

01;05

Само локализованные колебания в высокотемпературных сверхпроводниках

© А.Г. Чирков, В.Г. Чудинов

Институт прикладной механики УрО РАН,
426001 Ижевск, Россия
E-mail: uufti@fti.udmurtia.su

(Поступило в Редакцию 10 января 2000 г. В окончательной редакции 12 мая 2000 г.)

Обсуждаются результаты молекулярно-динамических расчетов свойств высокотемпературных сверхпроводников. Они свидетельствуют о наличии из-за сильного ангармонизма само локализованных высокочастотных колебаний отдельных атомов. Локализация данных колебаний вблизи определенных дефектов приводит к пространственному перераспределению кинетической энергии в системе. На примере системы La-Sr-Cu-O показано, что наличие данных колебаний коррелирует с температурой сверхпроводящего перехода в этом соединении и приводит к флуктуациям в фононной и солитонной подсистемах. С этим может быть связан механизм высокотемпературной сверхпроводимости. Результаты расчетов сопоставляются с экспериментальными данными.

Введение

В последнее десятилетие интенсивно изучаются свойства кристаллических решеток с нелинейным взаимодействием между атомами. Ранее была показана возможность возникновения в них само локализованных мод с частотами выше максимальной частоты гармонического кристалла [1,2]. В работе [2] показано, что в нелинейной одномерной системе колебания локализуются на трех атомах, в работе [3] — на двух и в однородной системе возникает равномерно в любом месте решетки. Введение неоднородности приводит в их пространственной локализации [4]. Результаты получены в основном при изучении одномерных систем аналитически и численно. Размерность систем не влияет принципиально на сам факт возбуждения подобных колебаний, но условия возбуждения их существенно различаются. В трехмерных системах условия их появления гораздо жестче и зависят от степени нелинейности (например, для систем типа LiF даже в предплавильной области условия их возбуждения нереальны) [5]. Согласно [2], такие возбуждения, возможно, существуют в квантовых кристаллах и щелочных галогенидах.

Изучение динамики решеток нелинейных трехмерных систем аналитически затруднителен, но возможен в компьютерном эксперименте с помощью метода молекулярной динамики (ММД). Наибольший интерес представляют практически используемые материалы. Это прежде всего сложные многокомпонентные системы. К их числу относятся и кристаллические решетки высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП). Природа ВТСП до сих пор не понята. Не ясен механизм образования носителя сверхпроводящего тока — куперовской пары. В случае классических низкотемпературных сверхпроводников такие пары образуются посредством взаимодействия электронов с кристаллической решеткой

(электрон-фононный механизм), признаком чего является наличие изотопического эффекта. Учет ангармонизма в ВТСП системах позволяет объяснить аномальный изотопический эффект в них, и в настоящее время является одним из перспективных путей решения проблемы ВТСП.

Ранее было показано [6–11], что нелинейность в ВТСП системах может привести к возбуждению локализованных колебаний, за счет взаимодействия которых с несовершенствами решетки происходит перераспределение кинетической энергии в системе. Это ведет к стационарному расслоению системы на "горячую" и "холодную" подсистемы. Считаем, что сверхпроводящий ток при этом может протекать по "холодной" части при относительно высоких средних температурах.

Результаты компьютерного эксперимента

Результаты работы получены с использованием метода молекулярной динамики, основанного на численном решении уравнений движения атомов в форме Ньютона. Данный метод требует задания модельного кристаллита и потенциалов межатомного взаимодействия. Исследованы системы La-Sr-Cu-O [6–11], Y-Ba-Cu-O [12]. Наиболее полно и всесторонне изучена система La-Sr-Cu-O. Этому способствует более простая кристаллическая решетка данной системы. Поэтому подробнее остановимся на этой системе.

После построения кристаллита и задания потенциалов взаимодействия система выдерживается в течение 10^{-12} s для приведения в стационарное состояние при заданной температуре. Если решетка остается устойчивой, проводятся расчеты. Плотность колебательных состояний (ПКС) вычислялась с использованием авто-

корреляционной функции [13].

$$G(\omega) = \int_0^{\infty} \gamma(\tau) \exp(-i\omega\tau) d\tau,$$

где $\gamma(\tau) = \sum_i \langle v_i(\tau) v_i(0) \rangle / v_i^2(0)$ — автокорреляционная функция, $v_i(\tau)$ — вектор скорости i -го атома в момент времени τ , $\langle \dots \rangle$ — усреднение по различным промежуткам времени.

Модельный кристаллит состоял из трех слоев: La(Sr)-O; Cu-O₂; La(Sr)-O и содержал около 2000 атомов. Атомы в слоях La(Sr)-O жестко закреплялись, имитируя жесткие связи в поперечном направлении, а слой Cu-O₂ (который является ответственным за ВТСП) содержал около 700 подвижных атомов. Вдоль осей a и b задавались циклические граничные условия. Использованы потенциалы межатомного взаимодействия, рассчитанные по комбинированной методике теорий псевдопотенциала и функционала плотности в предположении, что все носители тока находятся в CuO₂ слое [14]. В CuO₂ слое они имеют металлический характер (глубина потенциалов ≈ 0.1 eV), в поперечном направлении близки к ионным ($\approx 1-10$ eV). Особенно глубокие потенциалы взаимодействия Sr-O (≈ 25 eV). Это в ≈ 30 раз глубже, чем у La-O, и в ≈ 100 раз по сравнению с Cu-O потенциалами. Поэтому при замещении La на Sr в системе возникает сильная неоднородность.

Для системы La-Sr-Cu-O положение основных пиков фононного спектра в расчетных ПКС хорошо совпадают с экспериментальными, что говорит о корректности используемых потенциалов и воспроизведенных упругих констант. Об ангармоничном характере потенциалов взаимодействия свидетельствует неравенство кинетической (E_k) и потенциальной (E_p) энергий. $E_k = 2.3E_p$ как при $T = 70$ K, так и при $T = 300$ K.

Введение примесных атомов Sr в решетку La₂CuO₄ вместо атомов La приводит к возбуждению локальных высокочастотных колебаний (ЛВК) четырех атомов кислорода в слое CuO₂ вблизи атомов Sr с энергией ≈ 0.4 eV [6]. При концентрациях Sr до $x = 0.25$ ЛВК пространственно локализованы и приводят к стационарному перераспределению кинетической энергии атомов системы: образуются "горячие" центры (размер около 10 Å) и "холодная" матрица. В модельной системе Sr₂CoO₄ (однородность плоскости La(Sr)-O) ЛВК пространственно не локализованы и пространственного перераспределения кинетической энергии не происходит. Возбуждения возникают равновероятно в любом месте плоскости CuO₂. Возникновение ЛВК связано с особенностью потенциала Sr-O. Модельное уменьшение глубины данного потенциала приводит к сдвигу пика в сторону низких энергий, увеличение — в сторону высоких.

Автокорреляционные функции для La₂CuO₄ и La_{2-x}Sr_xCuO₄ полностью не затухают, что является признаком неэргодичности системы [15] (рис. 1, 2).

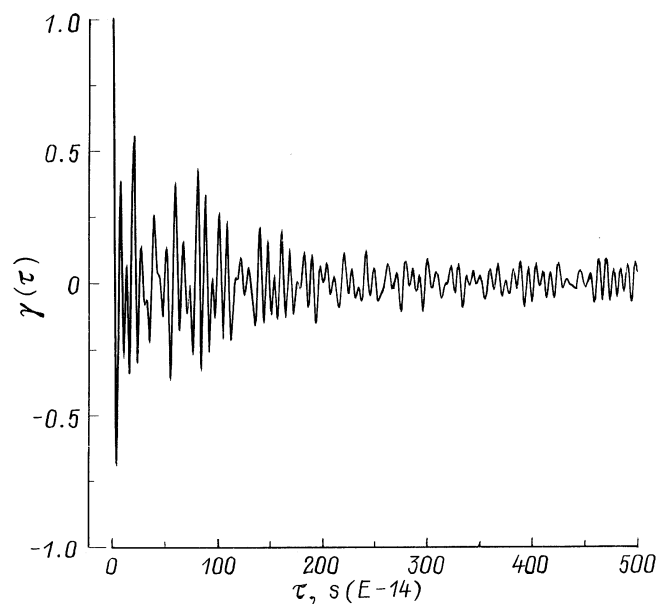


Рис. 1. Автокорреляционная функция системы La₂CuO₄ ($T = 70$ K).

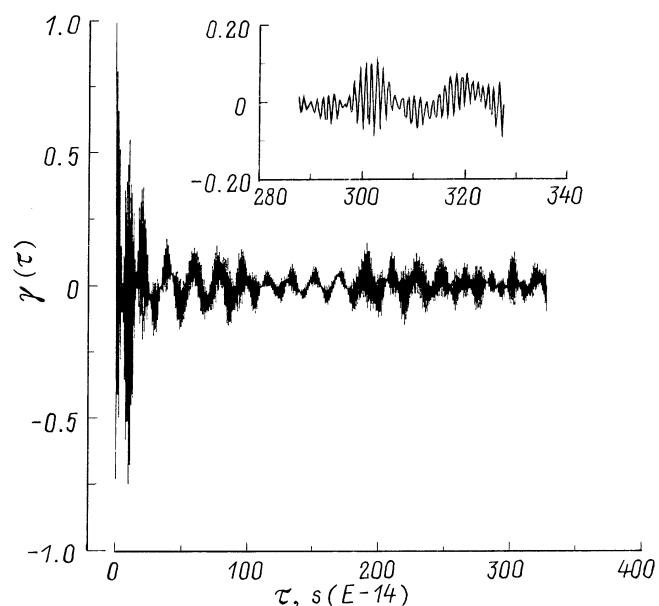


Рис. 2. Автокорреляционная функция системы La_{1.88}Sr_{0.12}CuO₄ ($T = 70$ K).

В ПКС (рис. 3) наряду с обычной фононной — низкочастотной частью ПКС в диапазоне энергий 0–0.1 eV при введении атомов Sr появляются локальные высокочастотные пики (ЛВП) с энергией ≈ 0.4 eV. Отношение площадей описываемых кривыми ЛВП и фононной части ПКС было принято за модельный параметр — S_P/S_{HF} . Имеется корреляция данного параметра с температурой сверхпроводящего перехода (T_c) в зависимости от концентрации Sr и приложенного внешнего давления при $x < 0.17$ [7]. Также коррелирует подавление S_P/S_{HF}

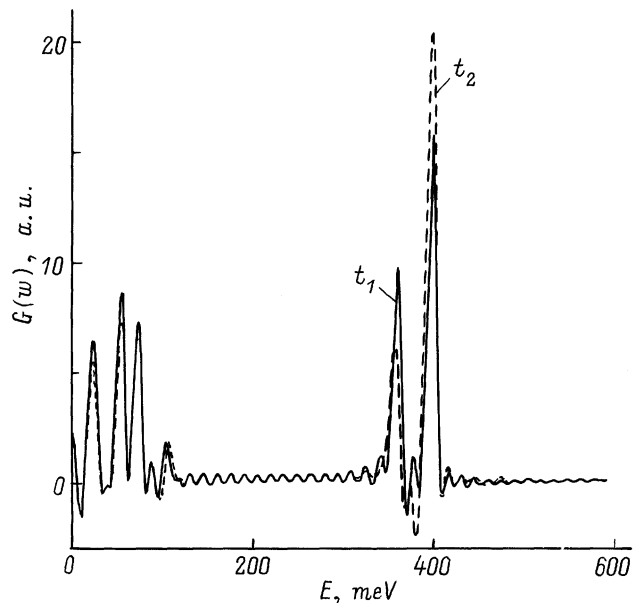


Рис. 3. Плотность колебательных состояний слоя Cu-O_2 системы $\text{La}_{1.88}\text{Sr}_{0.12}\text{CuO}_4$ в интервалы времени t_1 и $t_2 = t_1 + 2\tau$.

при введении вакансий и межузельных атомов в слой CuO_2 (возможные дефекты при радиационном облучении) с потерей сверхпроводимости при радиационном облучении ВТСП систем [8]. Параметр S_P/S_{HF} зависит от концентрации вакансий того или иного типа. Наличие медных вакансий до $\approx 1\%$ приводят к существенному падению S_P/S_{HF} в 2–3 раза, а кислородные вакансии той же концентрации практически не оказывают влияния. Межузельные атомы (Sr, La, Cu, O) в CuO_2 слое вызывают существенно более сильное возмущение. Образуются квазиаморфные области размером $\approx 10\text{--}15 \text{ \AA}$. При концентрации межузельных атомов $\approx 0.15\%$ S_P/S_{HF} уменьшается соответственно для Sr в ≈ 30 раз, для La — в ≈ 20 раз, для Cu — в ≈ 20 раз, для O — в ≈ 15 раз. При концентрации $\approx 1\%$ ЛВК подавляются практически полностью. Отметим также корреляцию между известными экспериментальными фактами о более сильном воздействии одинаковой дозы облучения на ВТСП с более высокими T_c и существенным уменьшением параметра S_P/S_{HF} при $x = 0.17$ (данной концентрации в $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ соответствуют максимальные T_c в эксперименте) по сравнению с $x = 0.03$.

Расчет ПКС без усреднения автокорреляционной функции через равные интервалы времени $\tau \approx 3 \cdot 10^{-13} \text{ s}$ показал, что во всех случаях, кроме $x = 0$, выявляется временная эволюция ПКС, имеющая характер "перекачки": периодическое изменение соотношений величин пиков ЛВП и фоновых, что означает флуктуацию числа собственных мод определенных энергий с характерным временем "перекачки" не более 10^{-12} s (рис. 3). Отметим, что процесс "перекачки" наблюдается только при наличии ЛВК.

Функции распределения по скоростям атомов кислорода при различных концентрациях Sr отклоняются от максвелловского, причем максимальное при $x = 0.17$, что соответствует максимальному T_c в эксперименте [9,11]. Данный факт отражает расслоение системы на "горячие" центры и "холодную" матрицу. Например, при $x = 0.17$ и $T = 70 \text{ K}$ "эффективная температура" "горячих" центров $\approx 400\text{--}900 \text{ K}$ ($\approx 10\%$), матрицы — $\approx 10 \text{ K}$ ($\approx 90\%$). Оценка сделана путем аппроксимации функций распределения несколькими максвелловскими. Для атомов меди значительного отклонения от максвелловского распределения не наблюдается [11].

В работе [12] показано, что в системе Y-Ba-Cu-O , так же как и в La-Sr-Cu-O , около зарядовых дефектов Ba^{4+} в плоскостях CuO_2 и CuO возникают локальные "горячие" центры, где средняя кинетическая энергия ЛВК атомов кислорода достигает $\approx 0.5 \text{ eV}$. Качественное поведение потенциалов Ba^{4+} с атомами кислорода и меди из CuO_2 слоя аналогично поведению потенциалов со Sr^{2+} в лантановой системе. В лантановой системе потенциал Sr–O имел существенно глубокий минимум ($\approx 25 \text{ eV}$), что привело к появлению ЛВК атомов кислорода, в иттриевой системе такую роль выполняет зарядовый дефект Ba^{4+} , потенциал которого с кислородом также имеет очень глубокую яму ($\approx 36 \text{ eV}$). Эффект "горячих" центров наблюдается при отклонении функции распределения по скоростям от распределения Максвелла, т. е. динамика проводящих слоев CuO_2 и CuO в иттриевой системе носит общий характер с динамикой слоев CuO_2 в лантановой системе. Появление Ba^{4+} коррелирует с увеличением содержания кислорода в цепочках, что в свою очередь сопровождается возникновением сверхпроводящего состояния по составу и поглощением в среднем инфракрасном диапазоне.

Обсуждение

Полученные результаты свидетельствуют, что в моделируемой системе возбуждаются высокочастотные относительно обычных фоновых колебания, локализованные на четырех атомах кислорода в слое CuO_2 . По сути они подобны самолокализованным колебаниям в нелинейных одномерных системах, рассмотренных в работах [1–4]. Следует особо подчеркнуть, что это колебания нефоновой природы и на них не распространяются ограничения по величине энергии, связанной с длиной волны фонона в кристаллической решетке. Масштаб энергий типичен для внутримолекулярных колебаний в молекулярных соединениях. В крайних случаях 1) La_2CuO_4 — ЛВК отсутствуют; 2) Sr_2CuO_4 — ЛВК возбуждаются, хотя та и другая системы нелинейны. В последнем случае поведение ЛВК подобно самолокализованным колебаниям в однородной одномерной нелинейной системе [2]. Второй вариант исследовался исключительно для сопоставления с первым. Реального же такого объекта в природе нет. В рассмотренных системах с промежуточной концентраци-

ей Sr с $x = 0.03-0.25$ (которые представляли неоднородность в плоскостях LaO и CuO_2) ЛВК пространственно локализовались на примесях Sr , что приводило к перераспределению кинетической энергии в системе.

Обоснованность выбора используемых в работе потенциалов заключается в том, что они удовлетворительно отражают реальный характер сил связей в данном соединении: металлический вдоль слоев и ионный в поперечном направлении. Согласно литературным данным, известные нам молекулярно-динамические работы выполнены с потенциалами, имеющими ионный характер, рассчитанных для соответствующих оксидов составляющих ВТСП элементов, что, по нашему мнению, является некорректным. При расчете потенциалов в предположении, что свободные носители равномерно распределены по модельному кристаллиту приводили к сопоставимым глубинам ям потенциалов $La-O$ и $Sr-O$ и никаких ЛВК не возбуждалось. В случае, если носители тока распределены только в CuO_2 плоскости, возникает резкое различие этих потенциалов и возбуждаются ЛВК. Основным критерием правильности выбора потенциалов взаимодействия служат воспроизведение постоянных решеток, верхней фононной граничной частоты ПКС и основных фононных пиков в ПКС. Используемые нами потенциалы удовлетворяют данным условиям. Потенциалы $Sr-O$ гораздо глубже $La-O$, что может быть причиной резкого падения коэффициента диффузии атомов кислорода при замещении атомов La на Sr [16]. Кроме того, на основе исследования корреляций между появлением высокотемпературной сверхпроводимости и кристаллохимическими характеристиками ВТСП систем был сделан вывод о необходимости наличия в ВТСП системах подрешетки атомов с переменной валентностью, наличие "колебательного центра" или мигрирующего точечного дефекта, наличие слоев с различной проводимостью [17]. Наша модель также удовлетворяет данным условиям.

Сам факт локализации энергии с точки зрения механики в системе ангармонических осцилляторов хорошо известен [18]. Интерес представляют практическое приложение и его последствия в реальных объектах на атомном уровне, в частности в высокотемпературных сверхпроводниках.

Результаты, обсуждаемые в работе, отражают ситуацию, вполне возможную с точки зрения статистической термодинамики в системах при наличии значительного ангармонизма. При этом применимость канонического распределения Гиббса может оказаться несправедливой, поскольку данное распределение, а также распределение Максвелла-Больцмана строго выведены лишь в предположении максимально возможной статистической независимости системы или частиц [19,20]. Для случая систем независимых частиц равновесное состояние, определяемое как наиболее вероятное или среднее состояние, соответствует распределению Максвелла-Больцмана. Данное положение справедливо только для эргодических систем. Однако строгое доказательство

эргодичности конкретных динамических систем представляет сложную и безнадежную задачу. Для эргодических систем приход в состояние равновесия описывается кинетическим уравнением Больцмана, равновесным решением которого является максвелловское распределение. Однако применимость уравнения Больцмана ограничена "короткодействующим" характером сил взаимодействия (со взаимодействием атомов по закону абсолютно жестких сфер или с отталкиванием $\approx A/r^n$ с ($n > 4$) [21]) и введением физически бесконечно малых интервалов времени и пространства с целью ослабления корреляций [22]. Сам Больцман полностью пренебрегал корреляциями (гипотеза о числе столкновений). В конденсированных средах задача сводится к рассмотрению газа квазичастиц, но только в гармоническом или в квазигармоническом приближении газ квазичастиц можно считать удовлетворяющим данным условиям. В нелинейных системах в общем случае эргодичность системы не очевидна, поскольку лежащие в основе статистической механики Гиббса предположения необходимо для каждой конкретной задачи обосновывать. Практически же каноническое распределение Гиббса попросту постулируется, хотя в подавляющем большинстве случаев оказывается справедливым [23]. В работе [9] мы уже обсуждали, что ангармонизмы вследствие нарушения статистической независимости могут привести к немаксвелловскому распределению частиц по скоростям и нарушению канонического распределения Гиббса. К такому же результату могут привести и корреляционные эффекты, поскольку для вывода кинетического уравнения Больцмана необходимо условие ослабления корреляций [22].

Отметим, что метод молекулярной динамики есть прямое решение многочастичной задачи, и в конечном результате являются учтенными корреляции всех порядков в отличие от аналитических расчетов. Классическая статистическая механика Гиббса справедлива только для эргодических систем, для которых коэффициент корреляции равен нулю. Рассматриваемые ею системы ограничены единственным интегралом движения — энергией, что является тоже приближением. При решении же динамической задачи численными методами могут возникнуть и дополнительные интегралы движения (в том числе и неаналитические), которые приводят к нарушению эргодичности системы. Общим признаком неэргодичности системы является неравенство нулю автокорреляционной функции вне зависимости от причин ее возникновения. Из наших результатов следует, что ВТСП системы неэргодические.

В отличие от [9] уточним, что при слабой степени нелинейности отклонение от максвелловского распределения, очевидно, обеспечивается корреляционными эффектами. При превышении же определенного порога возбуждения (сильная нелинейность) возникают стационарные локализованные состояния [18], что является дополнительной причиной немаксвелловского распределения.

Интересен факт корреляции модельного параметра, отражающего наличие ЛВК, с T_c в зависимости от содержания Sr, приложенного давления, количества точечных дефектов в системе La–Sr–Cu–O [7,8], т.е. $T_c(Sr/Sr_{HF})$ — функция решеточного параметра. В отличие от классической теории сверхпроводимости решеточным параметром является не температура Дебая. Экспериментально известно, что под действием давления постоянная Холла R_H остается практически постоянной, что свидетельствует о неизменности плотности носителей. R_H также практически не меняется при изменении концентрации Sr до $x \approx 0.17$, а локальные искажения в решетке появляются. При нейтронном облучении $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ фактически также не изменяется, особенно при низких температурах, хотя T_c падает [24]. Экспоненциальный рост электросопротивления при радиационном воздействии также не объясняется изменением концентрации дырок [25]. Наблюдается однофазность облученных и необлученных образцов $YBa_2Cu_3O_7$ [26]. Согласно [26], падение T_c сопровождается изменениями в кристаллической решетке, увеличением параметров решетки. Нейтронографические данные показывают, что при облучении возникают простые дефекты типа точечных, хаотически распределенных по образцу. Следовательно, на T_c существенное влияние оказывают прежде всего деформации в решеточной подсистеме и это связано, согласно нашим результатам, с наличием ЛВК в ВТСП системах, которые в свою очередь зависят от характера сил межатомных взаимодействий. Основной причиной появления ЛВК являются резкие различия в потенциалах взаимодействия La–O и Sr–O, связанные с размерами ионов, которые хорошо коррелируют с подгрупповыми параметрами R_m (модельный радиус ионов) в используемой псевдопотенциальной схеме [27]. Кстати, такие же большие R_m имеют Ba и Ca, замена на которые La ведет также к появлению высокотемпературной сверхпроводимости. О влиянии ионного радиуса на свойства ВТСП можно судить по работам [28,29]. В [28] анализ системы $RBa_2Cu_3O_7$ ($R = Yb, Er, Dy, Y, Gd, Eu, Nd$) показывает, что чем больше ионный радиус элемента R , тем выше T_c соответствующего соединения. В [29] показано на примере системы $REBa_2(Cu_{1-x}Me_x)_3O_{7-y}$ ($RE = Y, Gd, Eu; Me = Ni, Fe$), что при замене RE преимущественное влияние на сверхпроводящие свойства системы оказывает изменение величины ионного радиуса RE , а не наличие или отсутствие магнитного момента на нем.

Обращает на себя внимание также и то, что расстояние между атомами Sr в нашей модели совпадает со сверхпроводящей длиной когерентности в плоскости CuO_2 , а она, как известно, ограничена наличием дефектов в системе и хорошо совпадает с расстоянием между дырками, возникающими при легировании Sr и длиной антиферромагнитных корреляций [30].

Экспериментальным подтверждением реальности полученной компьютерной модели могут служить эксперименты по низкочастотной акустике, в которых низ-

кочастотные резонансы, появляющиеся с добавлением Sr, связываются с солитонами, закрепленными решеточным потенциалом [31]. Аналогично низкочастотные резонансы обнаружены и в системе Y–Ba–Cu–O [32]. Данные солитоны считаются туннельными состояниями в системе, наличием которых объясняются, кроме того, линейный член в теплоемкости и квадратичная температурная зависимость теплопроводности (при $T < 10$ К) в ВТСП системах. ЛВК могут как раз представлять собой эти солитоны, закрепленные решеточным потенциалом.

Возможно, ЛВК проявляются в экспериментах по поглощению инфракрасного излучения. ВТСП системы содержат интенсивную полосу поглощения в средней инфракрасной области спектра (проблема пика 0.5 eV), и оптические свойства не могут быть описаны однозначно в рамках простой друдевской модели металлической проводимости [33]. Наличие полос поглощения в данном диапазоне спектра характерно только для сверхпроводящих соединений, а величина ее коррелирует с T_c . Предполагается, что за эти пики ответственны низкочастотные электронные возбуждения либо поглощения на поляронах, однако однозначного мнения нет. Авторы работы [34] указывают, что спектры отражения и поглощения не описываются в рамках зонных расчетов в одноэлектронном приближении, а переход 0.5 eV обусловлен состоянием купратных плоскостей CuO_2 . В $YBa_2Cu_3O_7$ широкий пик поглощения с центром на 0.7 eV в инфракрасных спектрах поглощения связывается с локализованными состояниями в CuO_2 плоскости (предполагается, поляронами) [35]. О прямом наблюдении самолокализованных состояний в средней части инфракрасных спектров поглощения в $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ сообщено в [36]. С такими состояниями связывается широкий пик поглощения при $x = 0.17$ с центром в области ≈ 0.5 eV. Аналогичная картина наблюдается в спектрах инфракрасного поглощения и отражения для других ВТСП систем [37]. Отметим, что в молекулярных соединениях, например, для гидроксильной группы — OH в спиртах характерны широкие полосы поглощения в инфракрасных спектрах в области 0.4 eV, присущие колебательным спектрам [38].

Измерение оптических времен релаксации в ВТСП показало, что обратное время релаксации линейно возрастает с ростом энергии вплоть до 0.4 eV в лантановых и даже до 0.8 eV в висмутовых системах [37,39]. Как правило, считается, что время релаксации постоянно при частотах выше максимальной фононной частоты. В ВТСП граничная частота фононов ≈ 0.1 eV, что согласуется с нашими расчетами. Поэтому без учета того, что в решетке могут быть колебания с энергиями $\approx 0.4–0.8$ eV, поведение времени релаксации становится непонятным с точки зрения релаксации электронов за счет взаимодействия с решеточной подсистемой. Проще интерпретировать эти эксперименты наличием ЛВК согласно нашим результатам. Решение этого вопроса могло бы быть значительно облегчено при наличии экспериментальных результатов по рассеянию нейтронов в этой

области энергий, но их нет из-за больших технических трудностей.

О возможности существования высокочастотных колебаний атомов можно предполагать и из других экспериментов. Считается, что температура Дебая (θ_D) в лантановых соединениях ≈ 400 К [40]. Однако в [41] методом нейтронного рассеяния измерялись парциальные кинетические энергии атомов в La_2CuO_4 и $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$. Согласно этим результатам, в системах имеются отдельные атомы кислорода с кинетической энергией 1400 К (120 meV) и отдельные атомы меди с кинетическими энергиями 1500 и 2000 К (130 и 170 meV) соответственно в данных соединениях. Это свидетельствует, по мнению авторов, о незарегистрированных высокочастотных колебаниях нефононной природы в этих системах, которые могут играть важную роль в механизме ВТСП. При комнатной температуре теплоемкость соединений $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$ и $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ достигает лишь 85% от максимального значения при классическом пределе $3Nk$, что также может указывать на существование высокочастотных колебаний в решеточной подсистеме, не дающих вклада в теплоемкость при комнатных температурах [42]. В экспериментах по комбинационному рассеянию света в сверхпроводящих соединениях $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$ и $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ наблюдаются полосы в области 100–150 meV, которые отсутствуют в La_2CuO_4 [43]. Авторы связывают их с особенностями кристаллической структуры и фононных спектров этих соединений. Также обнаружены фононные особенности в туннельных спектрах до ≈ 180 meV в висмутовых соединениях, в которых исследовались электрические характеристики точечных туннельных контактов [44].

Обнаруженная нестабильность ПКС, вероятно, есть следствие нелинейности системы и связана с сильным взаимодействием между солитонами, поскольку известно, что взаимодействие солитонов может существенно влиять на число возбужденных состояний системы, в частности на плотность фононных состояний [18]. С одной стороны, имеется тенденция распада ЛВК на делокализованные низкочастотные колебания (фононы) [45], с другой — возбуждение ЛВК, поскольку, согласно [2], в нелинейной системе энергетически выгодно наличие ЛВК, так как дополнительно возникающая энтропия понижает свободную энергию. Эти две тенденции приводят к установлению периодического стационарного процесса изменения числа элементарных возбуждений, связанных в солитоне и делокализованных, т. е. динамического процесса распада и образования связанных состояний.

В работе [46] авторы считают, что в ангармонических системах возникновение нелинейного резонанса (при наличии кратного соотношения частот), приводящее к передаче энергии от осциллятора одной частоты к другим с характерными временами отличными от фононных ($\approx 10^{-11}$ s), объясняет ”центральный пик” — квазиупругое рассеяние нейтронов вблизи структурных фазовых переходов. В системах, где наблюдается ”центральный

пик”, предполагается наличие двух временных масштабов: фононных (быстрые процессы) и медленных, временной масштаб которых соответствует ”центральному пику”. Проблема ”центрального пика” остается до сих пор неясной, одной из причин этого явления предполагается флуктуация фононной плотности [47]. В системе $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ также обнаружен ”центральный пик” [48]. Полученные нами результаты напоминают нелинейный резонанс: изменение соотношений между пиками в ПКС означает изменение числа осцилляторов с одной энергией за счет резонансного взаимодействия с другими. В данном случае следует говорить о наличии резонансов не только в фононной подсистеме, но и между фононами и солитонами (при наличии солитонов). Периодическая во времени деформация ПКС может быть объяснением ”центрального пика” в системе с точки зрения гипотезы о флуктуации фононной плотности состояний и являться следствием возможного вида дефектов — ”флуктуаторов”. В работе [49] на основе анализа экспериментов по изменениям скорости звука и тепловому отпуску в высокотемпературных сверхпроводниках сделан вывод о наличии в этих системах дефектов с внутренними степенями свободы — ”флуктуаторов” (флуктуирующих во времени структурных дефектов), другими словами, квазимолекул. Дефектный комплекс вблизи атомов Sr, вызывающий флуктуацию ПКС в нашей работе есть не что иное, как ”флуктуатор”. Согласно [49], наличие этих дефектов может вести к флуктуациям локальных величин T_c , глубины проникновения магнитного поля, плотности носителей сверхпроводящего тока. Возможно, что некоторые долговременные релаксации и эффекты ”памяти” в ВТСП связаны с этими слабо релаксирующими ”флуктуаторами”. Отсутствие полного затухания автокорреляционной функции в нашей работе свидетельствует о том, что система обладает ”памятью”, или неэргодичностью. Возможная связь неэргодичности с ВТСП отмечалась в работе [50]. Идея о том, что сверхпроводящие свойства ВТСП систем, в частности $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, могут определяться связанными (т. е. коррелированными) колебаниями атомов кристаллической решетки, к чему приводит упорядочение колебаний атомов кислорода около ”колебательных центров”, высказывалось в [51]. По нашему мнению, ”горячие” центры, ”флуктуаторы”, ”колебательные” центры (по сути одно и то же) и представляют собой ”захваченные” определенными дефектами в решетке самолокализованные колебания, обусловленные нелинейностью.

Заключение

Таким образом, результаты молекулярно-динамических расчетов свидетельствуют о том, что в ВТСП системах (обладающих сильным ангармонизмом с эффектами корреляции) в зависимости от потенциалов межатомного взаимодействия возбуждаются самолокализованные колебания отдельных атомов кислорода в общем случае

в сверхпроводящих слоях CuO_2 . В зависимости от определенных видов дефектов реализуется ситуация, при которой часть энергии тепловых колебаний будет локализована в небольших областях за счет "захвата" самолокализованных колебаний атомов кислорода дефектами — образуются "горячие центры": в системе La-Sr-Cu-O — около примесных атомов Sr, в системе Y-Ba-Cu-O — около зарядовых дефектов Ba^{4+} . Остальная часть системы эффективно "охлаждается" и по ней может протекать сверхпроводящий ток.

Что касается таллиевых и висмутовых систем, то таллий содержится в двух валентных состояниях: Tl^{1+} и Tl^{3+} , а в висмутовых системах Bi имеет валентности Bi^{3+} и Bi^{5+} . Возможно, разница зарядов Tl и Bi приводит также и к возбуждению самолокализованных колебаний и в лантановой, и иттриевой системах. С точки зрения наших результатов эти дефекты должны иметь резко отличный потенциал взаимодействия с атомами кислорода. Данные дефекты подобны квазимолекулам и ВТСП проявляют себя как молекулярные соединения поглощением в среднем инфракрасном диапазоне.

Степень локализации зависит от концентрации дефектов. Наиболее наглядно это видно на примере системы La-Sr-Cu-O . Чем больше атомов Sr, тем сильнее "охлаждается" матрица, тем при более высоких экспериментально измеряемых температурах возможен сверхпроводящий переход. Однако при превышении определенной концентрации атомов Sr "горячие" области начинают перекрываться, что приведет к уменьшению экспериментально измеряемой T_c .

В плотности колебательных состояний кристаллической решетки системы La-Sr-Cu-O проявляются нелинейные резонансные эффекты, заключающиеся в периодическом обмене энергией между различными (фоннными и солитонными) колебательными степенями свободы с характерным временем не более 10^{-12} с. Обнаруженному колебательному процессу можно сопоставить квазичастицу с соответствующей энергией (единицы meV). Поскольку эффективная температура сверхпроводящего перехода матрицы значительно ниже, чем экспериментально измеряемая, то механизм спаривания электронов может быть посредством этих квазичастиц с подобной энергией, т.е. наряду с возможными механизмами ВТСП, основанными на зарядовых и спиновых флуктуациях, высокотемпературная сверхпроводимость может быть следствием солитон-фоннной флуктуации, точнее флуктуации плотности колебательных состояний. Анализ результатов работы с теоретическими и экспериментальными работами свидетельствует о том, что такая ситуация вполне возможна в нелинейных системах с корреляционными эффектами.

Авторы благодарны Д.А. Индейцеву, Е.Л. Тонкову за проявленный интерес к работе и обсуждение ее результатов, О.Ю. Гончарову за техническое содействие.

Список литературы

- [1] *Косевич А.М., Ковалев А.С.* // ЖЭТФ. 1974. Т. 67. Вып. 5. С. 1793–1804.
- [2] *Sievers A.J., Takeno S.* // Phys. Rev. Lett. 1988. Vol. 61. N 8. P. 970–973.
- [3] *Page J.B.* // Phys. Rev. B. 1990. Vol. 41. N 11. P. 7835.
- [4] *Wallis R.F., Franchini A., Bortolani V.* // Phys. Rev. B. 1994. Vol. 50. N 14. P. 9851–9859.
- [5] *Bickham S.R., Sievers A.J.* // Phys. Rev. B. 1991. Vol. 43. N 3. P. 2339–2346.
- [6] *Чудинов В.Г., Чирков А.Г., Долгушева Е.Б., Дядин В.М.* // СФХТ. 1993. Т. 6. № 1. С. 204–214.
- [7] *Чирков А.Г., Чудинов В.Г.* // СФХТ. 1994. Т. 7. № 5. С. 800–806.
- [8] *Чудинов В.Г., Чирков А.Г., Саутин Ф.А.* // ФТТ. 1998. Т. 40. Вып. 6. С. 984–988.
- [9] *Чудинов В.Г., Чирков А.Г., Нургаиянов Р.Р.* // ФНТ. 1998. Т. 24. № 1. С. 13–16.
- [10] *Чирков А.Г., Чудинов В.Г.* // ФНТ. 1999. Т. 25. № 1. С. 94–96.
- [11] *Чирков А.Г.* Канд. дис. Ижевск, 1996.
- [12] *Долгушева Е.Б., Чудинов В.Г., Чирков А.Г.* // ФТТ. 1999. Т. 41. Вып. 10. С. 1729–1733.
- [13] *Dickey J.M., Paskin A.* // Phys. Rev. 1969. Vol. 188. N 3. P. 1407–1418.
- [14] *Чудинов В.Г., Долгушева Е.Б., Юрьев А.А.* // СФХТ. 1991. Т. 4. № 11. С. 2086–2092.
- [15] *Тихонов В.И.* Статистическая радиотехника. М.: Сов. радио, 1966. 680 с.
- [16] *Выходец В.Б., Иванов М.А., Митрофанов В.Я.* и др. // ФММ. 1994. Т. 77. № 3. С. 111–119.
- [17] *Волкова Л.М., Полищук С.А., Магарилл С.А.* // СФХТ. 1993. Т. 6. № 11–12. С. 2112–2125.
- [18] *Косевич А.М., Ковалев А.С.* Введение в нелинейную физическую механику. Киев: Наукова думка, 1989. 304 с.
- [19] *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Статистическая физика. М.: Наука, 1964. 567 с.
- [20] *Климонтович Ю.Л.* Статистическая физика. М.: Наука, 1982, 608 с.
- [21] *Неравновесные явления: уравнение Больцмана /* Под ред. Л.Дж. Либовица, Е.У. Монтролла. М.: Мир, 1986. 272 с.
- [22] *Боголюбов Н.Н.* Проблемы динамической теории в статистической физике. М.; Л.: ОГИЗ ГИТТЛ, 1946. 120 с.
- [23] *Козлов В.В.* // ДАН. 2000. Т. 370. № 3. С. 325–327.
- [24] *Coshchitskii V.N., Davydov S.A., Karkin A.E., Mirmelstein A.V.* // Physica C. 1989. Vol. 162–164. P. 997–998.
- [25] *Елесин В.Ф., Есин И.А., Иванов А.А.* и др. // СФХТ. 1990. Т. 3. № 7. С. 108–109.
- [26] *Алексакин Б.А., Воронин В.И., Верховский С.В.* и др. // ЖЭТФ. 1989. Вып. 5. Вып. 2. С. 678–697.
- [27] *Межчастичное взаимодействие в жидких металлах /* Под ред. О.А. Есина. М.: Наука, 1979. 195 с.
- [28] *Williams G.V.M., Tallon J.L.* // Physica C. 1996. Vol. 258. P. 41–46.
- [29] *Нарожный В.Н., Кочетков В.Н., Хлыбов Е.П.* и др. // Тез. докл. 30-е совещание по физике низких температур. Дубна, 1994. Ч. 1. С. 187–188.
- [30] *Thurston T.R., Birgeneau R.J., Kastner M.A.* et al. // Phys. Rev. B. Vol. 40. N 7. P. 4585–4595. *Биржено Р.Дж., Ширан Дж.* Физические свойства высокотемпературных сверхпроводников. М.: Мир, 1990. С. 163.

- [31] Мелик-Шахназаров В.А., Бушвили Л.Л., Арабаджян Н.Л., Тавхелидзе В.М. // СФХТ. 1993. Т. 6. № 2. С. 286–298.
- [32] Мелик-Шахназаров В.А., Арабаджян Н.Л., Тавхелидзе В.М. // СФХТ. 1990. Т. 3. № 9. С. 2054.
- [33] Тимаск Т., Тэннер Д.Б. Физические свойства высокотемпературных сверхпроводников. М.: Мир, 1990. 341 с.
- [34] Абросимов Н.В., Баженов А.В., Горбунов А.В. и др. // СФХТ. 1991. Т. 4. № 11. С. 2165–2171.
- [35] Dewing H.L., Salje E.K.H., Scott K., Mackenzie A.P. // J. Phys. 1992. Vol. 4. P. L109–L114.
- [36] Yagil Y., Salje E.K.H. // Physica C. 1996. Vol. 256. P. 205–219.
- [37] Azrak A.El., Nahoum R., Bontemps N. et al. // Phys. Rev. B. 1994. Vol. 49. N 14. P. 9846–9856.
- [38] Мальцев А.А. Молекулярная спектроскопия. М.: Изд-во МГУ, 1980. 272 с.
- [39] Rotter L.D., Schlesinger Z., Collins R.T. et al. // Phys. Rev. Lett. 1991. Vol. 67. N 19. P. 2741–2744.
- [40] Гоцицкий Б.Н., Давыдов С.А., Землянов М.Г. и др. Проблемы высокотемпературной сверхпроводимости. Ч. 1. Свердловск: АН УрО СССР, 1987. 255 с.
- [41] Ikeda S., Misawa M., Tomiyoshi S. et al. // Phys. Lett. A. 1988. Vol. 134. N 3. P. 191–195.
- [42] Unod J.A., Berzinge A., Cattani D. et al. // Jap. J. Appl. Phys. 1987. Vol. 26. Suppl. 26-3. P. 1119–1120.
- [43] Преображенский В.Б., Климов В.Д., Набиев Ш.Ш. и др. Проблемы высокотемпературной сверхпроводимости. Ч. 2. Свердловск: АН УрО СССР, 1987. 34 с.
- [44] Ohuchi M., Shimada D., Tsuda N. // Jap. J. Appl. Phys. 1993. Vol. 32. N 28. Pt. 2. P. L251–L253.
- [45] Malomed B.A. // Phys. Rev. B. 1994. Vol. 49. N 9. P. 5962–5967.
- [46] Кацнельсон М.И., Трефилов А.В. // ФММ. 1987. Т. 64. № 4. С. 629–642.
- [47] Брус А., Каули Р. Структурные фазовые переходы. М.: Мир, 1984. 408 с.
- [48] Boni P., Axe J.D., Shirane G. et al. // Phys. Rev. B. 1988. Vol. 38. N 1. P. 185–194.
- [49] Kozub V.I. // Phys. Rev. B. 1994. Vol. 49. N 10. P. 6895–6902.
- [50] Красавин С.Е., Корнилов Е.И. // СФХТ. 1990. Т. 3. № 9. С. 1–6.
- [51] Волкова Л.М., Полищук С.А., Магарилл С.А., Борисов С.В. // СФХТ. 1989. Т. 2. № 8. С. 127–137.