
- [29] А.И. Головашкин, К.В. Крайская, А.Л. Шелехов. *ФТТ* **32**, 1, 175 (1990).
- [30] Н.В. Аншукова, В.Б. Гиноман, А.И. Головашкин, Л.Н. Жерихина, Л.И. Иванова, А.П. Русаков, А.М. Цховребов. *ЖЭТФ* **95**, 1635 (1990).
- [31] М.Г. Землянов, П.П. Паршин, П.И. Солдатов, Н.В. Аншукова, А.И. Головашкин, Л.И. Иванова, А.П. Русаков. *СФХТ* **4**, 961 (1991).
- [32] Н.В. Аншукова, Г.П. Воробьев, А.И. Головашкин, О.М. Иваненко, К.В. Мицек. *Письма в ЖЭТФ* **46**, 373 (1987).
- [33] Н.В. Аншукова, Ю.В. Богуславский, А.И. Головашкин, Л.И. Иванова, И.Б. Крынецкий, А.П. Русаков. *ФТТ* **35**, 4, 1415 (1993).
- [34] N.V. Anshukova, A.I. Golovashkin, Yu.V. Boguslavskii, L.I. Ivanova, A.P. Rusakov, I.V. Krinetskii. *J. Supercond.* **7**, 427 (1994).
- [35] Г.Х. Панова, А.А. Шиков, Б.И. Савельев, А.П. Жернов, Н.В. Аншукова, А.И. Головашкин, Л.И. Иванова, А.П. Русаков. *ЖЭТФ* **103**, 605 (1993).
- [36] A.P. Mackenzie, S.R. Julian, G.G. Lonzach, A. Carrington, S. Hughes, R. Liu, D. Sinclair. *J. Supercond.* **7**, 271 (1994).
- [37] M.S. Osofsky, R.J. Soulen, S.A. Wolf, J. Broto, H. Rakoto, J. Ousset, G. Coffe, S. Askenazy, P. Pari, I. Bozovic, J. Eckstein, G. Virshup. *J. Supercond.* **7**, 279 (1994).
- [38] C. Escribe-Filippini, J. Marcus, M. Affronte. *Physica* **C210**, 133 (1993).
- [39] M. Affronte, J. Marcus, C. Escribe-Filippini, A. Sulpice, H. Rakoto, J. Broto, J. Ousset, S. Askenazy. *Phys. Rev.* **B49**, 3502 (1994).
- [40] D.J. Walker, O. Laborde, A.P. Mackenzie. *Phys. Rev.* **B51**, 9375 (1995).
- [41] L. Krusin-Elbaum, C.C. Tsuei, A. Gupta. *Nature* **373**, 679 (1995).
- [42] М.Н. Хлопкин, Г.Х. Панова, А.В. Суэтин, Н.А. Черноплеков, А.А. Шиков. *СФХТ* **7**, 495 (1994).
- [43] T. Hanaguri, T. Fukase, T. Suzuki, I. Tanaka, H. Kojima. *Physica* **B194-196**, 1579 (1994).