

**Л. А. Боярский**Институт неорганической химии СО РАН  
пр. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090, РоссияНовосибирский государственный университет  
ул. Пирогова, 2, Новосибирск, 630090, Россия  
E-mail: boy@che.nsk.su

**ПСЕВДОЩЕЛЕВЫЕ ЯВЛЕНИЯ В СВЕРХПРОВОДНИКАХ,  
ЩЕЛЬ И ПСЕВДОЩЕЛЬ В СИСТЕМАХ С ВОЛНАМИ  
СПИНОВОЙ / ЗАРЯДОВОЙ ПЛОТНОСТИ.  
ОБЩИЙ ПОДХОД И ПРИМЕНИМОСТЬ ДВУХЖИДКОСТНОЙ МОДЕЛИ \***

Рассмотрены экспериментальные данные, касающиеся магнитных, электрических и гальваномагнитных свойств *d*- и *f*-металлов и их разбавленных сплавов, низкоразмерных проводников, а также высокотемпературных сверхпроводников. Сформулирован общий подход к описанию ряда явлений в сильно коррелированных электронных системах. Эти явления объединяет, с одной стороны, флуктуационная природа эффектов, с другой – наличие (или возникновение) неоднородной зарядовой и / или спиновой плотности. С этими особенностями связаны характерные аномалии в электронных спектрах – появление неоднородных щелей и псевдощелей. Проведенный анализ позволил сформулировать гипотезу о применимости двухжидкостной модели, а также модели виртуальных уровней Фриделя, для интерпретации результатов.

*Ключевые слова:* особенности электронных спектров, сверхпроводники и магнетики, двухжидкостная модель.

**Высокотемпературные  
сверхпроводники и не только**

В электропроводящих системах при фазовых переходах различной природы (сверхпроводящие, магнитные и т. п.) наблюдаются изменения электронных спектров. Речь идет, в первую очередь, о появлении щелей, анизотропных щелей, псевдощелей вблизи поверхности Ферми. Из самых общих соображений следует, что определенная часть носителей заряда перестает принимать участие в «рутинных» процессах электропроводности. Следует заметить, что далеко не во всех случаях «судьба» упомянутых носителей становится предметом обсуждения. Строгая картина имеет место в случае классических сверхпроводников, для которых щель в спектре, возникающая при фазовом переходе, связывается с бозе-конденсацией куперовских пар. К тому же, насколько известно, никакой другой щели в данном случае не обнаруже-

но. В высокотемпературных сверхпроводниках – купратах, на фазовой диаграмме выше границы сверхпроводящей фазы имеется область температур отвечающей металлической проводимости с пониженной концентрацией носителей (псевдощель). Следует заметить, что построение фазовой диаграммы высокотемпературных сверхпроводников – задача не вполне однозначная, в литературе встречаются различные версии соответствующих картинок. Это, возможно, связано как с различным химизмом объектов (иттриевые, висмутовые, таллиевые, лантановые сверхпроводники и т. п.), так и с различными подходами к интерпретации экспериментальных результатов. Как следствие, несмотря на то что существование псевдощели было обнаружено достаточно давно, этот феномен интенсивно обсуждается в литературе до сих пор. Факт существования особенности в электронном спектре не вызывает сомнений. Однако по поводу ме-

\* Работа выполнена при финансовой поддержке Интеграционной программы СО РАН (грант 81) и доложена на 5 семинаре по сверхпроводимости и смежным проблемам в г. Красноярске (сентябрь 2007 г.).

ханизма «ухода» носителей заряда из зоны проводимости существуют две противоречащие друг другу точки зрения. Одна из них заключается в сохранении выше температуры сверхпроводящего перехода некоторого количества некоррелированных куперовских пар (в каком-то смысле аналог областей ближнего порядка выше точки Кюри в ферромагнетиках), другой подход апеллирует к сохранению антиферромагнитных кластеров как «следов» антиферромагнитного упорядочения диэлектрической фазы при низком содержании кислорода. Эта, вторая, точка зрения находит достаточно убедительное экспериментальное подтверждение, да и теоретические подходы разработаны весьма подробно. В рамках этой модели сделан вывод, что электроны образуют динамические связанные квазилокализованные состояния (восходящие к идеям Фриделя о виртуальных уровнях). Библиографию и краткое изложение теоретических моделей можно найти в наших предыдущих публикациях [1; 2]. С современными публикациями можно познакомиться, например, в обзорах [3; 4] и работе [5].

Казалось бы вопрос можно считать исчерпанным. Однако не все так просто. Если принять во внимание сведения, почерпнутые из разных литературных источников, то можно заключить, что на фазовой диаграмме между «сверхпроводящим колоколом» и областью нормального металла существуют три участка. В непосредственной близости от  $T_c$  должна существовать флуктуационная область, содержащая куперовские пары (рис. 1).

Флуктуации амплитуды параметра порядка ответственны за такие явления, как избыточная проводимость, а также эффект Нернста – генерации поперечного электрического поля при наличии продольного градиента температуры. Экспериментально этот эффект был подтвержден в опытах на аморфных пленках системы Nb – Si [6], а также на пленочных образцах празеодим-цериевого купрата [7]. Далее, вплоть до кривой  $T^*(x)$ , где  $x$  – содержание кислорода, существует так называемая «сильная» псевдощель, а при более высокой температуре есть еще область «слабой» псевдощели. При этом псевдощелевые области, возможно, отличаются по своей природе.

В этой связи целесообразно рассмотреть результаты работы, выполненной совсем не-

давно [8]. Авторы просканировали поверхность скола монокристаллов  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$  иглой СТМ при точности фиксации последней не хуже 0,1 Å. Были исследованы монокристаллы с различным содержанием кислорода – недодопированные, оптимально допированные и передопированные. Анализ дифференциальных вольт-амперных характеристик позволил определить температурные зависимости величины щели в разных участках образца. Оказалось, что в оптимально и передопированных образцах «пятна» щели наблюдаются выше температуры сверхпроводящего перехода, что интерпретируется как кластеры некоррелированных пар. Высказано предположение, что наблюдаемый результат связан с локальными понижениями температуры соответствующих участков. Именно такую «генетику» мягкой псевдощели выдвигают авторы в качестве основной гипотезы. Поскольку в недодопированных образцах подобное явление не наблюдалось, авторы утверждают, что природа сильной псевдощели лежит в другой области представлений. Нельзя не заметить, что версия о неоднородном распределении температуры по образцу недостаточно убедительна.

Совершенно иной результат был получен в работе, выполненной на образцах лантановой системы [9]. Использование метода неупругого рассеяния нейтронов позволило авторам работы заключить, что и в передопированных образцах сохраняются динамические антиферромагнитные кластеры. Связано ли это с особенностями лантановой системы и ее отличиями от висмутовых высокотемпературных сверхпроводников, изученных в цитируемой выше работе, остается неизвестным.

В совсем недавно появившейся работе китайского теоретика Као [10] утверждается, что флуктуационная область вблизи точки сверхпроводящего перехода (область Нернста) описывается  $d$ - $p$  спариванием, а в области сильной псевдощели мы имеем дело с  $p$ - $p$  спариванием. Последний результат, на наш взгляд, противоречит экспериментальным данным.

Все рассуждения, касающиеся щелей и псевдощелей, напрямую связаны с вопросом о форме поверхности Ферми. В купратных сверхпроводниках поверхностью Ферми обычно считают ее проекцию на плоскость  $a$ - $b$ , параллельную слоям дуо-

киси меди. Фактически это не поверхность, а контур Ферми. Указанный контур экспериментально установлен для передопированных составов – это замкнутая кривая без разрывов (рис. 2) [11. С. 3], что согласуется с теоретическими расчетами. Для недоопированных составов до сих пор имеются значительные расхождения в результатах. Более или менее общая точка зрения, основанная на данных ARPES, состоит в том, что при уменьшении концентрации носителей упомянутая замкнутая кривая разбивается на отдельные, не связанные друг с другом участки (так называемые фермиевские дуги). Обычно этот результат относят на счет возникновения анизотропной псевдощели.

В работе [12] представлены результаты исследования совершенных иттриевых монокристаллов с содержанием кислорода 6,5 методом измерения осцилляций холловского сопротивления как функции магнитного поля  $1/H$  в импульсных полях до 60 Тл. Осцилляции наблюдались при температурах ниже 7,5 К. По частоте осцилляций и их температурной зависимости были определены эффективная масса электрона, оказавшаяся превосходящей массу свободного электрона в два раза, а также площадь двумерной «поверхности Ферми» в импульсном пространстве, составившая лишь около 2 % от зоны Бриллюэна и около 3 % от площади поверхности Ферми в передопированном купрате. По мнению авторов, поверхность Ферми в иттриевом кристалле представляет собой четыре «кармана», которые при исследовании фотоэмиссионных спектров были приняты за фермиевские дуги.

Из всего описанного следует по крайней мере один неоспоримый факт: экспериментально наблюдаемые особенности спектров свидетельствуют о том, что определенная доля электронов «исчезает» из зоны проводимости. Адрес же этого исчезновения составляет предмет многочисленных исследований, но в данном контексте не так уж принципиален.

Важно другое. Родственные явления – возникновение щелей и псевдощелей в энергетических спектрах – наблюдаются в веществах, с одной стороны, никакого отношения к сверхпроводимости не имеющих, и, с другой стороны, достаточно простых по составу. Ранее [1; 2] мы уже описывали результаты исследования сплавов Cr–V. В этих сплавах

при сравнительно небольшой примеси ванадия антиферромагнитное состояние в хrome разрушалось, однако в электронном спектре наблюдалась псевдощель.

Следует заметить, что антиферромагнитная структура хрома представляет собой систему стоячих волн спиновой плотности. Естественным образом вблизи поверхности Ферми имеется анизотропная щель, т. е. часть  $3d$ -носителей «выключена» из участия

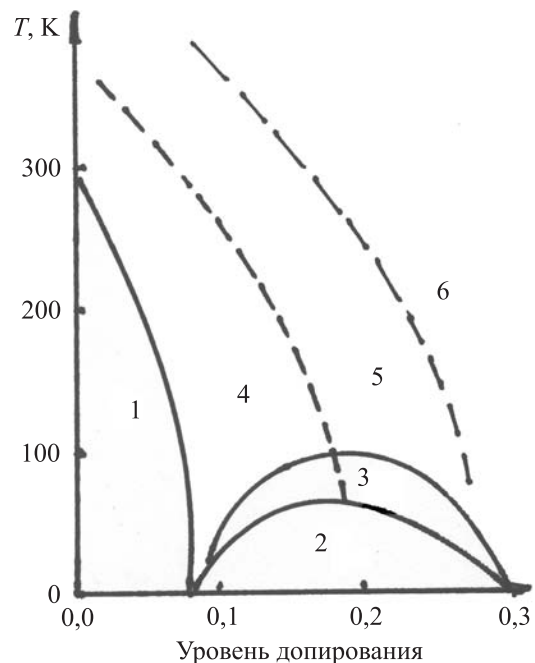


Рис. 1. Фазовая диаграмма купрата: 1 – область антиферромагнетизма; 2 – сверхпроводящее состояние; 3 – область сверхпроводящих флуктуаций; 4 – область «сильной» псевдощели; 5 – область «слабой» псевдощели; 6 – нормальный металл

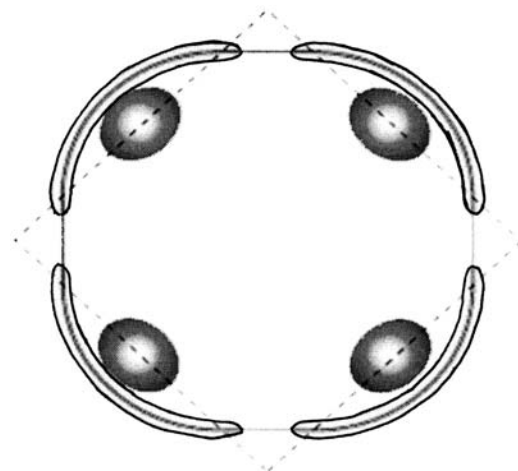


Рис. 2. Поверхность Ферми в передопированных (сплошная линия) и недоопированных (четыре «пятна») купратах. Отдельно показаны фермиевские дуги. Пунктирная линия соединяет точки  $(k_x, k_y) = (\pm\pi, 0)$  и  $(0 \pm\pi)$  в двумерной зоне Бриллюэна

в «рутинных» процессах электропроводности. Выше точки Нееля щель исчезает, что отражается в аномалии электросопротивления. Подобное поведение наблюдается и в других  $d$ -магнетиках.

Существует также класс веществ, для которых характерно существование волн зарядовой плотности. И здесь наблюдается появление псевдощели. В предыдущих работах [1; 2] мы приводили пример такого квазиодномерного соединения. Характерно, что в этом и других подобных случаях мы имеем дело с веществами пониженной размерности. В работе [13], к примеру, исследуется псевдощелевой эффект в низкоразмерном биселениде таллия.

Нельзя не упомянуть еще одну, появившуюся совсем недавно, работу [14]. Здесь на температурной зависимости спектров оптической проводимости в  $\text{Ca}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$  ниже 50 К найдена псевдощель, связанная с образованием волн зарядовой плотности. Не исключено, что обнаруженное явление связано с сильной гибридизацией различных орбитальных состояний, что, в свою очередь, обусловлено большими структурными искажениями, приводящими к нестабильностям в системе волн плотности, а также к орбитальным возбуждениям.

Хорошо известен еще один класс веществ, свойства которых тесно связаны с особенностями электронных спектров. Речь идет о спиновых стеклах – разбавленных сплавах нормальных металлов с небольшими примесями переходных металлов. Для описания свойств таких сплавов (в первую очередь особенностей магнитных и электрических характеристик) Ж. Фриделем была предложена модель виртуальных электронных уровней. Согласно этой модели вокруг атомов примеси образуются области повышенной электронной плотности (естественно, за счет электронов матрицы). Эти области становятся дополнительными центрами рассеяния, а также суперпарамагнитными кластерами. Для нас важно другое – некоторая доля носителей заряда уходит из «регулярной» деятельности электропроводного вещества, что отражается в появлении щели (или псевдощели) в спектре.

#### **Об электронных свойствах редкоземельных металлов**

Для всех систем, затронутых выше, характерно участие в рассматриваемых процес-

сах электронов  $d$ -оболочек. Эти электроны, как известно, образуют зону проводимости и тесно взаимодействуют с  $s$ -электронами. Следует напомнить, что высокотемпературная сверхпроводимость связана с ионами двухвалентной меди. Несколько более сложную систему представляют собой редкоземельные металлы, магнетизм которых определяется моментами незаполненных «внутренних»  $4f$ -оболочек. Необходимое для организации магнитупорядоченных состояний взаимодействие осуществляется благодаря механизму косвенного обмена через электроны проводимости (взаимодействие Рудермана – Киттеля – Касуйя – Йошида, или РККИ). Антиферромагнитные редкие земли характеризуются длиннопериодными магнитными структурами, периоды которых в общем случае несоизмеримы с длинами кристаллографических осей. Магнитный фазовый переход приводит к появлению в электронном спектре энергетической щели, что свидетельствует, на наш взгляд, о том, что доля электронов проводимости, участвующая во взаимодействии РККИ, образует в валентной зоне систему виртуальных уровней. Иными словами, и в этом случае мы наблюдаем определенное разделение функций электронов проводимости.

Как хорошо известно из экспериментов по рентгеновской и нейтронной дифракции, при изменении температуры магнитные и решеточные периоды изменяются неодинаково, при этом может оказаться энергетически выгодным переход в соизмеримую фазу (*lock-in* переход), т. е. фазу, в которой указанные периоды относятся друг к другу как целые числа. Таких точек, вообще говоря, может быть бесконечное множество, однако на опыте удастся наблюдать, в зависимости от совершенства испытываемого кристалла, сравнительно малое количество точек соизмеримости, когда соотношение периодов выражается небольшими числами.

Экспериментально точки перехода в соизмеримую фазу фиксируются по измерениям магнитной восприимчивости, электросопротивления, теплоемкости, а также в опытах по структурному и нейтронографическому анализам [15–19]. Основные результаты как в нашей стране, так и за рубежом, были получены на монокристаллических образцах гольмия и эрбия. С подробностями можно



ознакомиться в цитированных работах, здесь же следует подчеркнуть, что переход соизмеримость – несоизмеримость идентифицируется как фазовый переход первого рода.

Рассмотрим предложенную нами ранее микроскопическую картину явлений, происходящих вблизи точек соизмеримости [20; 21]. Здесь просматривается прямая связь между аномалиями физических свойств и особенностями поверхности Ферми тяжелых РЗМ, кристаллизующихся в гексагональной решетке [22; 23].

Поверхность эта (рис. 3) имеет квазицилиндрическую форму с перпендикулярными отростками («рукавами») цилиндрической же формы вблизи симметричных точек  $L$  в зоне Бриллюэна парамагнитного кристалла [24]. На рукавах имеются параллельные участки, что вызывает рост фурье-компонент электрической, магнитной восприимчивости и обменного интеграла с волновым вектором  $\mathbf{Q}$ , близким к толщине рукавов  $\Delta\mathbf{k} \sim 0,5\pi/c$ , где  $c$  – период решетки вдоль гексагональной оси. С этим связывается возникновение основной гармоники магнитной структуры, волновой вектор которой  $\mathbf{q} \approx \mathbf{Q}$  параллелен гексагональной оси, а плоскости разрыва энергии  $\mathbf{k} \cdot \frac{1}{2}(m\mathbf{G} + n\mathbf{q})$ , где  $m$  и  $n$  – целые числа, а  $\mathbf{G}$  – вектор обратной решетки кристалла, образуют горизонтальные сечения поверхности Ферми. При изменении  $\mathbf{q}$  щели магнитной сверхрешетки сливаются между собой или с основной щелью на границе зоны Бриллюэна. Наиболее существенным оказывается изменение топологии поверхности Ферми вблизи горизонтальных участков на рукавах, ответственных, как отмечено выше, за пик электронной восприимчивости и возникновение основной гармоники магнитной структуры. Моделирование упомянутых эффектов было проведено с использованием некоторой приближенной формы рукавов. Вблизи точки соизмеримости вследствие слияния микрощели с основной щелью кристалла, возникают особенности в поведении температурных зависимостей волнового вектора, магнитного момента и электросопротивления. В частности, увеличение эффективной площади параллельных участков на поверхности Ферми вызывает рост магнитной восприимчивости, наблюдаемый на опыте. Обменная поляризация электронов проводимости магнитными ионами приводит также к аномалиям сверхтонкого поля на примеси.

Таким образом, перестройка электронного спектра в точках соизмеримости магнитных и решеточных периодов, выражающаяся в изменении структуры энергетических щелей вблизи поверхности Ферми, проявляется во многих экспериментально наблюдаемых свойствах вещества.

### Заключение

Из всего изложенного видно, что вне зависимости от характера фазового перехода вблизи особых точек наблюдаются аномалии в электронном спектре, возникающие особенности интерпретируются как появление щелей, какая-то доля носителей заряда исключается из участия в процессах переноса. Механизмы при этом могут быть самыми различными – куперовское спаривание, суперпарамагнитные или антиферромагнитные кластеры, образование стоячих волн спиновой или зарядовой плотности, участие во взаимодействии РККИ, приводящее к образованию виртуальных квазилокализованных состояний и т. д.

На протяжении ряда лет, выступая на различных конференциях, Сергей Васильевич Вонсовский часто использовал термин «электронное хозяйство металла». Термин касался, главным образом, зонной структуры и особенностей поверхности Ферми. Однако, на наш взгляд, этот термин имеет и расширительный смысл. Имеется в виду, что во всяком обустроенном хозяйстве практикуется разделение труда и обя-

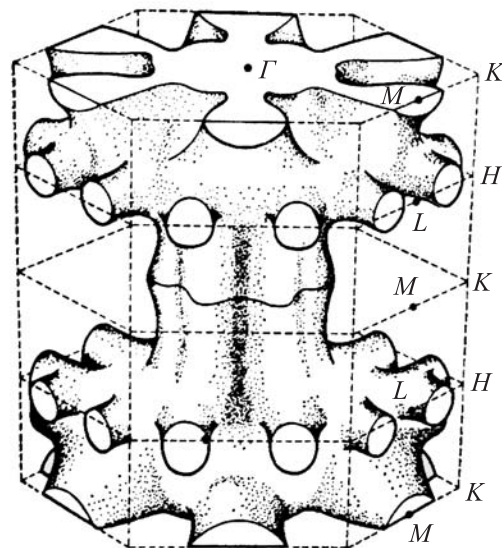


Рис. 3. Поверхность Ферми эрбия

занностей. Из приведенных нами примеров следует, что разные группы электронов в одном и том же веществе могут выполнять различные функции. Естественно, что это «разделение труда» имеет виртуальный характер, поскольку на электроны невозможно навесить ярлык с наименованием рода занятий.

Для интерпретации всего комплекса затронутых явлений, на наш взгляд, уместно использовать хорошо известную двухжидкостную модель Гортера – Казимира, предложенную в свое время для объяснения зависимости критического магнитного поля сверхпроводников 1-го рода от температуры. Позднее эта модель была с успехом применена для описания многочисленных экспериментов в сверхтекучем гелии. В нашем случае возможность использования двухжидкостной модели не вызывает сомнений. Действительно, в подавляющем большинстве описанных экспериментов наблюдаются характерные температурные зависимости значений щелей (псевдощелей), да и все другие параметры систем не противоречат указанной теоретической концепции. Пожалуй, только в случае анализа эффектов соизмеримости в редких землях мы сталкиваемся с определенными сложностями. Очевидно, что это связано, в первую очередь, с существенной узостью температурных интервалов, в которых наблюдаются соответствующие эффекты.

Подытоживая представленные результаты и выводы из них, следует подчеркнуть, что двухжидкостная модель обладает высокой степенью общности, что позволяет в ее рамках интерпретировать многочисленные явления в проводящих сильно коррелированных системах. Что же касается кинетики образования упомянутых двух компонентов «электронного хозяйства» вещества, то наиболее вероятным механизмом, на наш взгляд, можно считать образование фриделевских виртуальных уровней.

### Список литературы

1. Боярский Л. А. Псевдощелевые эффекты в сильно коррелированных электронных системах // Физика низких температур. 2006. Т. 32, № 8/9. С. 1078–1084.
2. Боярский Л. А. Псевдощелевые аномалии в спектрах сильно коррелированных

электронных систем (магнетики и сверхпроводники) // Вестн. Новосиб. гос. ун-та. Серия: Физика. 2006. Т. 1, вып. 2. С. 105–112.

3. Lee P. A., Nagaosa N., Wen X.-G. Doping a mott insulator: physics of high-temperature superconductivity // Rev. Mod. Phys. 2006. Vol. 78. P. 17–85.

4. Lee P. A. From high temperature superconductivity to quantum spin liquid: progress in strong correlated physics // Cond-mat. 2007. 0708.2115. 22 p.

5. Kuchinskii E. Z., Nekrasov I. A., Pchelkina Z. V. et al. Pseudogap behaviour in Bi2212: results of generalized DMFT approach // Cond-mat. 2006. 0606651.

6. Pourret A., Aubin H., Lesueur J. et al. Observation of the Nernst signal generated by fluctuating Cooper pairs // Cond-mat. 2006. 0607587.15 p.

7. Li Pengcheng, Greene R. L. Normal state Nernst effect in electron-doped  $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-\delta}$ : superconducting fluctuations and two-band transport // Cond-mat. 2007. 0708.1018v2. 9 p.

8. Gomes K. K., Pasupathy A. N., Pushp A. et al. Visualizing pair formation on the atomic scale in the high- $T_c$  superconductor  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$  // Nature. 2007. Vol. 447. P. 569–572.

9. Lipscombe O. J., Hayden S. M., Vignolle B. et al. Persistence of high-frequency spin fluctuations in overdoped superconducting  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  ( $x = 0,22$ ) // PRL. 2007. Vol. 99. 067002.

10. Cao T. D. Strong correlations and phonons induced two kinds of pairs // Cond-mat. 2007. 0708.3142. 3 p.

11. Опенов Л. Какая поверхность Ферми в ВТСП? // ПерсТ. 2007. Т. 14, вып. 14/15.

12. Doiron-Leyraud N., Proust C., LeBoeuf D. et al. Quantum oscillations and the Fermi surface in an underdoped high- $T_c$  superconductor // Nature. 2007. Vol. 447. P. 565–568.

13. Borisenko S. V., Kordyuk A. A., Yaresko A. N. et al. Pseudogap and charge density waves in two dimensions // Cond-mat. 2007. 0704.1544. 14 p.

14. Lee J. S., Moon S. J., Yang B. J. et al. Pseudogap dependence of the optical conductivity spectra of  $\text{Ca}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$ : a possible contribution of the orbital flip excitation // Phys. Rev. Lett. 2007. Vol. 98. 097403.

15. Блинов А. Г., Боярский Л. А., Савицкий Е. М. и др. Электросопротивление антиферромагнитного эрбия // ФТТ. 1983. Т. 25. С. 980–985.

16. Блинов А. Г., Боярский Л. А., Кольчугина Н. Б. и др. Неоднородные состояния и магнитные превращения в монокристалле эрбия // Неоднородные электронные состояния: Сб. ст. Новосибирск, 1984. Т. 1. С. 50–51.

17. Березовский Г. А., Боярский Л. А., Казаков А. М. и др. Аномалии теплоемкости монокристаллического эрбия // Неоднородные электронные состояния: Сб. ст. Новосибирск, 1984. Т. 1. С. 52–53.

18. Березовский Г. А., Блинов А. Г., Боярский Л. А. и др. Видоизменения антиферромагнитных структур в монокристаллическом эрбии // Высокочистые и монокристаллические металлические материалы / Отв. ред. А. И. Манохин. М.: Наука, 1987. С. 141–145.

19. Gibbs D., Moncton D. E., D'Amico K. L. et al. Magnetic X-ray scattering studies of holmium using synchrotron radiation // Phys. Rev. Lett. 1985. Vol. 55. P. 234–237.

20. Боярский Л. А., Пейсахович Ю. Г. Аномалии кинетических характеристик и сверх-

тонкого поля в тяжелых редкоземельных металлах, обусловленные эффектами соизмеримости // Материалы II Всесоюзного совещания по ядерно-спектроскопическим исследованиям сверхтонких взаимодействий. М.: Изд-во МГУ, 1988. С. 49–55.

21. Boyarsky L. A. Commensurability effects and electronic structures of heavy Rare Earth Metals // Physica B. 1990. Vol. 165–166, P. 245–246.

22. Elliott R. J., Wedgwood F. A. Theory of the resistance of the rare earth metals // Proc. Phys. Soc. 1963. Vol. 81. P. 846–855.

23. Elliot R. J., Wedgwood F. A. The temperature dependence of magnetizing ordering in the heavy rare earth metals // Proc. Phys. Soc. 1964. Vol. 84. P. 63–75.

24. Крэнелл А., Уонг К. Поверхность Ферми // М.: Атомиздат. 1978.

Материал поступил в редколлегию 16.10.2007