

# Эффект Яна–Теллера в квазидвумерных допированных купратных антиферромагнетиках и недостаточно допированных ВТСП (Обзор)

Г.Г. Сергеева, А.А. Сорока

*Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт»  
ул. Академическая, 1, г. Харьков, 61108, Украина  
E-mail: gsergeeva@kipt.kharkov.ua*

Статья поступила в редакцию 16 января 2004 г.

Проанализированы теоретические аспекты исследования роли ян-теллеровских взаимодействий в квазидвумерных купратных антиферромагнетиках и ВТСП. Проведен анализ результатов, которые позволяют установить связь между квазидвумерным характером свойств недостаточно допированных (НД) купратных ВТСП в нормальном и сверхпроводящем состояниях и ян-теллеровской (ЯТ) природой двухвалентных ионов меди. Показано, что сочетание этих двух особенностей приводит к существованию псевдощелевого состояния. В НД купратных ВТСП с ян-теллеровскими искажениями решетки квазидвумерность приводит к появлению двумерных локальных и квазилокальных состояний носителей заряда. Это проявляется в существенной зависимости от температуры числа компонент локализованных и делокализованных состояний носителей заряда и в неоднократной динамической редукции размерности купратных НД ВТСП при понижении температуры. Такой ВТСП с концентрацией допирования меньше оптимальной в большей части фазовой диаграммы как в нормальном, так и в сверхпроводящем состояниях находится в квазидвумерном состоянии. Это означает, что сверхпроводящее состояние НД купратных ВТСП отличается от БКШ состояния и по своим свойствам ближе к состоянию двумерного сверхпроводника Березинского–Костерлица–Таулесса без дальнего порядка (ODLRO). Показано, что различие прежде всего состоит в механизме сверхпроводимости. Несмотря на то, что сильное ЯТ электрон-фононное взаимодействие в НД купратных ВТСП играет ключевую роль и приводит к образованию двухузельных ЯТ поляронов, но притяжение между дырками и такими поляронами и образование сверхтекучего двухузельного ЯТ полярона с антиферромагнитным кором обусловлено компенсацией кулоновского отталкивания поляронным сдвигом энергии. Обсуждается предположение, что в передопированных купратных ВТСП сверхпроводящее состояние является следствием установления ODLRO в трехмерной модели БКШ с несохраняющимся полным числом носителей заряда и отличными от нуля квантовыми флуктуациями числа носителей заряда.

Проаналізовано теоретичні аспекти дослідження ролі ян-теллерівських взаємодій у квазидвовимірних купратних антиферромагнетиках та ВТНП. Проведено аналіз результатів, які дозволяють установити зв'язок між квазидвовимірним характером властивостей недостатньо допованих (НД) купратних ВТНП у нормальному та надпровідному станах і ян-теллерівською (ЯТ) природою двовалентних іонів міді. Показано, що поєднання цих двох особливостей приводить до існування псевдощелинного стану. У НД купратних ВТНП з ян-теллерівськими викривленнями ґратки квазидвовимірність приводить до появи двовимірних локальних і квазілокальних станів носіїв заряду. Це виявляється в істотній залежності від температури числа компонент локалізованих та делокалізованих станів носіїв заряду і в неодноразовій динамічній редукції розмірності купратних НД ВТНП при зниженні температури. Такий ВТНП з концентрацією допування менше оптимальної в більшій частині фазової діаграми як у нормальному, так і у надпровідному станах знаходиться в квазидвовимірному стані. Це означає, що над-

провідний стан НД купратних ВТНП відрізняється від БКШ стану і по своїм властивостям ближче до стану двовимірного надпровідника Березинського–Костерліца–Таулесса без дальнього порядку (ODLRO). Показано, що відмінність насамперед полягає у механізмі надпровідності. Незважаючи на те, що сильна ЯТ електрон-фононна взаємодія в НД купратних ВТНП відіграє ключову роль і приводить до створення двовузельних ЯТ поляронів, але притягання між дірками та такими поляронами і утворення надтекучого двовузельного ЯТ полярона з антиферромагнітним кором обумовлено компенсацією кулонівського відштовхування поляронним зсувом енергії. Обговорюється припущення, що в передопованих купратних ВТНП надпровідний стан є наслідком встановлення ODLRO у трьохвимірній моделі БКШ з повним числом носіїв заряду, що не зберігається, та з відмінними від нуля квантовими флуктуаціями числа носіїв заряду.

PACS: 71.70.Ej, 74.72.-h

## Содержание

1. Введение . . . . .	888
1.1. Теорема Яна–Теллера . . . . .	890
1.2. Низкотемпературная сверхпроводимость и эффект Яна–Теллера . . . . .	892
1.3. Высокотемпературные сверхпроводники и эффект Яна–Теллера (история) . . . . .	893
2. Эффект Яна–Теллера в системах с двукратно вырожденными и почти вырожденными электронными состояниями . . . . .	895
2.1. Статический, динамический и кооперативный эффекты Яна–Теллера . . . . .	895
2.2. Эффект Яна–Теллера в магнитных соединениях переходных металлов . . . . .	897
2.3. Поляроны Яна–Теллера . . . . .	898
3. Спектроскопия недостаточно допированных купратных ВТСП . . . . .	899
3.1. Идентификация легких и тяжелых носителей заряда в нормальном состоянии недостаточно допированных купратных ВТСП . . . . .	899
3.2. Спектроскопия ян-теллеровских искажений в медь-кислородной плоскости . . . . .	901
3.3. Наблюдение циркулярного дихроизма в псевдощелевом состоянии с сохранением трансляционной инвариантности . . . . .	902
4. Кооперативный псевдоэффект Яна–Теллера в недостаточно допированных купратных ВТСП . . . . .	903
4.1. Делокализованные и локализованные состояния ян-теллеровских носителей заряда . . . . .	903
4.2. Неоднократная динамическая редукция размерности псевдощелевого и сверхпроводящего состояний купратных НД ВТСП . . . . .	906
5. Заключение . . . . .	908
Литература . . . . .	909

*Яна–Теллера «... эффект должен носить имя Ландау. Он предвидел этот эффект»  
E. Teller*

**1. Введение**

Известно, что в поисках соединений с высокими значениями температуры сверхпроводящего перехода (ВТСП) Беднорц и Мюллер [1] исходили из предположения о том, что в допированных купратных антиферромагнетиках существуют ян-теллеровские поляроны с присущим им сильным взаимодействием с фононами. Если в развитии представлений о поляронах роль Ландау не вызывает сомнений, то о его участии в открытии эффекта Яна–Теллера знают не все. Предположение о неустойчивости ядер-

ных конфигураций многоатомной системы при наличии электронного вырождения впервые было сформулировано Ландау в 1934 г. в беседе с Теллером в Копенгагене. Теллер рассказал ему о модификации приближения Борна–Оппенгеймера в линейной молекуле. Ландау посоветовал Теллеру быть осторожным и учесть возможное нарушение симметрии в расположении атомов. Теллер смог убедить Ландау, что для линейных молекул этого не происходит. Как признает Теллер, это был единственный случай, когда он выиграл «спор с Ландау... В этом

причина того, почему эффект должен носить имя Ландау. Он предвидел этот эффект... Ян и я проделали лишь некоторую техническую работу» [2].

Убедительного математического доказательства теорема Яна–Теллера [3] долгое время не имела. Это обстоятельство вместе с отсутствием в работе [3] каких-либо выводов относительно возможности наблюдения эффекта Яна–Теллера привели к долговременному «лежанию на полке» теоремы Яна–Теллера. Лоу в своей книге [4] к словам Ван Флека о том, что «большое достоинство эффекта Яна–Теллера состоит в том, что он не появляется, когда он не требуется», добавил, что «он не появляется и тогда, когда его даже пытаются обнаружить и измерить». По всей видимости, одно из первых математических обобщений теоремы Яна–Теллера для кристаллов проведено Ван Флеком [5], где были получены оценки равновесных смещений для наиболее устойчивых конфигураций октаэдрического комплекса. Эти оценки позволили определить расщепление орбитальных энергетических уровней, связанное с эффектом Яна–Теллера. Первое предположение о возможности наблюдения динамического эффекта Яна–Теллера путем изучения анизотропии  $g$ -фактора для двухвалентных ионов меди в системах с октаэдрической симметрией было высказано только в 1950 г. [6], и уже в 1952 г. такие измерения для  $\text{Cu}^{2+}$  проведены при низких температурах в  $\text{ZnSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}:\text{Cu}^{2+}$  [7]:  $g_{\parallel} \approx 2,4; g_{\perp} \approx 2,08$ . Это было первое наблюдение эффекта Яна–Теллера.

Только в 60-х годах развитие техники электронного парамагнитного резонанса и необычная структура спектров, наблюдаемых в соединениях двухвалентной меди и редкоземельных атомов с двукратно вырожденным орбитальным состоянием электронов, привели к первым убедительным свидетельствам необычной ян-теллеровской (ЯТ) динамики. В это же время было показано, что вибронное смешивание двух близких по энергии (псевдовырожденных) электронных состояний приводит к динамическому эффекту Яна–Теллера [8,9]. Следствия вибронного смешивания псевдовырожденных состояний называют псевдоэффектом Яна–Теллера.

Первая теоретическая попытка связать низкотемпературную сверхпроводимость с псевдоэффектом ЯТ была предпринята в 1961 г. Несбетом [10], который рассчитал поправки к приближению Борна–Оппенгеймера при достаточно сильном электрон-фононном взаимодействии. Как было показано в [10], в основном состоянии учет вибронного смешивания двух псевдовырожденных электронных состояний приводит к модифицированным электронным состояниям с минимальной энергией, которые качественно отличаются от Ферми-распределения нормального металла.

В поисках высокотемпературной сверхпроводимости для Беднорца и Мюллера «ведущая идея... была вызвана моделью поляронов Яна–Теллера» [11]. Используя опыт изучения ЯТ ионов в диэлектрических перовскитах, они предположили, что модель поляронов Яна–Теллера может быть применима к металлической фазе оксидов переходных металлов, например к оксиду Ва–La–Cu [12]. Как было показано позднее [13], только в том случае, когда энергия ян-теллеровской стабилизации сравнима с полушириной зоны, можно ожидать существенного проявления эффекта Яна–Теллера. Это условие разделяет области существования локализованных и делокализованных состояний носителя заряда. Вообще оно выполняется крайне редко, но именно в манганитах и в купратных ВТСП выполняется и приводит к существованию ян-теллеровских поляронов. Манганиты — соединения с колоссальным магнитосопротивлением, в состав которых входят трехвалентные ионы марганца, были открыты в 1950 г. голландскими учеными Йонкером и Ван Сантеном. Несмотря на то, что ЯТ характер двухвалентных ионов меди и трехвалентных ионов марганца уже к концу шестидесятых годов был хорошо известен, первые убедительные экспериментальные свидетельства проявления эффекта Яна–Теллера и существования ЯТ поляронов в ВТСП купратах [14] и в манганитах [15] были получены только в 1998 г. при наблюдении в них изотоп-эффекта по кислороду для температуры динамического фазового расслоения. Следует отметить большую общность свойств различных слабо легированных перовскитных оксидов (никелатов, манганитов и ВТСП купратов), которая является проявлением ЯТ эффекта и существования локализованных (одноузельных) и делокализованных (двухузельных) ЯТ поляронов [16,17].

Несмотря на то, что связь высокотемпературной сверхпроводимости и эффекта Яна–Теллера получила как теоретические [18–20], так и экспериментальные свидетельства [13,14], пока нет общепринятой модели, совместимой со всеми наблюдаемыми свойствами купратов. При этом главная проблема ЯТ механизма сверхпроводимости заключается в том, что ЯТ энергия расщепления вырожденных  $d$ -состояний меди ( $\sim 1$  эВ) на порядок превышает энергию спаривания  $\sim 0,1$  эВ.

В настоящем обзоре проанализированы результаты экспериментальных и теоретических исследований квазидвумерных допированных купратных антиферромагнетиков и недостаточно допированных (НД) купратных ВТСП с двукратно вырожденными (или близкими к вырождению) электронными состояниями двухвалентных ЯТ ионов меди, позво-

ляющие рассматривать некоторые их свойства в псевдощелевом и в сверхпроводящем состояниях как проявление эффекта Яна–Теллера.

### 1.1. Теорема Яна–Теллера

Теорема Яна–Теллера утверждает, что любому комплексу (за исключением линейной цепочки) с вырожденными значениями электронных уровней энергии присуща нестабильность к любым деформациям решетки, которые в первом порядке устраняют вырождение уровней. При этом эффект Яна–Теллера приводит к более чем одному положению равновесия комплекса с равной энергией, т.е. к замене чисто электронного вырождения более сложным колебательным (вибронным) вырождением всего комплекса. Это означает, что для систем с вырожденными электронными уровнями нельзя электронный и ядерный гамильтонианы рассматривать независимо. Собственные функции комбинированного электрон-ядерного гамильтониана называют вибронными волновыми функциями.

Электронные вырождения остаются стабильными только в тех системах, в которых не разрешены деформации, устраняющие вырождение электронных уровней, и таких исключений из теоремы Яна–Теллера существует два: для дублета Крамерса, обусловленного симметрией системы относительно замены знака времени, которая не может быть нарушена никакими смещениями ядер; а также для линейной молекулы, в которой двукратно вырожденные смещения атомов являются нечетными неприводимыми представлениями, и вырождение снимается во втором порядке теории возмущений [21].

Для доказательства своей теоремы Ян и Теллер использовали теорию возмущений, которая вполне удовлетворительно описывает большую часть реальных систем [3]. Однако спустя тридцать пять лет Теллер признавал [1], что доказательство ее «было получено совсем неэлегантным методом». Теорема Яна и Теллера имеет большую общность и не зависит от приближения работы [3]. Только в 1959 г. Клинтон и Райс предложили для теоремы Яна–Теллера альтернативное приближение с использованием теоремы Геллмана–Фейнмана [22], а год спустя Канамори было введено понятие псевдоспина для математического описания систем с двукратно вырожденными электронными состояниями [23].

Согласно теореме Геллмана–Фейнмана, обобщенная сила, действующая на ядро при изменении его координаты  $Q_k$ , равна  $F_k = -\langle i | \partial V / \partial Q_k | i \rangle$ , где  $|i\rangle$  — электронное состояние,  $V(q, Q)$  — потенциал,  $q$  — электронные координаты. Если  $F_k \neq 0$  для некоторой конфигурации ядер, то последняя нестабильна, и происходит спонтанная деформация, ко-

торая приводит к  $F_k = 0$ . Теорема Яна и Теллера гласит, что если  $|i\rangle$  — вырожденное состояние с  $Q_k = 0$ , то всегда существует некоторая мода  $Q_k$ , для которой матричный элемент ненулевой и, следовательно,  $F_k \neq 0$  (см. [24]). Однако несмотря на физическую общность этого приближения его практически трудно использовать, и более применимым к реальным системам является «квазимолекулярное» приближение, в котором коллективными координатами  $Q_k$  выбраны истинные нормальные координаты ядер «молекулярных» октаэдрических или тетрагональных комплексов, а электроны каждого комплекса разделены на группу «активных» и «пассивных» электронов.

В гармоническом приближении гамильтониан ядер «молекулярного» комплекса имеет вид

$$H_n = \frac{1}{2} \sum_k (P_k^2 / \mu_k + \mu_k \omega_k^2 Q_k^2), \quad (1)$$

где  $P_k$  — оператор импульса,  $\mu_k$  — эффективная масса и  $\omega_k$  — частота  $k$ -й нормальной моды  $Q_k$ . Активная группа электронов состоит из небольшого числа электронов с вырожденными орбиталями, которые активно участвуют в эффекте Яна–Теллера. Для «пассивных» электронов, образующих заполненные оболочки, возможностью перехода их в возбужденные состояния можно пренебречь. В соединениях с ионами переходных металлов «активными» могут быть  $d$ -электроны или их часть, а все остальные электроны  $s$ - и  $p$ -орбиталей и связанные электроны лигандов составляют группу «пассивных» электронов. При этом «активные» электроны движутся в потенциале  $V(q, Q)$ , который можно представить в виде ряда по  $Q_k$

$$V(q, Q) = V_0(q) + \left( \sum_k \partial V / \partial Q_k \right) Q_k + \dots, \quad (2)$$

что приводит к появлению в гамильтониане активных электронов  $H_e$  слагаемых первого порядка по нормальным координатам  $Q_k$

$$H_e = H_s + \sum_k (\partial V / \partial Q_k) Q_k. \quad (3)$$

Здесь  $H_s$  — гамильтониан активных электронов при  $Q_k = 0$  с собственным значением энергии  $\bar{E}$ .

В отсутствие эффекта Яна–Теллера (т.е. в отсутствие вырождения электронных уровней) для собственных функций электрон-ядерного гамильтониана справедливо приближение Борна–Оппенгеймера

$$\Psi = \psi_n(q, Q) \phi(n, Q), \quad (4)$$

где  $\psi_n(q, Q)$  и  $\phi(n, Q)$  — электронные и ядерные волновые функции. В (4) функции  $\psi_n(q, Q)$  являются решениями уравнения Шредингера для элек-

тронов при фиксированном положении ядер, а функции  $\varphi(n, Q)$  — решениями уравнения Шредингера для ядер, в котором к меядерному потенциалу добавлена энергия электронов  $E_n(Q)$ . В одноэлектронном приближении уравнения (1)–(4) дают полное описание адиабатического изменения многоэлектронной волновой функции, но они не могут описывать переходов из одного электронного состояния в другое, обусловленных движением ядер. С учетом эффекта Яна–Теллера движение ядер всегда вызывает перемешивание электронных состояний, электронная волновая функция существенно зависит от координат ядер, и адиабатическое приближение (4) с учетом последнего слагаемого в (2) следует заменить более общим соотношением [25]

$$\Psi_m = \sum a_{mn} \psi_n(q, Q) \varphi(n, Q), \quad (5)$$

где  $a_{mn}$  — матричные элементы. Волновую функцию (5) называют вибронной (комбинированной электрон-колебательной) волновой функцией. Как показано в [25], точность уравнения (5) такая же, как и приближения Борна–Опенгеймера (4) в отсутствие вырождения (порядка отношения масс электрона и ядра  $\sim m/M$ ).

Таким образом, вырождение электронных уровней в (3) приводит к динамическому «вибронному» вырождению состояний с вибронной волновой функцией (5) и сопровождается преобразованием независимых гамильтонианов ядер (1) и активных электронов ( $H_s$ ) к комбинированному электрон-ядерному гамильтониану

$$H_{ij} = E \delta_{ij} + (1/2) \sum_k [(P_k^2 / \mu_k + \mu_k \omega_k^2 Q_k^2) \delta_{ij} + h_{ij}(k) Q_k], \quad (6)$$

где элементы матрицы  $h_{ij}(k) = \langle i | \partial V / \partial Q_k | j \rangle$  пропорциональны величине взаимодействия электронов с решеткой. Уравнение (6) является основным гамильтонианом первого порядка для эффекта Яна–Теллера в системах с двукратно вырожденными электронными состояниями (необходимость рассматривать слагаемые более высокого порядка возникает в системах с трехкратно вырожденными состояниями [24]). Выражение в квадратных скобках определяет поверхность потенциальной энергии ядер «молекулярного» комплекса в пространстве нормальных координат  $Q_k$ . Последнее слагаемое в (6) говорит о том, что минимум потенциальной энергии смещен относительно координаты  $Q_k = 0$ , и соответствующее понижение симметрии гамильтониана приводит к ряду наблюдаемых проявлений эффекта Яна–Теллера, рассмотренных в разд. 2. Так, слагаемое  $h_{ij}(k) Q_k$  с недиагональной матрицей

$h_{ij}(k)$  приводит к тому, что движение ядер перемешивает электронные состояния. Если после усреднения по времени среднее смещение остается конечным, то понижение симметрии приводит к наблюдаемому статическому эффекту Яна–Теллера. С другой стороны, в случае, когда среднее смещение за характерное время эксперимента равно нулю, реализуется динамический эффект Яна–Теллера, величину которого определяет баланс между двумя последними слагаемыми в (6).

Вибронное смешивание двух близких по энергии  $E_1 \sim E_2$  невырожденных электронных состояний с  $E_1 > \Delta E = E_1 - E_2$ , разделенных щелью  $\Delta E$  [8,9], приводит к динамическому эффекту Яна–Теллера, следствия которого называют псевдоэффектом ЯТ. От эффекта Яна–Теллера псевдоэффект существенно отличается тем, что смешиваемые вибронным колебанием близкие к вырождению электронные состояния могут принадлежать к различным неприводимым представлениям задачи. Например, в системах с центром инверсии смешиваемые электронные состояния могут обладать противоположной четностью, что приводит к развитию дипольной неустойчивости [26]. Для исследования псевдоэффекта ЯТ важно выделить в спектре электронных состояний комплекса группу близких электронных термов. Для октаэдрических и тетрагональных комплексов такая задача была решена в работах [26,27], и Берсукером была сформулирована общая теорема [28].

*Для любой конфигурации ядер произвольной многоатомной системы существуют связывающие стационарные состояния распределения электронной плотности (в основном или возбужденном состоянии), для которых амплитуды смещений рассматриваемой конфигурации ядер не превышают амплитуду стационарных состояний.*

Это означает, что такая конфигурация не обязательно соответствует точке минимума адиабатического потенциала, а может соответствовать какой-либо точке его полости. В системах с достаточно большим числом ЯТ ионов последние не могут рассматриваться как независимые ионы, что приводит к кооперативным эффектам. Так, например, упорядочение локальных искажений дипольно-неустойчивых элементарных ячеек с псевдоэффектом ЯТ в системах с центром инверсии приводит к сегнетоэлектрическому фазовому переходу, который можно назвать кооперативным псевдоэффектом Яна–Теллера [26].

### 1.2. Низкотемпературная сверхпроводимость и эффект Яна–Теллера

Теория низкотемпературной сверхпроводимости Бардина–Купера–Шриффера, как отмечалось в

[29,30], учитывает электрон-фононное взаимодействие в адиабатическом приближении, но не рассматривает поправок к приближению Борна–Оппенгеймера, к которым даже в невырожденном случае приводит достаточно сильное электрон-фононное взаимодействие. Обычно эти поправки малы в меру отношения массы электрона к массе ядра, но с учетом вырожденных или близких к вырождению низколежащих электронных состояний с делокализованными волновыми функциями взаимодействие электронов с фононами можно рассматривать как динамический эффект Яна–Теллера с комбинированным электрон-ядерным гамильтонианом (6). Так, в [8,9] было показано, что вибронное смешивание двух близких по энергии  $E_1 \sim E_2$  невырожденных электронных состояний, разделенных щелью  $\Delta E = E_1 - E_2$ , приводит к динамическому эффекту Яна–Теллера, т.е. к псевдоэффекту ЯТ.

К первым работам, где рассматривались следствия псевдоэффекта, относятся работы Несбета [30], в которых для двух близких по энергии невырожденных электронных состояний были найдены поправки к приближению Борна–Оппенгеймера при достаточно сильном электрон-фононном взаимодействии. В этом случае «активная» группа электронов состоит из небольшого числа электронов с почти вырожденными орбиталями, и электронная волновая функция существенно зависит от координат ядра, так что адиабатическое приближение (4) с учетом второго слагаемого в (2) следует заменить комбинированной электрон-колебательной волновой функцией (5). Электронные волновые функции  $\psi_n(q, Q)$  зависят от нормальных координат  $Q_k$  ядер, и движение ядер вызывает переход электронов с орбиталей основного состояния на возбужденные орбитали, описываемые приближением Борна–Оппенгеймера

$$\psi_n(q, Q) = \Phi_0 + \sum_{Q_k, i, \alpha} \Phi_i^\alpha(i s_{\alpha i} Q_k), \quad (7)$$

$$s_{\alpha i} = i(F_i^\alpha)_k / (\varepsilon_\alpha - \varepsilon_i); \quad F_i^\alpha = \langle \alpha | \partial V / \partial Q_k | i \rangle,$$

где  $\Phi_0$  — многоэлектронная волновая функция Хартри–Фока основного состояния;  $\Phi_i^\alpha$  — детерминант Слэтера, полученный из  $\Phi_0$  при замене занятой в основном состоянии орбитали  $\phi_i$  на возбужденную  $\phi_\alpha$ ;  $\varepsilon_i, \varepsilon_\alpha$  — энергии этих состояний. Как отмечалось выше (разд. 1), в одноэлектронном приближении уравнения (1)–(4) дают полное описание адиабатического изменения многоэлектронной волновой функции, но они не могут описывать переходов из одного электронного состояния в другое, обусловленных движением ядер.

В [30] получено выражение для матричного элемента перехода электрона с занятой орбитали  $\phi_i$  на свободную  $\phi_\alpha$  с поглощением фонона с энергией  $\varepsilon_\alpha - \varepsilon_i = \hbar\omega_k$ . Процессы поглощения или испускания фонона происходят между невырожденными, но близкими к вырождению состояниями Борна–Оппенгеймера, такими, что вероятность перехода пропорциональна

$$\lim_{\delta_i \rightarrow 0} \frac{\delta_i}{(\varepsilon_\alpha - \varepsilon_i)^2 + \delta_i^2} = \pi \delta(\varepsilon_\alpha - \varepsilon_i), \quad (8)$$

что приводит к модификации стационарных состояний по разные стороны от поверхности Ферми. Здесь  $\delta_i \sim (s/v)\varepsilon_i$ , где  $s$  — скорость продольных акустических волн,  $v$  — скорость электронов на поверхности Ферми. С учетом (8) и конечности величины  $\delta_i$  поправка  $\varepsilon'(\sigma_i) = \mu(\sigma_i) - \varepsilon(\sigma_i)$  к энергии Хартри–Фока для одноэлектронного состояния имеет противоположные знаки по разные стороны от уровня Ферми и имеет порядок величины

$$\varepsilon'(\sigma_F^\pm) \approx \mp (s/v)\varepsilon_F, \quad s/v \cong \sqrt{\frac{mZ}{3M}}, \quad (9)$$

где  $m$  — масса электрона,  $M$  — масса иона,  $Z$  — заряд иона,  $\mu(\sigma_i)$  — функция электронного химического потенциала. Как видно из (9), всегда существует состояние, энергия которого не смещается, и если значение  $\varepsilon'(\sigma_F)$  достаточно велико,  $\mu(\sigma_i)$  может иметь максимум с внутренней стороны поверхности Ферми и минимум — с внешней. Существование такой последовательности максимума и минимума для электронного химического потенциала, как отмечал Фрелих [31], означает наличие качественного изменения в основном состоянии электронной системы и может быть признаком сверхпроводящего состояния.

Таким образом, движение ядер вызывает переход электронов с орбиталей основного состояния на свободные возбужденные орбитали. Как показано в [30], распределение модифицированных электронных состояний (7) качественно отличается от ферми-распределения для нормального металла. При этом ниже критической температуры возможно существование двух независимых стационарных состояний. Проводимость и теплоемкость состояний с более высокой энергией не отличаются от таковых для металла, в то время как токовые состояния с меньшей энергией возбуждений недиссипативны.

Работы Несбета [30] были опубликованы во время торжества теории БКШ и не привлекли заметного интереса. Однако сегодня, спустя сорок лет, можно сказать, что Несбетом было предсказано псевдощелевое состояние (динамический аналог зарядового упорядочения), наблюдаемое в допирован-

ных купратных антиферромагнетиках, у которых поверхность Ферми состоит из электронных и дырочных участков, почти совпадающих при трансляции на волновой вектор антиферромагнитной ячейки (законы дисперсии с нестингом [32]). Так, например, в недостаточно допированных купратных ВТСП при переходе в псевдощелевое состояние в плотности состояний вблизи уровня Ферми при  $\varepsilon < \varepsilon_F$  наблюдается максимум, а при  $\varepsilon \sim \varepsilon_F$  — минимум. Псевдощелевое состояние — это состояние с псевдощелью и двумя типами возбуждений (с легкими и тяжелыми носителями заряда [13]), которое предшествует переходу недостаточно допированного (НД) купратного ВТСП в сверхпроводящее состояние.

Следует отметить работу [33], содержащую критические замечания к [30], с которыми нельзя согласиться. Во-первых, в [33] электронный и ядерный гамильтонианы рассматриваются независимо, в то время как учет движения ядер в системах с близкими к вырождению низколежащими электронными состояниями и с сильным электрон-фононным взаимодействием приводит к переходу от независимых гамильтонианов ядер и «активных» электронов к комбинированному электрон-ядерному гамильтониану (6). Так же, как и в эффекте Яна–Теллера, баланс между двумя последними слагаемыми в (6) определяет величину динамического псевдоэффекта в системах с сильным электрон-фононным взаимодействием и с близкими к вырождению низколежащими электронными состояниями. Во-вторых, вывод о том, что взаимодействие электронной и фононной подсистем приводит к существенному фононному вкладу в энергетическую поправку к гамильтониану получен в работе [33] в рамках теории Фрелиха [31]. Однако известно, что в рамках теории Фрелиха невозможно корректное описание фононного спектра [34,35].

### 1.3. Высокотемпературные сверхпроводники и эффект Яна–Теллера (история)

В том, что ВТСП были открыты именно Беднорцем и Мюллером, нет ничего случайного. К 1983 г., когда началось их сотрудничество на почве общего интереса к исследованию сверхпроводимости в сложных оксидах, Мюллер имел двадцатилетний опыт успешной работы с ян-теллеровскими соединениями [36,37]. В это время уже были известны оксидные соединения с относительно высокими критическими температурами (около 13 К), такие как  $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$  и  $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ . Согласно теории БКШ, эти оксиды с промежуточной валентностью, имеющие низкую концентрацию носителей ( $n = 4 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$ ), должны обладать большой константой электрон-фононного взаимодействия. Дальнейшие попытки увеличения

$T_c$  в перовските  $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$  за счет увеличения плотности состояний  $n(\varepsilon_F)$  (при изменении соотношения  $\text{Pb}:\text{Bi}$ ) потерпели неудачу, так как в соединении происходил переход металл — диэлектрик.

Цель Беднорца и Мюллера состояла в поиске таких оксидов, в которых могли быть достигнуты большие критические температуры  $T_c$  при увеличении  $n(\varepsilon_F)$  и электрон-фононного взаимодействия. Надежды на увеличение электрон-фононного взаимодействия были связаны с поляронным вкладом, который был предсказан Чакраверти [38] (см. также обзор [39] и ссылки в нем). В этой работе предложена качественная фазовая диаграмма для поляронных вкладов в координатах константы взаимодействия  $\lambda = n(E_F)V$  и  $T$ . На диаграмме Чакраверти имеется три фазы: металлическая — для малых  $\lambda_m$ , диэлектрическая поляронная — для больших  $\lambda_d$ , а также область промежуточных значений  $\lambda$  в окрестности перехода металл — диэлектрик. В этой области промежуточных значений  $\lambda_m < \lambda < \lambda_d$  могли бы существовать высокотемпературные сверхпроводники.

Ведущая идея в создании общей концепции высокотемпературной сверхпроводимости была связана с моделью поляронов Яна–Теллера в виде, предложенном Хекком и др. для модели линейных цепочек для узкозонных интерметаллидов [40]. В модели линейной цепочки в случае малого ЯТ искажения с энергией  $E_{JT}$ , меньшей ширины зоны металла, наблюдается лишь малое возмущение состояний проводящих электронов. С увеличением  $E_{JT}$  растет тенденция к локализации, а при  $E_{JT}$ , равной по величине ширине зоны, предполагается образование поляронов. По мнению Беднорца и Мюллера эта модель могла бы хорошо соответствовать диаграммам Чакраверти. Основываясь на опыте изучения изолированных ЯТ ионов в диэлектрических перовскитах, Беднорц и Мюллер полагали, что модель ЯТ поляронов [40] могла бы быть применима и к оксидам, если бы они оказались проводниками. Оксиды, содержащие ионы переходных металлов с частично заполненной  $e_g$ -орбиталью, так же, как  $\text{Ni}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{4+}$  или  $\text{Cu}^{2+}$ , проявляли сильный ЯТ эффект и рассматривались как возможные кандидаты для новых сверхпроводников.

Основываясь на идее Чакраверти [38] о возможности поляронного механизма сверхпроводимости и на принципиальную возможность существования ЯТ поляронов в оксидах переходных металлов, Беднорц и Мюллер начали поиск высокотемпературной сверхпроводимости в конце лета 1983 г. с системы  $\text{La-Ni-O}$  [11]. Соединение  $\text{LaNiO}_3$  является металлическим проводником с энергией переноса  $e_g$ -ян-теллеровских электронов  $t$  большей, чем ЯТ

энергия стабилизации ( $t > E_{JT}$ ), и, следовательно, ЯТ искажение кислородного октаэдра, окружающего  $Ni^{3+}$ , сильно подавлено. Для уменьшения ширины металлической зоны ионов Ni до величины, сравнимой с энергией  $E_{JT}$  иона  $Ni^{3+}$ , трехвалентный Ni частично замещался на трехвалентный Al. При этом оказалось, что увеличение концентрации Al радикально меняет металлические характеристики чистого  $LaNiO_3$ , сначала увеличивая сопротивление и, в конце концов, при достаточно сильном замещении приводит к полупроводниковому поведению с переходом к локализации при низких температурах. Другим способом уменьшения ширины металлической зоны Ni было введение внутренних напряжений в решетку  $LaNiO_3$ , что осуществлялось заменой ионов La на ионы Y, радиус которых меньше. Поведение сопротивления изменялось так же, как и в предыдущем случае, но оба метода не привели к желаемому результату.

В 1985 г. экспериментальная ситуация в лаборатории Беднорца и Мюллера улучшилась и появилась новая идея об использовании меди в качестве переходного металла в оксидах, что привело к существенному продвижению в их исследованиях. В новой серии соединений частичное замещение ЯТ иона  $Ni^{3+}$  на не ян-теллеровский  $Cu^{3+}$  увеличило сопротивление, однако металлический характер твердого раствора сохранялся вплоть до 4 К, что являлось указанием на возможность сверхпроводимости. Для авторов открытия поворотной точкой стало их знакомство в конце 1985 г. со статьей французских ученых Мишеля и др. [12], которые изучали оксид Ba-La-Cu со структурой перовскита, обладавший металлической проводимостью в температурном интервале 100–300° С. Эта группа интересовалась каталитическими свойствами кислородно-дефицитных соединений при высоких температурах. Оказалось, что для оксида Ba-La-Cu, содержащего Cu в двух различных валентных состояниях,  $Cu^{3+}$  и ян-теллеровский  $Cu^{2+}$ , выполнялись все требования основной концепции поиска ВТСП. Сразу был выполнен синтез этого оксида из серии твердых растворов, в которых изменение соотношения Ba:Cu служило инструментом для непрерывного изменения промежуточной валентности меди.

В середине 1986 г. измерения сопротивления новых соединений показали, что в области высоких температур поведение температурных зависимостей для оксидов ничем не отличается от измеренных ранее зависимостей, однако при охлаждении впервые наблюдался характерный для металлов спад, сменявшийся подъемом, что указывало на локализационный переход. Сопротивление росло при приближении температуры к области 30 К, затем начинало

срываться и неожиданно падало до 50% при 11 К. Повторные измерения показывали отличную воспроизводимость результатов. Путем изменения состава соединения и термической методики приготовления образцов в течение двух недель начало падения сопротивления было сдвинуто до температуры 35 К, существенно превосходящей критическую температуру сверхпроводников  $Nb_3Ge$ .

Рентгеновский дифракционный анализ изучаемых образцов показал наличие в них по крайней мере двух различных фаз. Основная фаза могла быть отождествлена как обладающая перовскитной структурой типа  $K_2NiF_4$ , тогда как дифракционные линии второй фазы были похожи на кислорододефицитный перовскит с трехмерной сеткой связанных октаэдров. Как показывал электронный микроструктурный анализ, в обеих структурах La был частично заменен Ba. Однако вопрос о том, являются ли эти соединения веществами, где переменная валентность меди приводит к сверхпроводимости, оставался все еще открытым. Несмотря на невозможность проведения на тот момент магнитных измерений, осознавая большую важность полученного результата, Беднорц и Мюллер опубликовали работу «Возможная высокотемпературная сверхпроводимость в системе Ba-La-Cu-O» [1].

Систематическое измерение параметров решетки и электрических свойств образцов при изменении их состава показало, что Ba-содержащий  $La_2CuO_4$  является фазой, ответственной за сверхпроводящий переход. Наиболее высокие значения  $T_c$  были получены при концентрации Ba, соответствующей максимальному искажению орторомбической решетки (до перехода ее в тригональную решетку), в то время как с началом доминирования перовскитной фазы сверхпроводящий переход подавлялся, и образцы проявляли лишь металлические свойства.

В сентябре 1986 г., после установки необходимого экспериментального оборудования, были проведены магнитные измерения и продемонстрировано наличие эффекта Мейснера-Оксенфельда в новом классе веществ. В образцах, демонстрирующих падение сопротивления, наблюдался переход от парамагнетизма к диамагнетизму при низких температурах, что указывало на наличие токов сверхпроводящей природы. Рентгеноструктурный анализ в совокупности с измерением сопротивления и магнитной восприимчивости дали возможность рассматривать состояние соединения  $La_2CuO_4$  с добавлением Ba при  $T \leq 35$  К как сверхпроводящее состояние.



**2. Эффект Яна–Теллера в системах с двукратно вырожденными и почти вырожденными электронными состояниями**

*2.1. Статический, динамический и кооперативный эффекты Яна–Теллера*

Ян-теллеровский ион меди  $\text{Cu}^{2+}$  имеет одну дырку на  $d$ -оболочке ( $d^9$ -конфигурация). В медь-кислородном октаэдре  $\text{Cu}^{2+}\text{O}_6^{2-}$   $e_g$ -орбитали иона  $\text{Cu}^{2+}$  образуют  $\sigma$ -состояния, которые особенно чувствительны к положению ядер ионов кислорода и могут привести к сильному эффекту Яна–Теллера. В общем случае число нормальных координат  $Q_k$  ядер «молекулярного» октаэдра  $\text{Cu}^{2+}\text{O}_6^{2-}$  (с группой симметрии  $O_h$ ) равно 15 [5]. Интересуясь расщеплением электронных уровней, в комбинированном электрон-ядерном гамильтониане (6) следует учесть коллективные моды  $Q_2$  и  $Q_3$  (с симметрией  $\varepsilon_g(v)$  и  $\varepsilon_g(u)$ , рис. 1,а,б)

$$\begin{aligned} Q_2 &= (x_1 - x_4 - y_2 + y_5)/2, \\ Q_3 &= (2z_3 - 2z_6 - x_1 + x_4 - y_2 + y_5)/2\sqrt{3}. \end{aligned} \quad (10)$$

Для динамического эффекта в (6) следует учесть коллективные моды  $Q_4$  и  $Q_5$  (с симметрией  $\tau_{2g}(\xi)$  и  $\tau_{2g}(\eta)$ , рис. 2,а,б):

$$\begin{aligned} Q_4 &= (z_2 - z_5 + y_3 - y_6)/2, \\ Q_5 &= (x_3 - x_5 + z_1 - z_4)/2. \end{aligned} \quad (11)$$

В полярных координатах  $(\rho, \theta)$  моды  $Q_2 = \rho \sin \theta$ ,  $Q_3 = \rho \cos \theta$  и квазиупругий потенциал  $V(\rho, \theta)$  в первом приближении в координатах  $(V, Q_2, Q_3)$  представляет двузначную поверхность (рис. 3) и не зависит от угла  $\theta$ :

$$V(\rho, \theta) = \pm A\rho + \frac{1}{2}\mu\omega^2\rho^2. \quad (12)$$

Здесь  $A$  – величина, пропорциональная взаимодействию носителей заряда с решеткой, колебания которой происходят с эффективной массой  $\mu$  и частотой  $\omega$ . Величина  $A$  положительна для дырки  $e_g$ -орбитали иона  $\text{Cu}^{2+}$ . Поверхность  $V(\rho, \theta)$ , по которой

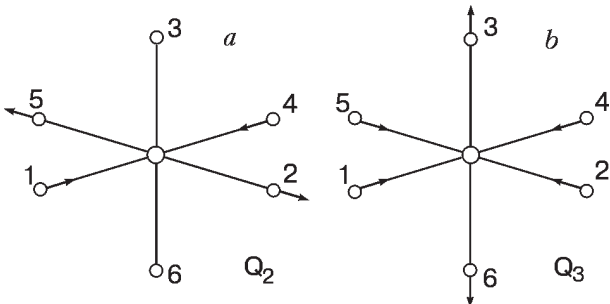


Рис. 1. Нормальные коллективные моды  $Q_2$  (а) и  $Q_3$  (б) «молекулярного» октаэдра  $\text{Cu}^{2+}\text{O}_6^{2-}$ .

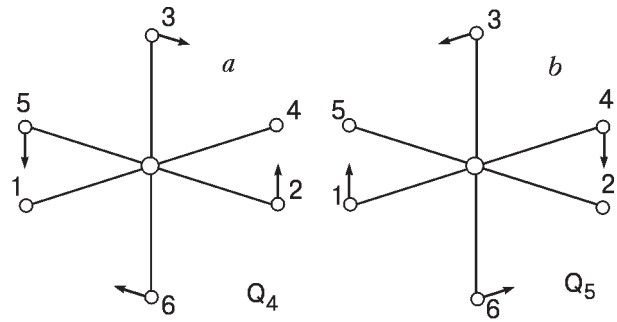


Рис. 2. Нормальные коллективные моды  $Q_4$  (а) и  $Q_5$  (б) «молекулярного» октаэдра  $\text{Cu}^{2+}\text{O}_6^{2-}$ .

движется ядро («мексиканская шляпа», рис. 3,а), является потенциальной поверхностью, образованной вращением параболы (12) вокруг оси  $\rho = 0$ . Минимум с энергией  $\delta E = -A^2/2\mu\omega^2$ , которую называют энергией стабилизации, находится в плоскости  $(Q_2, Q_3)$  на окружности радиусом  $\rho_0 = |A|/\mu\omega^2$ . Электронные волновые функции для состояний на нижней и верхней ветвях  $V(\rho, \theta)$  имеют вид

$$\begin{aligned} \psi_- &= \psi_u \sin \theta/2 + \psi_v \cos \theta/2, \\ \psi_+ &= \psi_u \cos \theta/2 - \psi_v \sin \theta/2. \end{aligned} \quad (13)$$

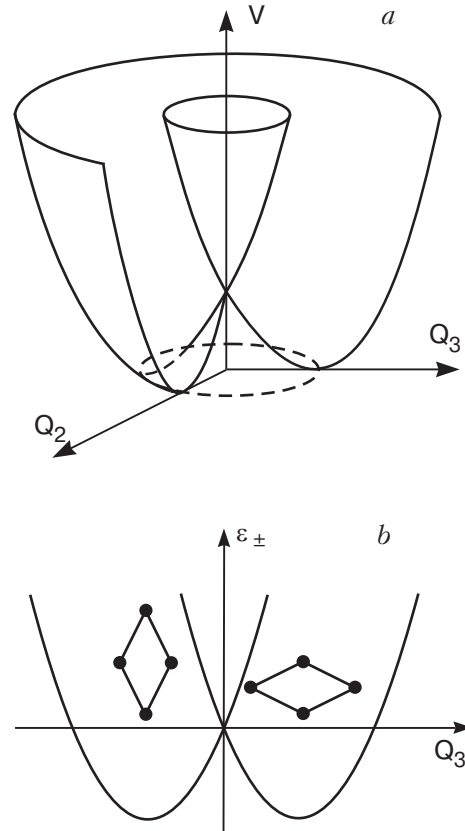


Рис. 3. Потенциальная поверхность  $V(\rho, \theta)$  с минимумом в плоскости  $(Q_2, Q_3)$  («мексиканская шляпа»), по которой движется ядро (а); сечение поверхности  $V(\rho, \theta)$  плоскостью  $(V, Q_3)$  и ЯТ искажения позиций ионов кислорода, соответствующие минимумам потенциала (б).

Зависимость волновой функции от  $\theta/2$  свидетельствует о двукратном вырождении  $\psi$ , а требование однозначности полной волновой функции приводит к двукратному вырождению ядерных волновых функций. На рис. 3,б показаны ЯТ искажения позиций четырех подвижных ионов кислорода вокруг иона  $\text{Cu}^{2+}$  в медь-кислородной плоскости, соответствующие минимумам потенциала  $V(\rho, \theta)$  в плоскости  $(V, Q_3)$ .

Уравнения (13) для электронной волновой функции остаются справедливыми и с учетом ангармонических слагаемых гамильтониана с кубической симметрией, но уже с трехкратно вырожденной симметрией с тремя потенциальными ямами вдоль направлений  $x, y, z$ . Если состояние системы заморожено в одной из трех потенциальных ям, это приводит к статическому эффекту Яна–Теллера, который впервые наблюдался при изучения анизотропии  $g$ -фактора для двухвалентных ионов меди в системах с октаэдрической симметрией при низких температурах [7]. С повышением температуры тепловые возбуждения приводят к переходам через потенциальный барьер, т.е. усредненная по времени симметрия окружения иона уже будет кубической. Этот эффект усреднения приводит к динамическому эффекту Яна–Теллера. Таким образом, повышение температуры приводит к переходу от статического эффекта ЯТ к динамическому.

Динамический эффект Яна–Теллера является проявлением отличия вибронных уровней энергии в системах с двукратно вырожденными электронными состояниями от колебательных уровней в системах с невырожденными состояниями. Вибронные уровни энергии с дважды вырожденными электронными состояниями (13), которые взаимодействуют с дважды вырожденными колебательными модами  $\varphi_{\pm} = f_{\pm} \exp(ij\theta)$  с  $j = (2n + 1)/2$ , удовлетворяют уравнению Шредингера

$$(T_{\varepsilon} + V)\Psi = E\Psi, \quad (14)$$

где  $\Psi = \psi_{+}\varphi_{+} + \psi_{-}\varphi_{-}$  — однозначная вибронная волновая функция, а  $V(\rho, \theta)$  определяется выражением (12). В общем случае оператор кинетической энергии

$$T_{\varepsilon} = -\frac{\hbar}{2\mu} \left[ \frac{\partial^2}{\partial \rho^2} + \frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} + \frac{1}{\rho^2} \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} \right]. \quad (15)$$

Соотношения (14) и (15) приводят к двум сложным уравнениям для определения функций  $f_{+}$  и  $f_{-}$ . Только в простом случае, когда вибронная волновая функция равна либо  $\psi_{+}\varphi_{+}$ , либо  $\psi_{-}\varphi_{-}$ , удается получить одномерное уравнение Шредингера, которое является хорошей аппроксимацией для колебательных мод  $\varphi_{+}$  или  $\varphi_{-}$  [41–43]. Такие оценки полезны для понимания проявлений динамического эффекта Яна–Теллера, но, к сожалению, не позво-

ляют провести количественную оценку уровней энергии для предсказания возможностей экспериментального наблюдения динамического эффекта ЯТ. К таким наблюдениям можно отнести изменение оптических полос поглощения (разд. 3).

Однако при низких температурах ЯТ комплекс может быть заморожен в одной из потенциальных ям. Например, пусть электронная волновая функция  $\psi_{-}$  (13) заморожена с  $\theta = 0$ , и  $\psi_{-} = \psi_v$ . Впервые спектр спинового резонанса для статического эффекта Яна–Теллера, ожидаемый при 0 К, был рассчитан Берсукером [44]. Но нулевые колебания приводят к тому, что  $\sin^2 \theta/2 > 0$ , и в среднем в  $\psi_{-}$  появляется неравная нулю часть  $\psi_u$ . Такое изменение волновой функции  $\psi_{-}$  наблюдалось в сверхтонкой структуре спинового резонанса [45]. Таким образом, тепловые возбуждения при повышении температуры приводят к переходу от статического эффекта Яна–Теллера к динамическому, который часто наблюдается при изучении спинового резонанса на примесях или дефектах и является наиболее убедительным свидетельством проявления эффекта ЯТ. Температура такого перехода регистрируется как температура перехода от наблюдаемого при низких температурах анизотропного спектра спинового резонанса к изотропному при повышении температуры.

В концентрированных системах отдельные ЯТ ионы не могут рассматриваться как независимые. Взаимодействие между ян-теллеровскими локальными искажениями делает последние кооперативными и приводит к фазовым переходам, которые называют кооперативным эффектом Яна–Теллера (КЭЯТ). В веществах с большой концентрацией ЯТ ионов локальные искажения превращаются в колебания, распространяющиеся по всему кристаллу и переносящие взаимодействия между ЯТ ионами. Так же, как и отдельный ион кристалл может находиться в вырожденном электронном состоянии, которое преобразуется как неприводимое представление  $\Gamma$  пространственной группы кристалла. ЯТ искажение всего кристалла, т.е. кооперативный эффект Яна–Теллера, происходит, если  $\Gamma^2$  содержит неприводимое представление такого искажения. Как было впервые показано Кристофелем [46], это условие в отсутствие возмущений (например, примесей или экситонов) сводит возможные искажения к оптическим модам с  $\kappa = 0$ . В [46] было отмечено, что правило отбора  $\kappa = 0$  справедливо, если энергия  $E_{JT}$  стабилизации ЯТ меньше ширины электронной зоны  $W$ , которая определяется величиной  $2t$ , причем матричный элемент перехода электрона  $t$  с узла на узел зависит от взаимодействия между ионами. Так, если электрон переходит в вырожденное состояние в зону с  $W < E_{JT}$ , он оказывается локализо-

ван каким-либо узлом и, двигаясь по кристаллу, несет искажение решетки с собой. В этом случае правила отбора определяются уже не пространственной группой симметрии, а точечной, и КЭЯТ может рассматриваться в квазимолекулярной модели, в которой коллективными координатами  $Q_k$  выбраны истинные нормальные координаты ядер «молекулярных» октаэдрических или тетрагональных комплексов, а электроны каждого комплекса разделены на группу «активных» и «пассивных». Примерами таких вырожденных состояний являются одноузельные ЯТ поляроны в одномерной цепочке ЯТ узлов с матричным элементом перехода [40] или  $V_k$ -центры в щелочных металлах [47].

Среди большого числа структурных переходов происходящие за счет КЭЯТ уникальны — для них точно известна микроскопическая природа перехода [48,49]. Так, например, была установлена микроскопическая природа сегнетоэлектрического фазового перехода в нецентро-симметричных кристаллах: она связана с КЭЯТ [46,50], при котором происходит вибронное смешивание только четных электронных состояний. В системах с центром инверсии смешиваемые вибронным колебанием близкие к вырождению электронные состояния могут обладать противоположной четностью, что сначала приводит к кооперативному псевдоэффекту Яна–Теллера и нарушению центральной симметрии системы и только затем к развитию дипольной неустойчивости и КЭЯТ [26].

## 2.2. Эффект Яна–Теллера в магнитных соединениях переходных металлов

Существует большой класс магнитных диэлектриков, в которых эффект Яна–Теллера играет существенную роль и определяет структурные и магнитные свойства [48,49]. При этом важное для магнетизма обменное взаимодействие влияет на свойства решетки, индуцируя структурные переходы. К таким веществам относятся и допированные купратные АФ, в которых одновременно существует и спиновое вырождение, и орбитальное. Среди соединений со структурой перовскитов наиболее интересны свойства  $KCuF_3$  и  $LaMnO_3$ , а также «двумерных перовскитов» ( $K_2CuF_4$ ) [51]. Интересно то, что для них характерны квазиодномерный или квазидвумерный характер магнитных свойств при сохранении почти кубической решетки, а также появление ферромагнитного упорядочения в антиферромагнетиках.

Известно, что основным механизмом обменного взаимодействия в соединениях переходных металлов является косвенный обмен Крамерса–Андерсона (сверхобмен или суперобмен), когда перекрыва-

ются не атомные волновые  $d$ -орбитали ионов, а их суперпозиции с волновыми функциями лигандов (ионов фтора или кислорода) [52]. Однако даже при учете орбитального вырождения обменный механизм контролирует снятие вырождения, и наиболее выгодным оказывается ферромагнитное упорядочение по спинам ионов и антиферромагнитное — по спинам орбитальных электронов. Так, например, оказалось, что для  $KCuF_3$  для правильного описания орбитального и магнитного упорядочения достаточно учесть только обменное взаимодействие. Если при этом известна орбитальная структура, то удастся получить эффективный спиновый гамильтониан. Такой анализ был проведен для двумерного перовскита  $K_2CuF_4$  [51], который показал, что полученная ранее для него структура [53] со сжатыми октаэдрами несовместима с наблюдаемым в  $K_2CuF_4$  ферромагнетизмом. В [51] был проведен теоретический анализ для чередующихся вдоль оси  $x$  и  $y$  вытянутых октаэдров, результаты которого позднее были подтверждены экспериментально. Это позволяет сказать, что во всех без исключения случаях ЯТ ион  $Cu^{2+}$  в октаэдрическом окружении вызывает деформацию растяжения, которая стабилизирует дырочную орбиталь  $d_{x^2-y^2}$ .

В реальных магнитных соединениях переходных металлов обменный, ян-теллеровский и квадрупольный механизмы действуют совместно. В допированных купратных антиферромагнетиках и обменный [54,55], и ян-теллеровский [40] механизмы в отдельности приводят к поляронам. Так, например, туннелирование заряда вдоль одномерной цепочки ЯТ узлов приводит к поларону Яна–Теллера (см. разд. 6). Как было показано Андерсоном [55], в двухзонной модели допированных купратных АФ виртуальные процессы перехода дырки (с вероятностью  $t_0$ ) с дважды вырожденной  $d$ -орбитали иона меди  $Cu^{2+}$  на  $p$ -орбиталь иона кислорода приводят к суперобмену  $J$  с антиферромагнитным взаимодействием между дырками соседних ионов меди

$$H_S = J \sum_{i,j} \mathbf{S}_i \mathbf{S}_j, \quad J = \frac{4t_0^4}{\epsilon_p^2} \left( \frac{1}{U} + \frac{1}{2\epsilon_p} \right), \quad (16)$$

где  $\mathbf{S}_i$  — оператор спина  $Cu^{2+}$  дырки,  $i, j$  — узлы с двумя ближайшими ионами меди,  $U$  — кулоновское отталкивание на узле  $Cu$ ,  $\epsilon_p$  — энергия дырки на  $p$ -орбитали кислорода. Энергия симметричного состояния  $\phi_{i\sigma}$  четырех дырок на ионах кислорода, окружающих ион  $Cu^{2+}$  (рис. 4), намного меньше, чем антисимметричного, и вместе с  $d$ -орбиталью меди образуется или синглетное спиновое состояние, или триплетное. Здесь  $\phi_{i\sigma}$  — набор функций Ванье для отдельной квазичастицы со спином  $\sigma$ .

Как показано в [54], энергия  $E_-$  синглетного состояния

$$\Psi_i^- = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_{i\uparrow}d_{i\downarrow} - \phi_{i\downarrow}d_{i\uparrow}) \quad (17)$$

намного меньше, чем триплетного, что позволяет пренебречь переходами из синглетного состояния в триплетное. Синглетное состояние (17) получило название полярона Жанга–Райса. Как видно из (17), его спин равен нулю, а подвижность полярона ограничена процессом  $\Psi_i^- d_{j\sigma} \rightarrow \Psi_j^- d_{i\sigma}$ , т.е. движение полярона Жанга–Райса с узла  $i$  на  $j$  возможно только при одновременном встречном перемещении дырки с узла  $j$  на узел  $i$ . Таким образом, в [54] получен эффективный однозонный гамильтониан для синглетных состояний Жанга–Райса, в котором и магнитные взаимодействия, и матричные элементы переходов можно считать отличными от нуля только для пары ближайших соседей.

### 2.3. Поляроны Яна–Теллера

В допированных купратных антиферромагнитных (АФМ) диэлектриках и металлах (спин иона  $\text{Cu}^{2+}$  равен  $1/2$ ) учет ЯТ характера иона  $\text{Cu}^{2+}$  приводит не только к суперобмену  $J$  с антиферромагнитным взаимодействием между дырками соседних ионов меди [54,55], но и к двукратному вырождению волновых функций ионов кислорода, т.е. к Ян-Теллеровскому искажению позиций ионов кислорода полярона Жанга–Райса, соответствующих минимумам потенциала  $V(\rho, \theta)$  (см. рис. 3,б). Понятие «полярон Яна–Теллера» было введено в 1983 г. в [40] для заряда, туннелирующего вдоль одномерной цепочки ЯТ узлов с матричным элементом перехода заряда между ближайшими узлами:

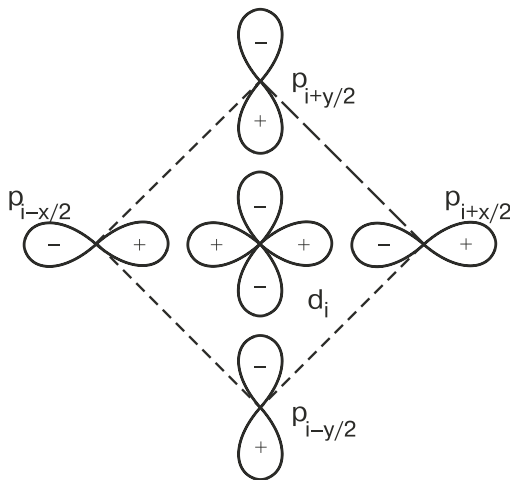


Рис. 4. Полярон Жанга–Райса:  $d_i$  — орбиталь иона меди в  $i$ -узле медь-кислородной плоскости;  $p$  — орбитали четырех ионов кислорода, ближайших к иону меди.

$$[i\hbar\partial/\partial t - \sum_m \{-\hbar^2/2M\partial^2/\partial x_m^2 + \frac{1}{2}M\omega_0^2 x_m^2\} + Ax_n]a_n + t(a_{n+1} + a_{n-1}) = 0, \quad (18)$$

где  $x$  — координата ядра,  $A$  — константа связи между зарядовыми и ядерными состояниями,  $\omega_0$  — частота колебаний соответствующей коллективной моды,  $a_{n+1} = a_n + \partial a_n/\partial n + (1/2)\partial^2 a_n/\partial n^2$ . Как известно, при одномерном или двумерном движении заряда даже малые искажения позиций ионов кислорода приводят к связанному состоянию заряда [56], т.е. полярону. Учитывая, что в допированных купратных АФ оба механизма, обменный и Ян-Теллеровский, действуют совместно и приводят к образованию связанного с одноузельным кластером  $\text{Cu}^{2+} + 4\text{O}^{2-}$  полярона, в дальнейшем такие связанные состояния носителя заряда будем называть ЯТ поляронами.

Размеры области решетки, с которой связан ЯТ полярон, определяют его радиус, зависящий от соотношения между матричным элементом перехода  $t$  и величиной энергии ЯТ стабилизации  $A^2/2M\omega_0^2 = E_{JT}$ . При  $2t \gg A^2/2M\omega_0^2$  можно говорить о «большом» полароне с радиусом  $R_p \approx a(4t/M\omega_0^2)$ , а при  $2t \ll A^2/2M\omega_0^2$  — о малом (одноузельном) ЯТ полароне с радиусом  $R_p \approx a$ , где  $a$  — постоянная решетки [13]. Ширина зоны  $W$  определяется величиной  $2t$ , и при  $W \ll E_{JT}$  происходит локализация заряда на малом полароне, а при  $W \gg E_{JT}$  — можно говорить о движении заряда, т.е. о делокализованном состоянии носителя заряда в области с размерами большого полярона,  $R_p \gg a$ . При выполнении условия  $E_{JT} \approx t$  начинается переход от локализованного (одноузельного) полярона к делокализованному. При  $E_{JT} = t$  радиус ЯТ полярона  $R_p \approx 2a$  и можно говорить о двухузельном (ДУ) ЯТ полароне с антиферромагнитным упорядочением спинов ионов  $\text{Cu}^{2+}$  (т.е. с АФМ кором), отличным от нуля спином и радиусом  $R_p \approx 2a$  (рис. 5). Условие  $E_{JT} = t$  выполняется крайне редко, но именно в манганитах и купратных АФ с ростом допирования оно выполняется [13] в области перехода Мотта диэлектрик — металл [57].

На примере допированного купратного АФ рассмотрим совместное действие обменного и Ян-Теллеровского механизмов, характерное для магнитных соединений переходных металлов и их оксидов. На рис. 6 приведена диаграмма состояний допированного купратного АФ в зависимости от температуры и концентрации допирования  $\delta$ . При малых концентрациях  $\delta_f < \delta < \delta_d$  в АФ спины ионов меди и свободных дырок упорядочиваются независимо: первые при  $T_N(\delta)$ , а спины дырок при  $T_f(\delta)$ . Здесь

$\delta_f$  — минимальная концентрация, с которой начинается упорядочение спинов дырок,  $\delta_d$  — концентрация, при которой происходит переход АФ в АФМ диэлектрик, т.е.  $T_N(\delta_d) = \min T_N(\delta)$ . С ростом концентрации  $\delta_d < \delta < \delta_M$  допированный АФ переходит в диэлектрическое состояние с зарядом, локализованным на одноузельном поляроне с радиусом  $R_p \approx a$ , и с упорядочением спинов дырок при  $T \leq T_f(\delta)$  ( $\delta_M$  — концентрация допирования, при которой происходит переход Мотта диэлектрик — металл). Носителем заряда при  $\delta_M < \delta < \delta_{opt}$  является двумерный делокализованный ДУ ЯТ полярон с АФМ кором и с размерами  $R_p \approx 2a$  ( $\delta_{opt}$  — концентрация оптимального допирования с максимальным значением температуры  $T_{c,max}$ ). Переход допированного купратного АФ в сверхпроводящее состояние с температурой перехода  $T_c(\delta)$  происходит в области концентраций  $\delta_{sc} < \delta < \delta_{opt}$ , где  $\delta_{sc} \geq \delta_M$ . Дальнейший рост концентрации допирования  $\delta_{opt} < \delta$  приводит к переходу носителя заряда в трехмерное делокализованное состояние — большой полярон с размерами  $R_p \gg a$ . Как видно из этой диаграммы, поиск Беднорцем и Мюллером ВТСП оказался успешным, потому что они выбрали идею о сильных электрон-фононных взаимодействиях, присущих соединениям с ЯТ ионами (образец LSCO) в области концентраций допирования  $\delta_M < \delta < \delta_{opt}$ , близкой к переходу Мотта диэлектрик — металл.

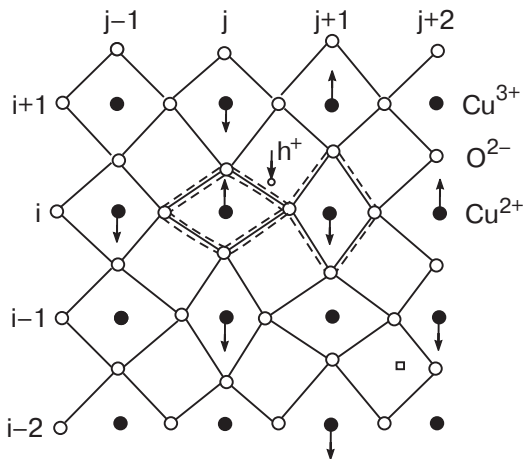


Рис. 5. Переход дырки  $h_i^+$  с молекулярной орбитали  $\phi_i$  одноузельного полярона Жанга–Райса (кластер  $m_{ij}$ , ограниченный внутренней штриховой линией) на орбиталь  $\phi_\alpha$  двухузельного ЯТ полярона (двухузельный кластер  $m_{ij} + m_{i,j+1}$ , ограниченный внешней штриховой линией).

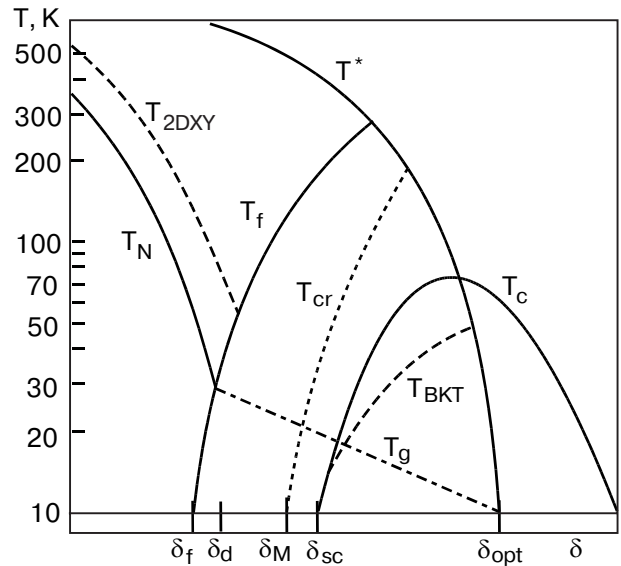


Рис. 6. Диаграмма состояний допированного купратного АФ в зависимости от температуры и концентрации допирования  $\delta$ :  $T_N$  — температура Нееля;  $T_f$  — температура упорядочения спинов дырок при  $\delta > \delta_f$ ;  $T_{cr}$  — температура перехода Мотта металл — диэлектрик при  $\delta = \delta_M$ ;  $\delta_d$  — концентрация, при которой АФ переходит в диэлектрическую фазу;  $T_c$  — температура перехода в сверхпроводящее состояние при  $\delta \geq \delta_{sc}$ ;  $\delta_{opt}$  — концентрация оптимального допирования;  $T_{2DXY}$  — температура 2DXY-магнитного упорядочения;  $T^*$  — температура перехода в псевдощелевое состояние;  $T_{BKT}$  — температура перехода Березинского–Костерлица–Тауллеса;  $T_g$  — температура перехода в состояние кластерного спинового стекла при  $T \leq T_g$ .

### 3. Спектроскопия недостаточно допированных купратных ВТСП

#### 3.1. Идентификация легких и тяжелых носителей заряда в нормальном состоянии недостаточно допированных купратных ВТСП

Оптическая спектроскопия купратных НД ВТСП оказалась очень информативным и широко используемым инструментом исследования их свойств по трем причинам. Первая связана с дырочным характером носителей заряда в них, что в поглощении привело к наблюдению оптического отклика на сверхпроводящий переход [58], не имеющего аналога в низкотемпературных сверхпроводниках. Известно, что оптическая спектроскопия является одним из наиболее информативных методов исследования магнитоупорядоченных кристаллов, в том числе и антиферромагнетиков [59] — это вторая причина. И, наконец, третья причина связана с тем, что теоретические исследования оптических свойств систем с поляронным характером носителей заряда были

начаты Гольштейном в 1959 г. [60] и к концу 60-х годов уже были получены ключевые результаты (см. ссылки в [61]). Поэтому не вызывает удивления, что уже к 1990 г. были изучены оптические спектры и для диэлектрических, и для металлических фаз допированных купратных АФ (см. обзор [62]) в частотном диапазоне от дальней инфракрасной вплоть до ультрафиолетовой областей.

Для диэлектрической фазы поглощение света в инфракрасной области частот  $\omega < 1,5\text{--}2$  эВ очень слабое. В нормальном состоянии купратных сверхпроводников оптическая проводимость  $\sigma(\omega)$  в области внутризонных переходов  $0 < \hbar\omega < 1$  эВ зависит от температуры и частоты и состоит из узкого друде-подобного пика с максимумом при  $\omega = 0$  и широкой почти не зависящей от частоты полосы в средней инфракрасной области  $0,2 < \hbar\omega < 1$  эВ (middle infrared (MID-IR)). Высота друде-пика растет с увеличением концентрации допирования и свидетельствует о существовании легких носителей заряда — дырок. При этом было установлено, что концентрация носителей заряда  $\sigma(\omega)$ , определяемая при интегрировании в области внутризонных переходов, растет быстрее, чем плотность носителей заряда за счет допирования образца. Качественное объяснение результатов этих первых оптических измерений было предложено в работе [63]: структура MID-IR полосы оптической проводимости  $\sigma(\omega)$  свидетельствует о фотоиндуцированном возбуждении малого локализованного полярона в делокализованное состояние с энергией возбуждения порядка энергии смещения Франка–Кондона. Позднее [64] было установлено, что на границе пика Друде в области частот  $\omega \sim 0,15$  эВ появляется поляронная компонента, чувствительная к температуре перехода в псевдощелевое состояние  $T^*$ , что свидетельствует о существовании делокализованного состояния полярона.

Одно из первых убедительных свидетельств существования связи между температурой сверхпроводящего перехода и MID-IR полосой в спектрах поглощения с  $\hbar\omega < 1$  эВ было получено для  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4+\delta}$  [65,66]. Оказалось, что зависимости силы осциллятора MID-IR полосы и температуры сверхпроводящего перехода  $T_c$  от концентрации Sr совпадают. На рис. 7 для  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4+\delta}$  и  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$  приведена зависимость силы осциллятора MID-IR полосы и  $T_c$  от концентрации Sr из работы [67] (нормированных на соответствующие максимальные величины). Сравнение результатов расчета [67] с измерениями оптической проводимости  $\sigma(\omega)$  [68] для  $\text{La}_{1,9}\text{Sr}_{0,1}\text{CuO}_{4+\delta}$  с  $T_c = 18$  К (большие точки) приведены на рис. 8: линия — результаты расчета авторов работы [67] в модели фото-

индуцированного возбуждения малого полярона [61], пунктирная линия — поляронный вклад, линия точек — вклад Друде в  $\sigma(\omega)$ . Как видно на рисунке, положение максимума  $\sigma(\omega)$  и зависимость в области частот  $\hbar\omega \leq 0,2$  эВ удовлетворительно согласуются с результатами измерений.

Следует отметить высокий уровень ранних исследований оптической проводимости НД купратных ВТСП [62,65–68], которые и спустя десять лет не потеряли своего значения. Так, Мюллер отмечает удивительное согласие результатов расчета перенормировки массы тяжелого носителя заряда (полярона) в [67] с результатами измерений температурной зависимости магнитной восприимчивости  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4+\delta}$  при замещении  $^{16}\text{O}$  на изотоп  $^{18}\text{O}$  [69]. При этом, как показал анализ измерений, носитель заряда становится тяжелее, так что отношение изменения его массы  $\Delta m_{ab}$  к затравочной массе  $\Delta m_{ab}/m_{ab} \approx 9\%$ . Аппроксимация отношения  $(m_{ab} + \Delta m_{ab})/m_{ab} \approx \exp(g^2)$  приводит к оценке  $g^2 \approx 2,8$ , которая согласуется с расчетами тяжелых носителей (поляронов) и частоты колебаний их фоновой «щубы» [67].

Несмотря на то, что в металлическом состоянии допированных соединений купратных оксидов дырки и поляроны уже в 90-х годах были идентифицированы в спектрах поглощения MID-IR полосы с  $\hbar\omega < 1$  эВ [62,67–70], полного согласия о характере носителей в купратных НД ВТСП долго не удавалось достигнуть. Убедительные свидетельства сосуществования двух типов носителей в большей части

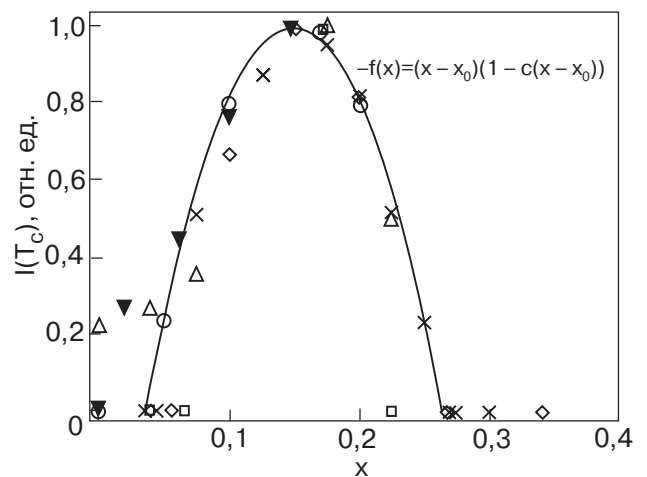


Рис. 7. Зависимости нормированной интенсивности поглощения в средней ИК области  $I$  и  $T_c$  от концентрации Sr  $x$  соединений  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_3$  и  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ , нормированные на соответствующие максимальные значения [67]. Для  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ :  $I$  поликристалла ( $\Delta$ ), монокристалла ( $\blacktriangledown$ );  $T_c$  для поликристалла ( $\square$ ,  $\times$ ), монокристалла ( $\diamond$ ). Для  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$   $I$  монокристалла ( $\circ$ ).

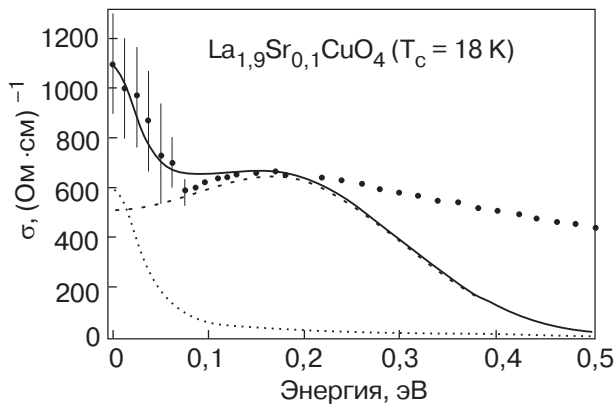


Рис. 8. Сравнение результатов расчета зависимости оптической проводимости  $\sigma(\omega)$  с результатами измерений [67,68].

фазовой диаграммы таких соединений были получены позднее в работах [67,69,71,72]. Связано это прежде всего с проблемой описания свойств систем, в которых сосуществуют делокализованные (дырки) и локализованные состояния (поляроны). Как сорок лет назад отмечал Гуденаф [73], описание свойств соединений переходных металлов неизбежно приводит к предположению о таком сосуществовании. Проблема описания их свойств состоит в отсутствии достаточно общего определения понятия «локализованное состояние», и в различных моделях используются свои конкретные модельные представления. Несмотря на многолетнюю историю этой проблемы, начатую в начале тридцатых годов Вильсоном [74], Шубиным и Вонсовским [75], а также Моттом [57,76], общепринятого описания локализованных состояний пока нет.\*

### 3.2. Спектроскопия ян-теллеровских искажений в медь-кислородной плоскости

Необычный характер сверхпроводящего перехода купратных НД ВТСП состоит в появлении псевдощели в спектре электронных возбуждений при температуре  $T^* > T_c$  [78–81], в то время как фазовая когерентность и глобальная сверхпроводимость устанавливаются при  $T_c$ . Нефермиевский характер состояний в ВТСП был предсказан более десяти лет назад в феноменологических моделях [82,83]. В модели [82] показано, что учет процессов переноса с малым, но неравным нулю суммарным импульсом приводит к появлению спиновой псевдощели (провалу плотности состояний при  $E_F$ ) и двух максимумов слева и справа от  $E_F$ . В модели маргинальной

ферми-жидкости [83] предсказано существование квантовых флуктуаций при  $\delta \sim \delta_c$ , где  $\delta_c$  — критическое значение концентрации допирования  $\delta_c \approx \delta_{opt}$ , при которой  $T_c \approx T_{c,max}$ . Несмотря на то, что предсказания [82,83] уже в 1990 г. нашли подтверждение в фотоэмиссионных экспериментах с угловым разрешением [78], природа псевдощелевого состояния до сих пор остается невыясненной: является ли оно лишь результатом кроссовера, контролирующего флуктуации параметра порядка, или новым состоянием, симметрия которого спонтанно нарушается при  $T^*$  [84–88].

Позднее нейтронные измерения [81,89,90] показали, что в НД купратных ВТСП при  $T \geq T_c$  наблюдается расщепление пика неупругого рассеяния нейтронов на спиновых флуктуациях. Эти измерения дают уникальную информацию: без каких-либо предположений или моделей они позволяют определить не только энергию и волновой вектор ЯТ искажений в  $\text{CuO}_2$  плоскости, но и размеры их в реальном пространстве ( $\sim 8 \times 20 \text{ \AA}$ ) [89,90]. Эти искажения наблюдаются вдоль осей  $[X,0,0]$  и  $[0,Y,0]$ . Недостатком измерений при  $T > T_c$  [81,90] является их небольшой температурный интервал, который всего на несколько градусов выше  $T_c$  в случае оптимального допирования.

Методы оптической спектроскопии свободны от этого недостатка. Так, изучение спектров поглощения в видимой области частот для металлической фазы пленок  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$  проведено в работах Еременко и др. [91–94]: при  $T < T^*$  установлено появление полосы поглощения  $A + J$  при  $\hbar\omega \approx 2,2 \text{ эВ}$ , которая была идентифицирована как электрон-двухмагнетонная [91,92]. Даже при отсутствии этой полосы при более высоких температурах при охлаждении ниже  $T^*$  она появляется в металлической фазе пленки. В АФ фазе полоса заметно усиливается при охлаждении ниже температуры Нееля, а в сверхпроводящем состоянии полоса  $A + J$  становится температурно независимой. В [93,94] исследована структура полосы  $A + J$  в области температур от 170 до 20 К, в которую попадает и температура перехода в псевдощелевое состояние  $130 \text{ К} > T^* > 120 \text{ К}$ , и  $T_c = 88 \text{ К}$  для образца  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+0,85}$ . Результаты измерений показали, что при прохождении  $T^*$  электрон-двухмагнетонная полоса  $A + J$  возникает в виде дублетной полосы с максимумами при  $E_1 = 2,145 \text{ эВ}$  и  $E_2 = 2,28 \text{ эВ}$ . При этом дисперсия каждого из дублетов совпадает с дисперсией полосы для низкотемпературной АФ фазы. Эти наблюдения свидетельствуют о со-

\* См. дополнение редактора перевода С.В. Вонсовского к книге Н.Ф. Мотта [57], а также работу Е.К. Кудинова [77].

вместимости ближнего АФМ порядка со сверхпроводящим состоянием и позволяют высказать предположение о том, что носитель заряда в псевдощелевом состоянии является одновременно и носителем антиферромагнитных свойств медь-кислородной плоскости.

Данные неупругого рассеяния нейтронов [89,90], результаты электронного спинового резонанса [95], а также измерения функции распределения пар и тонкой структуры поглощения рентгеновских лучей (EXAFS) [96,97] свидетельствуют о существовании во временном интервале  $10^{-12} - 10^{-15}$  с динамических нелокальных нестабильностей, близких к ян-теллеровским. Именно такой интервал существен для образования пар и страйповых структур в псевдощелевом состоянии. Основываясь на результатах [96,97], авторы работы [98] предложили трехкомпонентную модель псевдощелевого состояния при  $T^* \geq T$  (см. также [99] и разд. 4.1.), в которой помимо дырок и ЯТ поляронов третьей компонентой являются двухузельные ян-теллеровские пары с неравным нулю волновым вектором. Энергия их спаривания  $\sim E_{JT}$  согласуется с величиной псевдощели  $kT^* \sim \Delta_p = E_{JT}$  [100].

*3.3. Наблюдение циркулярного дихроизма в псевдощелевом состоянии с сохранением трансляционной инвариантности*

Одна из немногих теоретических моделей механизма высокотемпературной сверхпроводимости, в рамках которой предложен экспериментальный тест для выяснения природы псевдощелевого состояния и концентрационной зависимости температуры перехода в псевдощелевое состояние  $T^*(\delta)$ , принадлежит Варме [83,85,101]. В [85,101] обсуждалась гипотеза о необычном характере основных состояний ВТСП при  $T \geq T_c$ : при  $T^*(\delta) \geq T \geq T_c(\delta)$  — псевдощелевое состояние с концентрацией допирования  $\delta_d \leq \delta \leq \delta_{opt}$ ; состояния маргинальной ферми-жидкости при допировании, близком к оптимальному; при  $T > T_F(\delta)$  — нормальное состояние обычной ферми-жидкости с концентрацией допирования  $\delta \geq \delta_{opt}$ . В [85,101] предполагается, что сверхпроводящее состояние передопированного купратного ВТСП отличается необычным характером флуктуаций: это масштабно-инвариантные квантовые флуктуации, обусловленные существованием квантовой критической точки при  $\delta \sim \delta_{opt}$ . В [101] было высказано предположение, что при  $\delta \sim \delta_{opt}$  каждый квадрат  $\text{CuO}_4$  медь-кислородной плоскости состоит из четырех замкнутых локальных токов, два из которых направлены по часовой стрелке, а два оставшихся — против часовой стрелки (рис. 9). В такой системе замкнутых локальных токов существует не-

который параметр — фаза, различающая направление движения заряда в каждом локальном кольце. По мнению авторов работы [102], такая структура локальных токов при  $T \geq T_c$  неизбежно должна привести к нарушению симметрии обращения времени, при котором в подсистеме локальных токов происходит спонтанное упорядочение без изменения трансляционной симметрии.

Предложенный Вармой эксперимент [101,102] заключался в проведении измерений интенсивности фотоэмиссионного спектра (ARPES) с правой и левой циркулярной поляризацией света и в анализе относительной разности полученных спектров отражения (т.е. циркулярного дихроизма), что было недавно реализовано [103]. Измерения проводились на тонких (1000–2000 Å) пленках  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8-\delta}$ . Методом рентгеновской спектроскопии предварительно в температурном интервале измерений 100–300 К было проверено отсутствие изменений трансляционной симметрии. Для однозначности результата был также исключен магнитный циркулярный дихроизм, обусловленный геометрией эксперимента [104]. С этой целью измерения осуществляли в специальной геометрии, когда три вектора  $\mathbf{q}$ ,  $\mathbf{n}$ ,  $\mathbf{p}$  лежат в отражающей плоскости  $m$  образца, перпендикулярной к его поверхности. Здесь  $\mathbf{q}$  — вектор поляризации падающего света,  $\mathbf{n}$  — нормаль к поверхности образца и  $\mathbf{p}$  — волновой вектор конечного состояния. В этом случае было установлено, что в состояниях без нарушения симметрии обращения времени (в передопированных образцах) дихроизм не наблюдается [103].

Для недостаточно допированного образца с  $T_c = 85$  К и  $T^* \approx 200$  К в этой же геометрии отличный от нуля циркулярный дихроизм наблюдается в области псевдощелевого состояния при  $T < T^*(\delta)$  и, как видно на рис. 10, сохраняется в сверхпроводя-

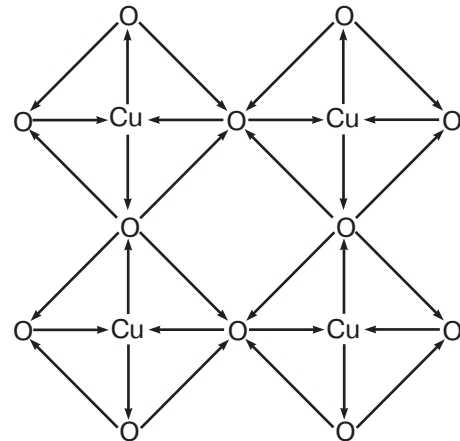


Рис. 9. Модель системы замкнутых локальных токов в медь-кислородной плоскости недостаточно допированного купратного ВТСП, предложенная в работе [101].



щем состоянии. Это очень неожиданный и важный результат — он однозначно определяет область нарушения симметрии обращения времени:  $\delta \leq \delta_{\text{opt}}$  и  $T^*(\delta) \geq T \geq 0$ . Однако следует отметить, что причина появления циркулярного дихроизма в этой работе не установлена достаточно убедительно. Во-первых, не исключена возможность фотоиндуцированного дихроизма, присущего допированным магнетикам (см., например, [17] и ссылки там). Во-вторых, наблюдаемый дихроизм может быть обусловлен неоднородностью медь-кислородных плоскостей, присущей недостаточно допированным ВТСП при  $T < T^*(\delta)$  (см. разд. 4.1., а также [105,106] и ссылки там). Как отмечено в [102]: «Эти эксперименты, если они верны, вместе со свидетельством существования квантовой критической точки и свойств маргинальной ферми-жидкости вблизи оптимального допирования, позволяют предположить, что сущность адекватной микроскопической теории в купратах возможно найдена».

#### 4. Кооперативный псевдоэффект Яна–Теллера в недостаточно допированных купратных ВТСП

##### 4.1. Делокализованные и локализованные состояния ян-теллеровских носителей заряда

О значении этой проблемы для купратных НД ВТСП свидетельствует проведение в 2000 г. симпозиума по делокализованным и локализованным состояниям в ВТСП. Открывая этот симпозиум, Мюллер отметил работу Горькова [107], в которой была показана принципиальная возможность образования многоузельных комплексов локализованных состояний носителей заряда, т.е. страйпов. К существованию локализованных состояний носителей заряда неизбежно приводит квазидвумерный характер движения носителей заряда в НД купратных ВТСП

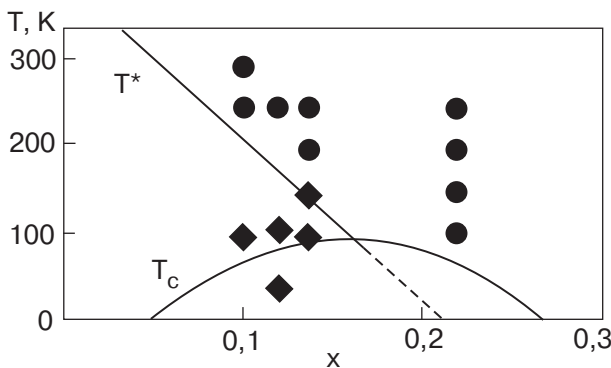


Рис. 10. Результаты измерений интенсивности фотоэмиссионного спектра на тонких пленках  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8-x}$  [103]; обнаружен циркулярный дихроизм (●), не обнаружен циркулярный дихроизм (◆).

[56]. Для допированных АФМ диэлектриков и купратных НД ВТСП при  $k_B T > t_c^2(T)/t_{ab}$  некогерентный перенос заряда вдоль оси  $c$  происходит за счет тепловых флуктуаций ( $t_c$  и  $t_{ab}$  — вероятности туннелирования заряда вдоль оси  $c$  и в плоскости  $\text{CuO}$ ). С понижением температуры тепловые флуктуации ограничивают туннелирование заряда вдоль оси  $c$ , и плотность носителей заряда в плоскости увеличивается. Это приводит к незранированному кулоновскому дальнему действию, характерному для двумерного допированного диэлектрика Мотта, в результате которого движение заряда вдоль оси  $c$  контролируется кооперативным движением зарядов в плоскости [108,109]. При этом вероятность туннелирования  $t_c$  существенно зависит от температуры. При понижении температуры тепловых флуктуаций уже недостаточно для переноса заряда вдоль оси  $c$ , так что существует температура  $\tilde{T}$ , при которой

$$k_B \tilde{T} = t_c^2(\tilde{T})/t_{ab} \quad (19)$$

происходит динамическая редукция размерности движения заряда от трехмерного движения к двумерному. Двумерный характер движения заряда при  $T \leq \tilde{T}$  приводит к существенному изменению характера состояний дырочных квазичастиц, взаимодействующих с ЯТ фононными модами, а также к появлению квазилокальных и локальных состояний дырок независимо от потенциала взаимодействия [56].

Следует отметить, что для сверхпроводимости металлов с узкой зоной важность одновременного учета двух компонент носителей заряда: быстрой (зонных делокализованных дырок) и медленной (локализованных носителей заряда) компонент, впервые рассматривалась в 1985 г. в [110]. Для НД купратных ВТСП одной из первых работ, в которых обсуждалось сосуществование двух различных временных масштабов, была работа [18]. В модели Горькова–Сокола [107] к локализованным состояниям приводит эффект Яна–Теллера

$$H = \sum_{p,\sigma} \varepsilon(\mathbf{p}) a_{p,\sigma}^+ a_{p,\sigma} + \varepsilon_l \sum_i a_{il}^+ a_{il} + H_{GS},$$

$$H_{GS} = g \sum_{i,l} Q_{il} a_{il}^+ a_{il} + \sum_i \frac{M\omega_0^2}{2} \left( \sum_i Q_{il}^2 \right) + \sum_{i,j} W_{i,j} n_{fi} n_{fj}. \quad (20)$$

Здесь в  $H$  первое слагаемое — энергия делокализованных дырок, второе — энергия локализованных носителей заряда, т.е. поляронов Яна–Теллера, и  $H_{GS}$  — их гамильтониан. В  $H_{GS}$  первое слагаемое — энергия взаимодействия ЯТ поляронов с ЯТ мо-

дой  $Q_{il}$ , второе — энергия колебаний этой моды ( $M, \omega_0$  — эффективная масса и частота ЯТ моды) и последнее — энергия взаимодействия между узлами  $i, j$  с числами заполнения  $n_{fi}, n_{fj}$ . Из (20) видно, что в случае притяжения  $W_{ij} < 0$  ЯТ поляроны будут иметь тенденцию к образованию кластеров новой фазы с локализованными носителями заряда. При этом плотность носителей в кластере и в металле разные, так что размеры кластеров определяются условием электронейтральности.

В гамильтониане  $H$  не учтены процессы  $p$ - $d$  гибридизации  $p$ -состояний ионов кислорода, окружающих ион  $\text{Cu}^{2+}$ , и предложенная модель [107] приводит к фазовому переходу первого рода с критической температурой  $T_{\text{crit}}$ , определяемой для фазового перехода решением Онзагера. Температура  $T_{\text{crit}}$  разделяет однородную «газовую» фазу при  $T > T_{\text{crit}}$  и неоднородный газ с каплями жидкости в нем при  $T < T_{\text{crit}}$ . Учет процессов  $p$ - $d$  гибридизации приводит к суперобмену Андерсона, конечной энергии локального состояния, уменьшению критической температуры и устранению фазового перехода первого рода. Учет совместного действия суперобмена Андерсона и ян-теллеровского механизма приводит к образованию одноузельного ЯТ полярона, т.е. дырки, локализованной на одноузельном кластере  $\text{Cu}^{2+}\text{O}_4^{2-}$  медь-кислородной плоскости (см. разд. 2.2. и 2.3.).

Работа Горькова [107] не случайно названа «*Inherent inhomogeneity in two component model for cuprates*». В оксиде меди  $\text{CuO}$  с моноклинной структурой, содержащем 0,7%  $\text{Cu}^{3+}$ , в электронном микроскопе при температурах выше температуры Нееля наблюдалась страйповая структура, образованная ромбами с размером стороны  $\sim 5$  нм с ионами  $\text{Cu}^{3+}$  в узлах ромбов [111]. Учитывая сильную анизотропию сопротивления ( $\sim 10^2$ ), образец можно считать слоистым. Как было показано в работе [112], в допированном слоистом АФ заряженная примесь приводит к образованию почти сферического ферромагнитного кластера с локализованной дыркой, т.е. трехспинового полярона [95] (см. ниже). Можно предположить, что неоднородность псевдощелевого состояния НД купратных ВТСП является свойством, присутствующим слоистым оксидам переходных металлов со смешанной валентностью, и связана она с необычным характером их нормального состояния. Слоистый характер этих соединений при понижении температуры приводит к неоднократной редукции размерности нормального и сверхпроводящего состояний (см. разд. 4.2), а смешанная валентность ионов переходного металла — к многокомпонентности делокализованных и локализованных состояний носителей заряда. Так же, как и в работе [107], в настоящем обзоре под двухкомпонентной моделью в

дальнейшем подразумевается сосуществование делокализованных и локализованных состояний носителей заряда независимо от числа компонент каждого из них. Неоднократная редукция размерности движения заряда в нормальном и сверхпроводящем состояниях, как будет показано ниже, приводит к неоднократному изменению числа компонент делокализованных и локализованных состояний носителей заряда.

Для НД купратных ВТСП в двухкомпонентной модели носителей заряда (делокализованная дырка и локализованный одноузельный ЯТ полярон) в [113] рассмотрены почти вырожденные состояния двух молекулярных орбиталей: занятой  $\phi_i$  орбитали дырки на одноузельном кластере  $\text{Cu}^{2+}\text{O}_4^{2-}$  и незанятой молекулярной орбитали  $\phi_\alpha$  двухузельного кластера  $\text{Cu}^{2+}\text{O}_4^{2-} + \text{Cu}^{2+}\text{O}_4^{2-}$  с общим ионом кислорода. Такие близкие к вырождению состояния могут появиться только вблизи энергии Ферми (см. [30] и разд. 1.2.). Соответствующие двухузельным кластерам ЯТ динамические искажения решетки с временными масштабами  $10^{-13}$ – $10^{-15}$  с наблюдались в различных экспериментах [89,90,114,115].

В работе [113] показано, что вибронное смешивание двух близких к вырождению состояний приводит к динамическому эффекту Яна–Теллера, одним из следствий которого является кооперативный псевдоэффект Яна–Теллера — переход в псевдощелевое состояние (см. разделы 1.2. и 1.3.). Близкие к вырождению электронные состояния  $\psi_n(q, Q)$  зависят от нормальных координат  $Q_k$  колебаний ядер кислорода, движение которых вызывает переход дырок с орбиталей основного состояния  $\phi_i$  на возбужденные орбитали  $\phi_\alpha$  ДУ кластера  $\text{Cu}^{2+}\text{O}_4^{2-} + \text{Cu}^{2+}\text{O}_4^{2-}$ , описываемые приближением Борна–Оппенгеймера (7). Как было показано в [30], вероятность такого перехода при поглощении фонона с энергией  $\varepsilon_\alpha - \varepsilon_i = \hbar\omega_k$ , где  $\varepsilon_i, \varepsilon_\alpha$  — энергии соответствующих состояний, определяется выражением (8) и приводит к модифицированным электронным состояниям с распределением, отличающимся от ферми-распределения нормального металла. Предположим, что после перехода дырки с  $\phi_i$  орбитали на одноузельном  $m_{ij}$  кластере  $\text{Cu}^{2+} + \text{O}_4^{2-}$  возбужденная орбиталь  $\phi_\alpha$  двухузельного кластера  $m_{ij} + m_{i,j+1}$  (рис. 5) оказывается занятой. Здесь индекс  $i$  — номер строки, а  $j$  — номер вертикального ряда ионов меди. Состояние с энергией  $\varepsilon_d$  можно рассматривать как квазилокальное состояние дырки [56], т.е. как делокализованный ДУ ЯТ полярон с антипараллельными спинами двух соседних ионов меди, который некоторое время проводит на одном ДУ кластере и затем переходит на другой ближайший к нему ДУ кластер с общим ионом кислорода. Эффектив-

ная масса ДУ ЯТ полярона меньше массы одноузельного ЯТ полярона, уровни энергии их образуют непрерывный спектр вблизи  $E_F$  и имеют малую мнимую часть, пропорциональную числу таких состояний. При  $T \leq \tilde{T}$  двумерное движение заряда в медь-кислородной плоскости приводит к тому, что при поглощении фонона с энергией  $\varepsilon_\alpha - \varepsilon_i = \hbar\omega_k$  ДУ ЯТ полярон возникает при любой отличной от нуля вероятности перехода с занятой орбитали  $\phi_i$  на возбужденную орбиталь  $\phi_\alpha$  [56].

Как видно на рис. 5, ДУ ЯТ полярон с кластера  $m_{ij} + m_{i,j+1}$  может перейти на другой ближайший к нему двухузельный кластер с общим ионом кислорода с двумя ЯТ ионами  $\text{Cu}^{2+}$  с антипараллельными спинами и образовать двухузельный кластер, например,  $m_{i,j+1} + m_{i+1,j+1}$ ,  $m_{i,j} + m_{i,j-1}$ ,  $m_{i,j} + m_{i-1,j}$  и др. Но ДУ ЯТ полярон с кластера  $m_{ij} + m_{i,j+1}$  не может перейти на ДУ кластер  $m_{i+1,j} + m_{i+1,j-1}$ , поскольку в нем из двух ионов меди только один  $\text{Cu}^{2+}$ , а также не может перейти на ДУ кластер  $m_{i+1,j} + m_{i,j+1}$ , поскольку у последнего нет иона кислорода между двумя ионами  $\text{Cu}^{2+}$ .

Предложенная в [113] модель позволяет качественно объяснить образование страйпов из трехспиновых поляронов. Рассмотрим ион  $\text{Cu}^{3+}$  одноузельного кластера  $\text{Cu}^{3+}\text{O}_4^{2-}$  (узел  $m_{i-1,j+1}$ ) как заряженную примесь, окруженную четырьмя ионами  $\text{Cu}^{2+}$  (рис. 5), которая в слоистом АФ приводит к образованию почти сферического ферромагнитного кластера с локализованной на нем дыркой [112]. При этом ЯТ колебания ионов кислорода, окружающих ион  $\text{Cu}^{3+}$ , и  $p$ - $d$  гибридизация орбиталей ионов кислорода и меди инициируют переход  $\text{Cu}^{3+} \rightarrow \text{Cu}_\downarrow^{2+} + h_\uparrow^+$  с суммарным спином равным нулю, что приводит к образованию локального трехспинового полярона на двухузельном кластере  $\text{Cu}_\downarrow^{2+}\text{O}_4^{2-} + \text{Cu}_\downarrow^{2+}\text{O}_4^{2-}$  с общим ионом кислорода (локализованного состояния дырки  $h_\uparrow^+$  на ДУ кластере  $m_{i-1,j+1} + m_{i,j+1}$  с параллельными спинами двух ионов меди). Область локализации дырки  $h_\uparrow^+$  определяется числом ближайших к кластеру  $\text{Cu}_\downarrow^{2+}\text{O}_4^{2-} + \text{Cu}_\downarrow^{2+}\text{O}_4^{2-}$  ионов  $\text{Cu}_\downarrow^{2+}$ . Этот трехспиновый полярон может быть локализован на кластере, содержащем пять ферромагнитно-упорядоченных ионов  $\text{Cu}_\downarrow^{2+}$  (рис. 5). Цепочки таких трехспиновых поляронов образуют в плоскостях  $\text{CuO}$  узкие  $D$ -страйпы с ферромагнитным упорядочением в них спинов ионов меди и искаженной тетрагональной структурой, которые чередуются с  $U$ -страйпами с почти неискаженными октаэдрическими комплексами  $\text{Cu}^{2+}\text{O}_6^{2-}$  (рис. 11) [95,96,114,116]. Узкие  $D$ -страйпы называют металлическими, поскольку по ним могут перемещаться дырки, а по широким  $U$ -страйпам с АФМ упорядочением спинов ионов двухвалентной меди — ДУ ЯТ поляроны.

В разделе 1.2. было показано, что учет вибронного смешивания двух близких к вырождению состояний приводит к псевдоэффекту Яна–Теллера, при этом поправка к энергии Хартри–Фока для одноэлектронного состояния (9) имеет противоположные знаки по разные стороны от  $E_F$  и приводит к размытию ферми-ступеньки. При этом модифицированные электронные состояния качественно отличаются от основного состояния нормального металла [30,31,113]. Проведенный выше анализ позволяет предположить, что при  $T \leq \tilde{T}$  сильные локальные корреляции, характерные для двумерного допированного диэлектрика Мотта–Хаббарда, приводят к кооперативному псевдоэффекту Яна–Теллера при  $T^* \leq \tilde{T}$ , следствием которого является переход в псевдощелевое состояние при  $T \leq T^*$  с существенно неоднородным состоянием медь-кислородной плоскости. Действительно, в недавней работе [117] показано, что переход в псевдощелевое состояние является проявлением конечности фазового пространства, в котором важен учет сильных локальных корреляций Мотта–Хаббарда на соседних узлах. При этом в двухкомпонентной модели носителей заряда изменяется как число ян-теллеровских локализованных состояний (одноузельный ЯТ полярон и трехспиновый ЯТ полярон), так и число делокализованных состояний (дырка и двухузельный ЯТ полярон).

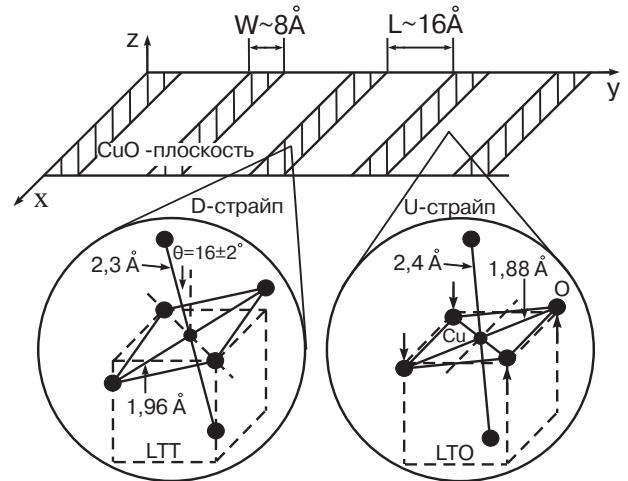


Рис. 11. Страйповая структура медь-кислородной плоскости  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_3$  (из работы [96]). Узкие  $D$ -страйпы образованы трехспиновыми поляронами с ферромагнитным упорядочением спинов ионов меди в них и с тетрагональными искажениями структуры. Широкие  $U$ -страйпы состоят из почти неискаженных октаэдров  $\text{Cu}_2\text{O}_6$ .

4.2. Неоднократная динамическая редукция размерности псевдощелевого и сверхпроводящего состояний купратных НД ВТСП

В допированных АФ для законов дисперсии дырок и электронов характерен нестинг, при котором поверхность Ферми состоит из электронных и дырочных участков, почти совпадающих в некоторых направлениях при трансляции на волновой вектор АФМ ячейки  $\mathbf{Q}$  ( $\mathbf{Q} = \mathbf{K}/2$ , где  $\mathbf{K}$  — вектор обратной решетки кристалла) [32]. Учет существования электронов (легких носителей заряда из области нестинга шириной  $Q$ ) особенно важен для псевдощелевого состояния НД купратных ВТСП, когда почти все дырки становятся ДУ ЯТ поляронами, т.е. тяжелыми носителями заряда. С увеличением концентрации допирования, когда на один и тот же ион переходного металла приходится больше одного носителя заряда, допированный диэлектрик (например,  $\text{WO}_{3-x}$  [118]) переходит в металлическое состояние с тяжелыми носителями заряда, ДУ ЯТ поляронами, и с легкими носителями заряда (дырками и электронами из области нестинга). При этом возникает принципиальная возможность образования пар ДУ ЯТ полярон–легкий носитель заряда как в допированном АФМ диэлектрике при  $\delta_d < \delta < \delta_M$ , так и в металлическом состоянии при  $\delta_M < \delta < \delta_{\text{opt}}$  (рис. 6). Здесь  $\delta_{sc}$  — минимальная концентрация допирования, при которой наблюдается переход в сверхпроводящее состояние,  $\delta_{\text{opt}}$  — концентрация оптимального допирования ВТСП.

Для НД купратных ВТСП сосуществование при  $T^* > T > T_c$  тяжелых и легких носителей заряда стимулировало интерес к изучению возможности их спаривания, но механизм подавления одноузельного кулоновского отталкивания был неясен [119]. Впервые Кудинов [120] показал принципиальную возможность подавления одноузельного кулоновского отталкивания поляронным сдвигом энергии  $E_p$  при образовании пары ЯТ полярон–дырка. Модель Кудинова легко обобщается для модели ДУ ЯТ поляронов, взаимодействующих с легкими носителями заряда, если после модифицированного преобразования Ланга–Фирсова [61] в гамильтониане сохранить все перенормированные взаимодействия между носителями заряда [106]. Введем операторы рождения легких и тяжелых носителей заряда медь–кислородной плоскости на кислородных узлах  $m$  со спином  $\sigma$ :  $a_{m\sigma}^+$  — для дырки,  $b_{m\sigma}^+ = \exp(ix_0 p_m) a_{m\sigma}^+$  — для ДУ ЯТ полярона и  $d_{m\sigma}^+$  — для электрона из области нестинга. В дополнение к работе [106] предположим, что число дырок больше числа ДУ ЯТ поляронов, так что  $n_{m\sigma} = a_{m\sigma}^+ a_{m\sigma} = b_{m\sigma}^+ b_{m\sigma} + \Delta n_{m\sigma}$ ,  $\tilde{n}_{m\sigma} = d_{m\sigma}^+ d_{m\sigma}$ .

Обобщение модели Кудинова [120] для ДУ ЯТ поляронов со спином равным  $1/2$  в низшем приближении по взаимодействиям  $J$  между дырками и  $J_1 < J$  между дырками и электронами из области нестинга приводит к гамильтониану [106]

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_H + V + V_1,$$

$$\mathcal{H}_H = \sum_{m,g,\sigma} [2(-E_p + A_{ph})(n_{m\uparrow} \Delta n_{m\downarrow} + n_{m\downarrow} \Delta n_{m\uparrow}) + 2A_{pe} n_{m\uparrow} (\tilde{n}_{m\uparrow} + \tilde{n}_{m\downarrow})], \quad (21a)$$

$$V = J \sum_{m,g,\sigma} (\Lambda a_{m\sigma}^+ a_{m+g,\sigma} + \Lambda^{1/2} a_{m\sigma}^+ b_{m+g,\sigma}),$$

$$V_1 = J_1 \sum_{m,g,\sigma} \Lambda^{1/2} b_{m\sigma}^+ d_{m+g,\sigma}. \quad (21b)$$

Здесь  $\mathcal{H}_H$  — гамильтониан с притяжением хаббардовского типа,  $E_p$  — поляронный сдвиг энергии, пропорциональный энергии ЯТ стабилизации. В (21b) учтена перенормировка  $\Lambda = \exp(-E_p/h\omega_0)$  каноническим преобразованием взаимодействия  $J$  между дырками и перенормировка  $\Lambda^{1/2}$  взаимодействий между легкими и тяжелыми носителями заряда ( $\omega_0$  — частота ЯТ колебаний ионов кислорода). Из (21a) видна принципиальная возможность образования пары ДУ ЯТ полярон–легкий носитель заряда на комплексе ДУ ЯТ полярона.

В двумерном сверхпроводнике нет дальнего порядка, и в  $\mathbf{k}$ -пространстве отсутствует фазовая когерентность, поэтому в модели БКШ волновые функции основных состояний  $\Psi_{ph}(\chi)$  пар ДУ ЯТ полярон–дырка (бозон с зарядом  $2e$  и равным нулю волновым вектором) и волновые функции  $\Psi_{pe}(\chi, Q)$  локальных пар ДУ ЯТ полярон–электрон из области нестинга (с волновым вектором пары равным  $Q$ ) зависят от вещественной функции  $\chi(k) \neq \text{const}$  [106]

$$\Psi_{ph}(\chi) = \prod_k (u_k + e^{i\chi(k)} v_k a_{k\uparrow}^+ b_{-k\downarrow}^+) |0\rangle \quad (22)$$

$$\Psi_{pe}(\chi, Q) = \prod_k [u'_k + e^{i\chi(k)} v'_k d_{k+Q/2,\uparrow}^+ \times (b_{-k+Q/2,\downarrow}^+ + b_{-k+Q/2,\uparrow}^+)] |0\rangle, \quad (23)$$

где вариационные параметры  $v_k, u_k$  и  $v'_k, u'_k$ , являются периодическими и аналитическими функциями волнового вектора  $\mathbf{k}$ . После перехода в (21)–(23) к произведению по узлам решетки  $m$

$$\Psi_{ph}(\chi) = c_1 \prod_m \exp \hat{R}_1(m) |0\rangle, \quad (24)$$

$$\Psi_{pe}(\chi, Q) = c_2 \prod_m \exp \hat{R}_2(m) |0\rangle, \quad (25)$$

где  $c_1, c_2$  — постоянные. Операторы  $\exp \hat{R}_1(\mathbf{m})$  и  $\exp \hat{R}_2(\mathbf{m})$ , действуя на вакуум  $|0\rangle$ , порождают различные ДУ кластеры, бозонный и два магнитных, с центральным ионом кислорода в узле  $m$ . С магнитными кластерами, к которым приводят пары ДУ ЯТ полярон–электрон, связано локальное упорядочение спинов носителей заряда и спинов меди в плоскости CuO при  $T \leq T_f(\delta)$  (рис. 6). Заряд пары ДУ ЯТ полярон–электрон равен нулю, а суммарный спин равен или нулю для антипараллельных спинов полярона и электрона, или единице, если спины полярона и электрона параллельны. Магнитный кластер со спином равным единице можно назвать вихреподобным возбуждением, а магнитный ДУ кластер с равным нулю спином — ДУ АФМ кластером. Бозонные кластеры, которые появляются при  $T = T_{cr}(\delta)$ , можно назвать «сверхтекучими» ДУ ЯТ поляронами — пара дырок свободно перемещается от такого полярона на любой ДУ АФМ кластер, что при понижении температуры  $T < T_{cr}(\delta)$  приводит к нульмерным (0D) сверхпроводящим флуктуациям при  $\delta_{sc} < \delta < \delta_{opt}$ .

То обстоятельство, что ДУ ЯТ полярон является одновременно и «тяжелым» носителем заряда, и носителем АФМ свойств CuO плоскости, свидетельствует о совместимости параметра порядка спаривания с магнетизмом, т.е. о  $d$ -волновой симметрии. Образование локальных пар ДУ ЯТ полярон–дырка происходит только в случае компенсации кулоновского отталкивания поляронным сдвигом  $|E_p| > A_{ph}$  при температурах  $T_{cr}(\delta) \sim |-E_p + A_{ph}|$ . При  $A_{pe} < 0$  температура  $T_f(\delta)$  образования пар ЯТ полярон–электрон зависит только от концентрации допирования  $\delta$ .  $T_f(\delta)$  можно назвать температурой локального упорядочения спинов носителей заряда и спинов меди в CuO плоскости допированного АФ. В АФМ состоянии при малых концентрациях дырок  $\delta \leq \delta_f$  процессы упорядочения спинов дырок и меди происходят независимо — спины дырок упорядочиваются при температуре  $T_f(\delta)$ , спины меди — при  $T_N(\delta)$  (см. рис. 6). С ростом концентрации локальное упорядочение спинов при  $T \leq T_g(\delta)$  приводит к переходу в состояние трехмерного кластерного спинового стекла [121]. При  $\delta_d < \delta < \delta_M$  в псевдощелевом состоянии допированного АФМ диэлектрика локальное упорядочение спинов носителей заряда и меди происходит при  $T < T_f(\delta) \leq T^*(\delta)$  в результате образования пар ДУ ЯТ полярон–электрон и ДУ ЯТ полярон–дырка, что приводит к уменьшению числа носителей заряда и образованию локальных пар.

В металлическом состоянии НД купратного ВТСП при  $\delta_{opt} \geq \delta \geq \delta_M$ , а также при понижении температуры  $T \leq T_{cr}(\delta)$  образуются также бозонные кластеры с зарядом  $2e$ . При дальнейшем понижении температуры характерная корреляционная длина  $L$  бозонных кластеров (т.е. 0D сверхпроводящих флуктуаций) увеличивается, так что при температуре  $T < T_{2D} < T_{cr}$  они начинают перекрываться, и происходит размерный кроссовер от 0D к двумерным (2D) сверхпроводящим флуктуациям. Это приводит к температурной зависимости длины когерентности в CuO плоскости  $\xi_{ab}(T) = \xi_{ab}(T_{BKT})(T/T_{BKT} - 1)^{-1/2}$ , характерной для 2D сверхпроводимости Березинского–Костерлица–Тауллеса (БКТ) с температурой перехода  $T_{BKT}$ , и отличной от нуля вероятности туннелирования заряда вдоль оси  $c$

$$t_c(T) = \frac{\xi_c^2(T_{BKT})}{\xi_{ab}^2(T_{BKT})} \left( \frac{T}{T_{BKT}} - 1 \right),$$

где  $\xi_c$  — длина когерентности вдоль оси  $c$  [109]. При дальнейшем понижении температуры  $T \leq T_{3D}$  происходит переход к трехмерным (3D) флуктуациям, и сверхпроводящий переход происходит как двумерный с ограниченной областью 3D сверхпроводящих флуктуаций с температурой перехода, которая определяется неравенством Каца  $T_c/E_F \geq t_c(T_c)$  [109,122]:

$$T_c \geq T_{BKT} \frac{\xi_c^2 E_F}{\xi_{ab}^2 E_F - \xi_{ab}^2 T_{BKT}}, \quad (26)$$

где  $E_F$  — энергия Ферми. Как показал анализ результатов измерений сопротивления вдоль оси  $c$  [99] в монокристалле Bi-2212 с  $T_c = 80$  К, область 0D + 2D сверхпроводящих флуктуаций ( $T_{cr} - T_{3D}$ )  $\approx 120$  К и область 3D флуктуаций ( $T_{3D} - T_c$ )  $\approx 10$  К. Оценка температуры  $T_{BKT} \sim 0,7T_c \sim 56$  К согласуется с универсальной оценкой области трехмерности сверхпроводящего состояния [123]. При этом переход к 2D сверхпроводящему состоянию при  $T \leq T_{BKT}$  происходит при понижении температуры, когда  $\xi_c(T)$  становится меньше расстояния между CuO плоскостями.

Как показано выше, динамическая редукция размерности НД купратных ВТСП с  $\delta_{sc} < \delta < \delta_{opt}$  проявляется в изменениях их свойств и происходит в псевдощелевом состоянии при понижении температуры до значений  $T^*, T_{cr}, T_{2D}$  и  $T_{3D}$ , а также наблюдается в сверхпроводящем состоянии при  $T_{BKT}$  и  $T_g$  (рис. 6). Редукция размерности приводит к сложной магнитной фазовой диаграмме допированных купратных ВТСП как функции концентрации  $\delta$  и температуры. В допированных АФМ диэлектриках с  $\delta_f < \delta < \delta_{sc}$  редукция размерности происходит при

температурах  $T^*$  и  $T_g$ , а линия  $T_f(\delta)$  разделяет область существования неупорядоченного состояния спинов меди и дырок и область с их локальным упорядочением (магнитными кластерами), которая ограничена четырьмя зависимостями:  $T_f(\delta)$ ,  $T^*(\delta)$ ,  $T_g(\delta)$  и  $T_{3D}(\delta)$ . При  $T_{cr}(\delta) > T > T_{3D}(\delta)$  вихреподобные (ВП) возбуждения сосуществуют с «бозонными» кластерами при квазидвумерном характере сверхпроводящих флуктуаций, а также в области квазидвумерного сверхпроводящего состояния  $T_{BKT} \geq T \geq T_g$ .

В псевдощелевом состоянии купратного АФМ диэлектрика при  $T \leq T^*$  парные корреляции с  $d$ -волновой симметрией параметра порядка «встроены» в  $\text{CuO}$  плоскость и являются следствием сильных локальных корреляций, характерных для двумерного допированного диэлектрика Мотта–Хаббарда [77,108,124]. Первые свидетельства сильных локальных корреляций и существования для АФМ щели дисперсии, подобной  $d$ -волновой модуляции, были получены в фотоэмиссионных исследованиях диэлектрика  $\text{Ca}_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2$  [125]. В отсутствие магнитного поля суммарные спины отдельных вихреподобных возбуждений направлены хаотически. При воздействии поля спины упорядочиваются, и ВП возбуждения проявляются в эффекте Нернста [128,127], а после выключения магнитного поля они могут привести к слабой остаточной намагниченности образца в псевдощелевом состоянии [128,129].

Таким образом, при  $\delta_{sc} < \delta < \delta_{opt}$  плоскости  $\text{CuO}$  НД купратного ВТСП находятся в существенно неоднородном состоянии с различной локальной плотностью носителей заряда в бозонных и магнитных кластерах как при квазидвумерном характере сверхпроводящих флуктуаций  $T_{cr}(\delta) > T > T_{3D}(\delta)$ , так и в области квазидвумерного сверхпроводящего состояния  $T_{BKT} \geq T \geq T_g$ . Прямое свидетельство локального спаривания в НД купратных ВТСП с размерами кластеров  $\sim 14 \text{ \AA}$  было получено недавно при измерениях сканирующим туннельным микроскопом (STM) локальной плотности состояний и энергии сверхпроводящей щели в сверхпроводнике  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$  [130].

## 5. Заключение

Резюмируя проведенное выше обсуждение теоретических и экспериментальных результатов, следует отметить, что авторы обзора пытались установить связь между квазидвумерным характером свойств НД купратных ВТСП с  $\delta \leq \delta_{opt}$  в нормальном и сверхпроводящем состояниях и ян-теллеровской природой двухвалентных ионов меди. В настоящее время этот вопрос приобрел особую актуальность в связи с высокотемпературной сверхпроводимостью

интеркалированных пленок фуллерита  $\text{C}_{66}$  с максимальной  $T_c = 146 \text{ K}$ . В механизмах сверхпроводимости таких пленок в работах Локтева и др. [131,132] установлена ключевая роль сильных взаимодействий вырожденных электронных состояний с ян-теллеровскими внутримолекулярными колебаниями. В купратных ВТСП сочетание этих двух особенностей приводит к существованию на диаграмме состояний линии  $T^*(\delta)$ , разделяющей их и передопированные соединения с  $\delta \geq \delta_{opt}$ . В передопированных купратных ВТСП именно трехмерный характер взаимодействий модифицирует роль двухвалентных ЯТ ионов меди и, соответственно, свойства нормального и сверхпроводящего состояний. Связано это с различным проявлением ЯТ характера двухвалентных ионов меди в квазидвумерных и трехмерных системах.

Как показано в обзоре, в НД купратных ВТСП с ЯТ искажениями решетки квазидвумерность приводит к появлению двумерных локальных и квазилокальных состояний носителей заряда. Это проявляется в неоднократной динамической редукции размерности купратных НД ВТСП при понижении температуры. На фазовой диаграмме состояний (рис. 6) видно, что с понижением температуры динамическая редукция размерности в нормальном состоянии происходит при температурах  $T^*$ ,  $T_{cr}$ ,  $T_{2D}$ ,  $T_{3D}$ , и в сверхпроводящем — при  $T_{BKT}$ ,  $T_g$ . При этом в большей части диаграммы при  $\delta_d \leq \delta \leq \delta_{opt}$  как в нормальном, так и в сверхпроводящем состояниях купратный НД ВТСП находится в квазидвумерном состоянии. Это означает, что сверхпроводящее состояние купратных НД ВТСП отличается от БКШ состояния, и по своим свойствам ближе к состоянию двумерного сверхпроводника Березинского–Костерлица–Таулесса без дальнего порядка. Различие прежде всего состоит в механизме сверхпроводимости. Несмотря на то, что сильное ЯТ электрон-фононное взаимодействие в НД купратных ВТСП играет ключевую роль и ведет к образованию двухузельных ЯТ поляронов, но к сверхпроводящим флуктуациям приводит притяжение между дырками и такими поляронами. Такое притяжение обусловлено компенсацией кулоновского отталкивания поляронным сдвигом энергии и вызывает образование «сверхтекучего» двухузельного ЯТ полярона с антиферромагнитным кором.

По мнению авторов имеются следующие характерные признаки БКТ природы сверхпроводимости купратных НД ВТСП.

1. Существование двумерных вихреподобных возбуждений в нормальном ( $T^*(\delta) > T > T_{3D}(\delta)$ ) и сверхпроводящем ( $T_g \leq T \leq T_{BKT}$ ) состояниях. Можно предположить, что наблюдаемый для купратных

НД ВТСП циркулярный дихроизм обусловлен именно существованием двумерных вихреподобных возмущений, и, если это так, он должен наблюдаться и в низкотемпературных сверхпроводниках с БКТ характером сверхпроводящего перехода.

2. Двумерный характер сверхпроводящего перехода с ограниченной областью трехмерных сверхпроводящих флуктуаций  $T_{3D} > T > T_c$  и состояний  $T_c > T > T_{BKT}$ .

3. При понижении температуры  $T \leq T_g(\delta)$  переход в состояние трехмерного кластерного спинового стекла. Можно предположить, что в АФМ диэлектрической фазе  $\delta_f < \delta < \delta_d$  такое стекло состоит из разных трехмерных кластеров — антиферромагнитных и ферромагнитных и образуется в результате трехмерного аналога динамического фазового расщепления. С ростом допирования  $\delta_{sc} < \delta < \delta_{opt}$  при понижении температуры при  $T = T_g(\delta)$  происходит переход от двумерной БКТ сверхпроводимости к трехмерному сверхпроводящему кластерному спиновому стеклу, где сверхпроводимость имеет перкаляционный характер. При оптимальном допировании, как видно на рис. 6,  $T^*(\delta_{opt}) \approx 0$  и  $T_g(\delta_{opt}) \approx 0$ .

При  $\delta \geq \delta_{opt}$  именно трехмерный характер взаимодействий приводит к существенному отличию нормального и сверхпроводящего состояний передопрированных и недостаточно допрированных купратных ВТСП. Недавние измерения [133] показали, что сверхпроводящему состоянию передопрированных ВТСП с  $\delta \geq \delta_{opt}$  предшествует когерентное металлическое состояние. Это позволяет предположить, что в передопрированном купратном ВТСП, несмотря на сосуществование трехмерных локализованных ЯТ и делокализованных состояний носителей заряда, сверхпроводящее состояние по своим свойствам ближе к БКШ модели с дальним порядком. Как показано в работе Кудинова [77], в модели БКШ установление дальнего порядка приводит к исчезновению фермиевской особенности, и волновая функция БКШ имеет структуру состояний моттовского диэлектрика с операторами Ванье  $a_{\mathbf{m}-\mathbf{g},\sigma}^+$ , вес которых экспоненциально убывает по мере удаления от центрального узла  $\mathbf{m}$ . Несмотря на то, что при этом состояние по-прежнему является суперпозицией состояний с четным числом носителей заряда, из-за экспоненциального убывания операторов  $a_{\mathbf{m}-\mathbf{g},\sigma}^+$  электронная плотность остается локализованной в окрестности узла  $\mathbf{m}$ , т.е. сверхпроводящее состояние в этом смысле является локализованным. Это означает, что в модели БКШ установление дальнего порядка связано с локализацией электронного состояния  $a_{\mathbf{m}-\mathbf{g},\sigma}^+$  системы и приводит к несохранению полного числа частиц. В таком сверхпро-

воднике среднеквадратичные квантовые флуктуации полного числа  $N$  носителей заряда в основном состоянии отличны от нуля, и в модели БКШ равны  $\langle \Delta N \rangle_0 = 4 \sum_{\mathbf{k}} u_{\mathbf{k}}^2 v_{\mathbf{k}}^2$ . Наличие в основном состоянии

сверхпроводника неравных нулю квантовых флуктуаций числа носителей заряда, по мнению Кудинова [77], эквивалентно реализации модели БКШ с ODLRO.

С этой точки зрения при оптимальном допировании купратного ВТСП с  $\delta = \delta_{opt}$  состояния при  $T = 0$  являются следствием существования квантовой критической точки, начиная с которой при  $\delta \geq \delta_{opt}$  сверхпроводящее состояние является следствием установления состояния ODLRO в модели БКШ с несохраняющемся полным числом носителей заряда и с отличными от нуля квантовыми флуктуациями числа носителей заряда в основном состоянии. В настоящее время вопрос о природе возмущений, обмен которыми приводит к образованию куперовских пар в БКШ модели оптимально допрированных и передопрированных купратных ВТСП, остается открытым. Только недавно был предложен эксперимент, направленный на решение этого вопроса [134]. Как известно, фононный механизм спаривания в низкотемпературных сверхпроводниках был идентифицирован по восстановлению спектральной функции фононов (функции Элиашберга), при измерениях комплексной туннельной проводимости. В работе [134] для определения спектральной функции спаривания в купратном ВТСП с  $\delta \geq \delta_{opt}$  предложена модификация метода фотоэмиссионной спектроскопии. Предлагаемый самосогласованный метод не использует модельной формы спектральной функции спаривания. Метод основан на предположениях о том, что в таких ВТСП не нарушается теорема Мигдала, энергия спаривания невелика, и переменные спектральной функции спаривания (волновой вектор и энергия) разделяются. Авторы работы [134] надеются, что осуществление предлагаемого эксперимента обещает дать ответ на один из центральных вопросов проблемы высокотемпературной сверхпроводимости.

1. J.G. Bednorz and K.A. Muller, *Z. Phys.* **B64**, 189 (1986).
2. E. Teller, *The Jahn-Teller Effect in Molecules and Crystals*, R. Englman (ed.), Wiley-Interscience (1972).
3. H.A. Jahn and E. Teller, *Proc. R. Soc.* **A161**, 220 (1937).
4. W. Low, *Paramagnetic Resonance in Solids, ser. Solid State Physics*, Supl. 2, Academic Press, New York and London (1960).
5. J.H. Van Vleck, *J. Chem. Phys.* **7**, 72 (1939).

6. A. Abragam and M.H.L. Pryce, *Proc. Phys. Soc. London* **A63**, 409 (1950).
7. A. Bleaney and K.D. Bowers, *Proc. Phys. Soc. London* **A65**, 667 (1952).
8. U. Opik, and M.H.L. Pryce, *Proc. R. Soc.* **A238**, 425 (1957).
9. H.C. Longuet-Higgins, U. Opik, M.H.L. Pryce, and R.A. Sack, *Proc. R. Soc.* **A244**, 1 (1958).
10. R.K. Nesbet, *Phys. Rev.* **126**, 2014 (1962); *Phys. Rev.* **128**, 139 (1963).
11. И.Г. Беднорц, К.А. Мюллер, *УФН* **156**, 323 (1988).
12. C. Michel, L. Er-Rakho, and B. Raveau, *Matter. Res. Bull.* **20**, 667 (1985).
13. K.A. Muller, *J. Supercon.* **12**, 3 (1999).
14. A. Lanzara et al., *Proc. Second Int. Conf. on Stripes and High-T<sub>c</sub>-Superconductors*, June 2–6, Rome (1998).
15. M. Medarde, P. Lacorre, K. Konder, F. Fauth, and A. Furrer, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 2397 (1998).
16. В.М. Локтев, Ю.Г. Погорелов, *ФНТ* **23**, 231 (2000).
17. V.V. Eremenko, S.L. Gnatchenko, I.S. Kachur, V.G. Piryatinskaya, A.M. Ratner, M.B. Kosmina, B.P. Nazarenko, and V.M. Puzikov, *J. Phys.: Condens. Matter* **15**, 4025 (2003).
18. L.P. Gorkov and A.V. Sokol, *Pis'ma Zh. Eksp. Teor. Fiz.* **46**, 333 (1987) [*JETP Letters* **46**, 420 (1987)].
19. M. Weger and Englman, *Physica* **A168**, 324 (1999).
20. D. Mihailovic and V.V. Kabanov, *Phys. Rev.* **B63**, 054505 (2001).
21. R. Renner, *Z. Phys.* **92**, 172 (1934).
22. W.L. Clinton and B. Rice, *J. Chem. Phys.* **30**, 542 (1959).
23. J. Kanamori, *J. Appl. Phys. (Suppl.)* **31**, 14S (1960).
24. M.D. Sturge, *Solid State Phys.* **20**, 91 (1967).
25. H.C. Longuet-Higgins, *Adv. Spectry* **2**, 429 (1961).
26. I.B. Bersuker, *Phys. Lett.* **20**, 5891 (1966).
27. И.Б. Берсукер, Б.Г. Вехтер, Г.С. Данильчук, Л.С. Кременчугский, А.А. Музалевский, М.А. Рафалович, *ФТТ* **11**, 2452 (1969).
28. И.Б. Берсукер, В.З. Полингер, *Вибронные взаимодействия в молекулах и кристаллах*, Наука, Москва (1983).
29. J.M. Ziman, *Proc. Cambridge Philos. Soc.* **51**, 707 (1955).
30. R.K. Nesbet, *Phys. Rev.* **126**, 2014 (1962); *Phys. Rev.* **128**, 139 (1963).
31. H. Frolich, *Phys. Rev.* **79**, 845 (1950).
32. V.N. Krivoruchko, К.Ю. Medvedeva, and Yu.E. Kuzovlev, *J. Supercon.* **12**, 155 (1999).
33. R. Englman, *Phys. Rev.* **129**, 551 (1963).
34. Е.Г. Бровман, Ю.М. Каган, *ЖЭТФ* **52**, 557 (1967); *УФН* **112**, 369 (1974).
35. Б.Т. Гейликман, *УФН* **115**, 403 (1975).
36. U.T. Hochi, K.A. Muller, and P. Wyslign, *Phys. Lett.* **15**, 1 (1965).
37. O.F. Schirmer, K.A. Muller, and J. Schneider, *Phys. Kondens. Mater.* **3**, 323 (1965).
38. В.К. Chakraverty, *J. Phys. Lett.* **40**, L99 (1979); *J. Phys.* **42**, 1351 (1981).
39. В.Л. Винецкий, Н.И. Каширина, Э.А. Пашицкий, в кн.: *Радиоспектроскопия твердого тела*, А.Б. Райцин (ред.), Наукова думка, Киев (1992).
40. К.Н. Hock, H. Nickisch, and H. Thomas, *Helv. Phys. Acta.* **56**, 236 (1983).
41. J.C. Sloncewski, *Phys. Rev.* **131**, 1596 (1963).
42. M.C.M. O'Brien, *Proc. R. Soc.* **A281**, 323 (1964).
43. M.C.M. O'Brien, *Proc. Phys. Soc.* **86**, 847 (1965).
44. И.Б. Берсукер, *ЖЭТФ* **44**, 1239 (1963).
45. J.H. Griffiths, J. Oven, and I.M. Ward, *Proc. R. Soc.* **A219**, 526 (1953).
46. Н.Н. Кристофель, *ФТТ* **6**, 3266 (1964).
47. С.Ј. Delbecq, B. Smaller, and P.H. Yuster, *Phys. Rev.* **111**, 1235 (1958).
48. М. Харченко, В. Кутько, М. Кобець, Ю. Харченко, *Фіз. сб. наук. тов. ім. Т. Шевченка* **4**, 80 (2001).
49. S.S. Gerashenko, O.V. Miloslavskaya, Yu.N. Kharchenko, V.I. Kut'ko, N.M. Nesterenko, L. Masalik, K. Hermanowicz, M. Maczka, and J. Hanuza, *Mater. Science* **20**, 81 (2002).
50. Б.Г. Вехтер, *ФТТ* **15**, 509 (1973).
51. D.I. Khomskii and K.I. Kugel, *Solid. State Commun.* **13**, 763(1973).
52. P.W. Anderson, *Phys. Rev.* **115**, 2 (1959).
53. К. Кнох, *J. Chem. Phys.* **30**, 991 (1959).
54. F.C. Zhang and T.M. Rice, *Phys. Rev.* **B37**, 3759 (1988).
55. P.W. Anderson, in: *Frontiers and Borderlines in Many-Particle Physics, Proceeding of Varrena Summer School*, Varrena, Italy (1987).
56. И.М. Лифшиц, *УФН* **83**, 617 (1964).
57. N.F. Mott, *Metal-Insulator Transitions*, Taylor and Francis LTD, London (1974); Н.Ф. Мотт, *Переходы металл-изолятор*, Наука, Москва (1979).
58. I. Fugol, G. Saemann-Ischenko, V. Samovarov, Yu. Rybalko, V. Zhuravlev, Y. Strobel, B. Holzapfel, and P. Berberich, *Solid State Commun.* **80**, 201 (1991).
59. В.В. Еременко, Н.Ф. Харченко, Ю.Г. Литвиненко, В.М. Науменко, *Магнитооптика и спектроскопия антиферромагнетиков*, Наукова думка, Киев (1989).
60. T. Holstein, *Ann. Phys. (N.Y.)* **8**, 325 (1959).
61. Ю. Фирсов, в кн.: *Полярны*, Ю. Фирсов (ред.), Наука, Москва (1985).
62. T. Timusk and D.V. Tanner, in: *Physical Properties of High Temperature Superconductors I*, Donald M. Ginsberg (ed.), World Scientific, Singapore (1989).
63. D. Mihailovic, C.M. Foster, K. Voss, and A.J. Heeger, *Phys. Rev.* **B42**, 7989 (1990).
64. D. Mihailovic, T. Mertely, and K.M. Muller, *Phys. Rev.* **B57**, 6116 (1998).
65. J. Orenstein, G.A. Thomas, J. Orenstein, D.H. Rapkine, C.G. Bethea, B. Fevine, B. Batlog, R.J. Cava, D.W. Johnson, Jr., and E.A. Rietman, *Phys. Rev.* **B36**, 8896 (1987).
66. S. Etemad, D.E. Aspnes, M.K. Kelly, R. Thompson, J.-M. Tarascon, and G.W. Hull, *Phys. Rev.* **B37**, 3396 (1988).



67. X-X Bi and P.C. Eklund, *Phys. Rev. Lett.* **70**, 2625 (1993).
68. S. Uchida, T. Ido, H. Takagi, T. Arima, Y. Tokura, and S. Tajima, *Phys. Rev.* **B43**, 7942 (1991).
69. K.A. Muller, *Physica* **C341-348**, 11 (2000).
70. G.A. Thomas, J. Orenstein, D.H. Rapkine, M. Copizzi, A.J. Millis, R.N. Bhatt, L.F. Schneemeyer, and J.V. Waszczak, *Phys. Rev. Lett.* **61**, 1313 (1988).
71. K.A. Muller, Guo-meng Zhao, K. Konder, and H. Keller, *J. Phys.: Condens. Matter* **10**, L291 (1998).
72. T. Mertelj, J. Demsar, B. Podobnik, I. Poberaj, and D. Mihailovic, *Phys. Rev.* **B55**, 6061 (1997).
73. Д. Гуденаф, *Магнетизм и химическая связь*, Металлургия, Москва (1968).
74. A.H. Wilson, *Proc. R. Soc.* **A133**, 458 (1931).
75. S.P. Shubin and S.V. Vonsovskii, *Proc. R. Soc.* **A445**, 149 (1934).
76. N.F. Mott, *Proc. Phys. Soc.* **47**, 571 (1935).
77. Е.К. Кудинов, *ФТТ* **41**, 3812 (1999).
78. C.G. Olson, R. Liu, D.W. Lynch, R.S. List, A.J. Arko, B.W. Veal, Y.C. Chang, P.Z. Jiang, and A.P. Paulikas, *Phys. Rev.* **B423**, 7942 (1990).
79. H. Ding, T. Yokoya, J.C. Campuzano, T. Takahashi, M. Randeria, M.R. Norman, T. Mochiku, K. Kadowaki, and J. Giapintzakis, *Nature* **382**, 51 (1996).
80. A.G. Loeser, Z.-X. Shen, D.S. Dessau, D.S. Marshall, C.-H. Park, and P. Fournier, *Science* **273**, 325 (1996).
81. P. Dai, H.A. Mook, and F. Dogan, *Phys. Rev. Lett.* **63**, 1996 (1989).
82. A.P. Kampf and J.R. Scriver, *Phys. Rev.* **B42**, 7967 (1990).
83. C.M. Varma, *Phys. Rev. Lett.* **63**, 1996 (1989).
84. T.C. Hsu, J.B. Marson, and I. Affleck, *Phys. Rev.* **B43**, 2866 (1991).
85. C.M. Varma, *Phys. Rev. Lett.* **83**, 3538 (1999).
86. J.L. Tallon and J.W. Loram, *Physica* **C349**, 53 (2001).
87. P.A. Lee and X.-G. Wen, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 2193 (1998).
88. S.V. Borisenko, A. Kordyuk, and S. Legner, *cond-mat/0312036*.
89. H.A. Mook and F. Dogan, *Nature (London)* **401**, 145 (1999).
90. R.J. McQueenly, Y. Petrov, T. Egami, M. Yethiraj, G. Shirane, and Y. Endoh, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 628 (1999).
91. В.В. Еременко, В.Н. Самоваров, В.Л. Вакула, М.Ю. Либин, С.А. Уютнов, *ФНТ* **26**, 1091 (2000).
92. В.В. Еременко, В.Н. Самоваров, В.Л. Свищев, В.Л. Вакула, М.Ю. Либин, С.А. Уютнов, *ФНТ* **26**, 739 (2000).
93. В.В. Еременко, В.Н. Самоваров, В.Л. Вакула, М.Ю. Либин, С.А. Уютнов, В.М. Рашкован, *ФНТ* **27**, 1327 (2001).
94. В.Н. Самоваров, В.Л. Вакула, М.Ю. Либин, С.А. Уютнов, Г.Г. Сергеева, *ФНТ* **28**, 934 (2002).
95. В.И. Kochelaev, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 4279 (1997).
96. A. Bianconi, N.L. Saini, A. Lanzara, M. Missori, T. Rossetti, H. Oyanagi, H. Yamaguchi, K. Oka, and T. Ito, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 3412 (1996).
97. E. Bozin, S. Billingt, G.H. Kwei, and H. Takagi, *Phys. Rev.* **B59**, 4445 (1997).
98. D. Mihailovic and V.V. Kabanov, *Phys. Rev.* **B63**, 054505 (2001).
99. G.G. Sergeeva and V.L. Vakula, *cond-mat/0207052*.
100. J. Demsar, B. Podobnik, V.V. Kabanov, Th. Wolf, and D. Mihailovic, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 4918 (1999).
101. C.M. Varma, *Phys. Rev.* **B61**, R3804 (2000).
102. M.E. Simon and C.M. Varma, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 2470003 (2002).
103. A. Kaminski, S. Rosenkranz, H.M. Fretwell, J.C. Campusano, Z. Li, H. Raffy, W.G. Cullen, H. You, C.G. Olson, C.M. Varma, and H. Hochst, *Nature (London)* **416**, 610 (2002); *cond-mat/0204106*.
104. D. Venus, *Phys. Rev.* **B48**, 6144 (1993).
105. Б.Г. Лазарев, Я.Д. Стародубов, М.Б. Лазарева, Л.А. Чиркина, В.А. Оковит, Г.Г. Сергеева, *Вопросы атомной науки и техники*, №5, 55 (2003).
106. Г.Г. Сергеева, *ФНТ* **29**, 1181 (2003).
107. L.P. Gorkov, *J. Supercond.* **14**, 365 (2001).
108. F.G. Pikus and A.L. Efros, *Phys. Rev.* **B51**, 16871 (1995).
109. Г.Г. Сергеева, В.Ю. Гончар, А.В. Войценья, *ФНТ* **27**, 634 (2001).
110. С.П. Ионов, *Известия Ан СССР, серия Физика* **49**, 90 (1985).
111. X.G. Zheng, C.N. Xu, and Y. Tomokiyo, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 5170 (2000).
112. E.I. Nagaev, *Phys. Rev.* **B60**, 455 (1999).
113. G.G. Sergeeva and A.A. Soroka, *cond-mat/0311177*.
114. В.И. Kochelaev, *J. Supercon.* **12**, 53 (1999).
115. A. Bianconi, in: *High-T<sub>c</sub> Superconductivity: Ten Years after the Discovery*, ASI Series: Applied Sciences, E. Kaldis, E. Liarocapis, and K.A. Muller (eds.) (1997), Vol. 343, p. 383.
116. Г.Г. Сергеева, В.Л. Вакула, *Ukr. J. Phys.* **48**, 869 (2003); *cond-mat/0301037*.
117. T.D. Stanesku and P. Phillips, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 017002 (2003).
118. E. Salje and B. Gutter, *Phil. Mag.* **B50**, 607 (1984).
119. А.Ф. Барабанов, Л.А. Максимов, А.В. Михеенков, *Письма ЖЭТФ* **74**, 362 (2001).
120. Е.К. Кудинов, *ФТТ* **44**, 667 (2002).
121. С.Н. Niedermayer, C. Bernhard, T. Blasius, A. Golnik, A. Moodenbaugh, and J.I. Budnik, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 3843 (1998).
122. Е.И. Кац, *ЖЭТФ* **56**, 1675 (1965).
123. Г.Г. Сергеева, *ФНТ* **27**, 845 (2001).
124. R. Resta and S. Sorella, *cond-mat/9808151*.
125. F. Ronning, C. Kim, D.L. Feng, D.S. Marshall, A.G. Loeser, L.L. Miller, J.N. Eckstein, I. Bosovic, and Z.-X. Shen, *Science* **282**, 2067 (1998).
126. Y. Wang, Z.A. Xu, T. Kakeshita, S. Uchida, S. Ono, Y. Ando, and N.P. Ong, *Phys. Rev.* **B64**, 224519 (2001).
127. J.R. Kirtley, *Physica* **C368**, 55 (2002).

128. M.S.M. Minhaj, J. Obien, D.-C. Long, J.T. Chen, and L.E. Wenger, *J. Supercon.* **7**, 715 (1994).
129. B.G. Lazarev, Ya.D. Starodubov, M.B. Lazareva, L.A. Chirkina, G.G. Sergeeva, and V.S. Okovit, *Czechoslovak. J. Phys.* **46**, Suppl. S3, 1245 (1996).
130. Z. Wang, J.R. Engelbrecht, S. Wang, H. Ding, and S.H. Pan, *Phys. Rev.* **B65**, 064509 (2002).
131. В.М. Локтев, Э.А. Пашицкий, *ФНТ* **28**, 421 (2002).
132. В.М. Локтев, Э.А. Пашицкий, Р. Шехтер, М. Йонсон, *ФНТ* **28**, 1150 (2002).
133. A. Kaminski, S. Rozenkranz, H.M. Fretwell, Z.Z. Li, H. Raffy, M. Randeria, M.R. Norman, and J.C. Campuzano, *Phys. Rev. Lett.* **90**, 237001 (2003).
134. A. Vekhter and C.M. Varma, *Phys. Rev. Lett.* **90**, 237003 (2003).

**The Jahn-Teller effect in quasi-two-dimensional doped cuprate antiferromagnets and underdoped HTS  
(Review Article)**

G.G. Sergeeva and A.A. Soroka

The review concerns the theoretical aspects of studying the role of Jahn-Teller interactions in quasi-two-dimensional cuprate antiferromagnets and HTSs. The analysis of the results which allow the establishment of relation between the quasi-two-dimensional character of the properties of underdoped cuprate HTSs in the normal and superconducting states and the Jahn-Teller (JT) nature of bivalent copper ions is made. It is shown that the combination of these two peculiarities brings into existence a pseudogap state.

In underdoped cuprate HTSs with Jahn-Teller lattice distortions the quasi-two-dimensionality gives rise to two-dimensional local and quasi-local states of charge carriers. It manifests itself in a substantial temperature dependence of the number of components of localized and delocalized states of charge carriers and in a repeated dynamical reduction of the dimension of underdoped cuprate HTSs with decreasing temperature. Such HTSs with a doping concentration less than the optimal one in the most part of the phase diagram in both the normal and superconducting states exist in a quasi-two-dimensional state. This implies that the superconducting state of underdoped cuprate HTSs differs from the BCS state and by its properties is closer to that of the quasi-two-dimensional Beresinskii-Kosterlitz-Thouless superconductor without off-diagonal long-range order (ODLRO). It is shown that the difference consists above all in the mechanism of superconductivity. Although the strong Jahn-Teller electron-phonon interaction plays the key role and results in the formation of two-site JT polarons, the attraction between holes and such polarons and the formation of superfluid two-site JT polarons with antiferromagnetic cores are caused by the compensation of Coulomb repulsion by the polaron energy shift. A supposition is discussed that in overdoped cuprate HTSs the superconducting state results from the establishment of ODLRO in the three-dimensional BCS model with a nonpersistent total number of charge carriers and nonzero quantum fluctuations of the number of charge carriers.