ФИЗИКА ЭЛЕМЕНТАРНЫХ ЧАСТИЦ И АТОМНОГО ЯДРА 2006. Т. 37. ВЫП. 6

УДК 538.945;537.633

ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРОННЫХ СОСТОЯНИЙ СОЕДИНЕНИЙ С СИЛЬНЫМИ ЭЛЕКТРОННЫМИ КОРРЕЛЯЦИЯМИ: ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ РАДИАЦИОННОГО РАЗУПОРЯДОЧЕНИЯ

А. Е. Карькин, Б. Н. Гощицкий

Институт физики металлов УрО РАН, Екатеринбург, Россия

ВВЕДЕНИЕ	1534
СОЕДИНЕНИЯ С СИЛЬНЫМ ЭЛЕКТРОН-ФОНОННЫМ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ	1542
СОЕДИНЕНИЯ С НИЗКОЙ КОНЦЕНТРАЦИЕЙ НОСИТЕЛЕЙ ЗАРЯДА	1546
ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ СВЕРХПРОВОДНИКИ И ИХ АППРОКСИМАНТЫ	1555
СОЕДИНЕНИЯ С ТЯЖЕЛЫМИ ФЕРМИОНАМИ	1572
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	1587
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	1589

^{*}E-mail: karkin@uraltc.ru

ФИЗИКА ЭЛЕМЕНТАРНЫХ ЧАСТИЦ И АТОМНОГО ЯДРА 2006. Т. 37. ВЫП. 6

УДК 538.945;537.633

ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРОННЫХ СОСТОЯНИЙ СОЕДИНЕНИЙ С СИЛЬНЫМИ ЭЛЕКТРОННЫМИ КОРРЕЛЯЦИЯМИ: ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ РАДИАЦИОННОГО РАЗУПОРЯДОЧЕНИЯ *А. Е. Карькин*; *Б. Н. Гощицкий*

Институт физики металлов УрО РАН, Екатеринбург, Россия

Методом радиационного разупорядочения исследованы особенности электронных состояний двух классов систем с сильными электронными корреляциями: высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП) и систем с тяжелыми фермионами (ТФ), электронные состояния которых при низких температурах формируются при сильном взаимодействии электронов проводимости с локализованными магнитными моментами. Для выяснения причин изменения свойств этих соединений вначале анализируются эффекты радиационного разупорядочения в более простых системах: 1) сверхпроводящих (СП) интерметаллидах MgB2 и MgCNi3; 2) соединениях с относительно низкой концентрацией носителей заряда $In_x Bi_{2-x} Te_3$, HgSe, пиролитическом графите и квазикристалле (i)-AlPdRe; 3) оксидных соединениях $K_{0,3}WO_3$ и Sr_2RuO_4 . Показано, что, анализируя экспериментальные данные в рамках простых моделей, можно установить целый ряд существенных особенностей электронных состояний исходных (упорядоченных) соединений. В системах с концентрацией носителей $n = 10^{17} - 10^{19}$ см⁻³ возникновение радиационных дефектов, несущих эффективный заряд, приводит к сдвигу уровня Ферми, что является основным фактором наблюдаемых изменений транспортных свойств, а эффекты рассеяния на дополнительных дефектах менее значительны. В ВТСП- и ТФ-системах наблюдаются качественно различные эффекты разупорядочения. Более существенным здесь становится не легирование дефектами, а присутствие исходных уникальных электронных состояний, образующихся при взаимодействии электронов с локализованными магнитными моментами и ответственных за «необычную» СП. Для существования этих низкотемпературных состояний очень важен кристаллический порядок, нарушение которого приводит к их подавлению. Характер деградации ТФ-состояний при разупорядочении зависит от величины эффективной массы m^* : от полного подавления при $m^*/m_e > 100$ до относительно слабых изменений свойств при $m^*/m_e < 10$. Вызванный разупорядочением распад когерентной электронной системы на две более слабо взаимодействующие подсистемы — это общий для ВТСП- и ТФ-систем радиационный эффект, приводящий также к быстрому подавлению СП-состояний. При нарушении кристаллического порядка в этих системах меняется тип взаимодействия — от коллективного к локальному, который можно рассматривать как непрерывный фазовый переход, — обстоятельство, которое часто не принимается во внимание при построении теоретических моделей, описывающих эти тонкие квантовые состояния

The radiation disordering method was used to investigate the features of electron states of two classes of systems with strong electron correlations: high-temperature superconductors (HTSC)

^{*}E-mail: karkin@uraltc.ru

and heavy-fermion (HF) systems, which, at low temperatures, have their electron states formed as a result of strong interaction of conductivity electrons with localized magnetic moments. To find out the factors leading to changes in the properties of these compounds, the effects of radiation disordering in simpler systems are first analyzed: (1) in superconducting (SC) intermetallic compounds MgB2 and MgCNi3; (2) in compounds with relatively low concentration of charge carriers, such as $In_x Bi_{2-x} Te_3$, HgSe, pyrolytic graphite and quasicrystal (i)-AlPdRe; (3) in oxide compounds K_{0.3}WO₃ and Sr₂RuO₄. It was shown that, through analyzing the experimental data within the scope of simple models, a number of significant features of electron states of the initial (ordered) compounds may be defined. In the systems with carriers concentration $n = 10^{17} - 10^{19}$ cm⁻³, the generation of radiation defects carrying effective charge results in the Fermi level shift, being the main factor of the observed transportation properties change, while the effects of scattering on additional defects are less significant. In the HTSC and HF systems, qualitatively different disordering effects are observed. In this case, the presence of initial unique electron states formed at interaction of electrons with localized magnetic moments and responsible for the «unusual» superconductivity is a stronger factor, rather than defects doping. Crystalline order is very important for these low-temperature states existence: its loss leads to their suppression. The nature of HF states degradation at disordering depends on the value of effective mass m^* : from complete suppression at $m^*/m_e > 100$ to relatively weak changes in the properties at $m^*/m_e < 10$. The electron system coherent decay caused by disordering, with subsequent formation of two weakly interacting subsystems, presents a radiation defect common to the HTSC and HF systems, also leading to quick suppression of superconductivity states. At loss of crystalline order in these systems, the type of interaction in them changes from collective to local, which may be regarded as a continuous phase transition - a circumstance often ignored in construction of theoretical models describing these fine quantum states.

введение

Интерес к сильнокоррелированным системам, у которых характерная энергия кулоновского взаимодействия порядка ширины зоны, исключительно возрос после открытия в конце прошлого века двух новых классов материалов: высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП) и систем с тяжелыми фермионами (ТФ). Наиболее удивительное свойство этих двух систем — это сверхпроводимость (СП) с необычным механизмом спаривания (очевидно, нефононным) и необычной симметрией параметра порядка (возможно, триплетной). В системах типа ВТСП на необычный механизм спаривания указывает уже само существование очень высоких температур СП-перехода $T_c \sim 100$ K, в системах типа ТФ — тот факт, что в СП участвуют аномально тяжелые носители заряда с эффективной массой m^* порядка сотен электронных масс m_e , что экспериментально проявляется, например, в необычно больших величинах производной второго критического поля $-dH_{c_2}/dT$ и скачка теплоемкости ΔC при $T = T_c$. Проявлением сильных электронных корреляций в этих системам является близость СП-составов к антиферромагнитному (АФМ) и к электронному металл-диэлектрик (ПМД) переходам, наличие локализованных магнитных моментов на магнитоактивных атомах (Си в ВТСП, Се или U в ТФ-системах) и сильное электрон-электронное рассеяние.

Общим для ВТСП- и ТФ-систем является тот факт, что СП возникает вблизи так называемой квантовой критической точки, разделяющей, как правило, АФМ и парамагнитные области на фазовой диаграмме T-x, где в качестве внешнего параметра x может быть концентрация легирующего элемента, давление или другой подходящий параметр, изменение которого приводит к подавлению АФМ-упорядочения. Зависимость T_c от x имеет вид кривой с максимумом, СП исчезает при движении в сторону парамагнитной области, так что есть все основания предполагать тесную связь электронов проводимости с локализованными магнитными моментами, которая обуславливает нефононный механизм СП в рассматриваемых соединениях. Отличительная особенность нормального состояния этих систем — это не ферми-жидкостное (НФЖ) поведение, наблюдаемое в окрестности существования СП, которое приводит, в частности, к приблизительно линейной при низких температурах зависимости электросопротивления $\rho = \rho_0 + A_1 T$ вместо ожидаемой для ферми-жидкости (ФЖ) квадратичной $\rho = \rho_0 + A_2 T^2$.



Рис. 1. Фазовые диаграммы для высокотемпературных сверхпроводников (*a*) и систем с тяжелыми фермионами (б). ММ — магнитный металл; АФМ — антиферромагнитный изолятор; СП — сверхпроводимость; ФЖ — ферми-жидкость; НФЖ — не фермижидкость

Несмотря на внешнюю схожесть фазовых диаграмм для ВТСП- и ТФ-систем, показанных на рис. 1, их температурный (энергетический) масштаб существенно различается. Если в ВТСП-системах температура Нееля $T_N \sim 300$ K, а $T_c \sim 100$ K, то в ТФ-системах эти величины значительно ниже: $T_N \sim 10$ K и $T_c \sim 1$ K, что связано с различными величинами магнитных моментов на атомах Си и Се, различными концентрациями носителей заряда и соответственно различными величинами спин-спинового взаимодействия локализованных магнитных моментов и электронов проводимости. Электронные состояния, ответственные за возникновение необычной СП и НФЖ-поведение, определяются сильным взаимодействием электронов проводимости и упорядоченно расположенных в узлах кристаллической решетки магнитоактивных атомов (решетка Кондо). Насколько важен атомный порядок для формирования этих уникальных состояний в ВТСП, ТФ и других системах с сильными электронными корреляциями? Каким образом трансформируются электронные состояния при атомном разупорядочении? Какую качественно новую информацию можно получить, исследуя свойства разупорядоченных соединений? Вот круг вопросов, которые обсуждаются в данном обзоре.

Традиционный метод экспериментального исследования природы физических свойств твердого тела состоит в том, что исходная система подвергается как некоторому внешнему воздействию (например давление, температура или магнитное поле), так и изменению химического порядка (легирование примесями). Для этой же цели можно использовать метод радиационного разупорядочения (введение в кристалл радиационных дефектов атомного масштаба), преимуществами которого являются:

 сохранение стехиометрического состава вещества и среднего числа электронов на атом;

• возможность сохранения макро- и (при выполнении специальных условий облучения) микрооднородности образцов;

 возможность (в зависимости от вида и температуры облучения) введения дефектов разного сорта с плавным изменением их концентрации. Отжиг облученных образцов обеспечивает полную обратимость процесса, т. е. позволяет многократно восстанавливать на одном и том же образце любое промежуточное или исходное состояние.

Эти специфические возможности метода радиационного разупорядочения совершенно недостижимы при использовании традиционных технологических приемов, например, легирования или других способов введения дефектов. Изучение отклика кристаллов на такое воздействие позволяет получать уникальную информацию об особенностях их электронных состояний, определяющих физические свойства вещества в исходном (невозмущенном) состоянии.

Метод радиационного разупорядочения ранее был успешно использован нами для исследования свойств нормального и сверхпроводящего состояний интерметаллических соединений со структурами А-15, С-15, фаз Шевреля [1,2]. В частности, было показано, что образующиеся в интерметаллидах при облучении быстрыми нейтронами дефекты (в данном случае это так называемые «антиузельные» дефекты — статистическое перераспределение атомов компонент по узлам кристаллической решетки, сопровождаемое ростом среднеквадратичных статических смещений атомов $\langle u^2 \rangle$) приводят к значительным трансформациям электронного и фононного спектров. Суть этих изменений сводится к тому, что в соединениях с относительно высокой (низкой) величиной $N(E_F)$ и (или) мягким (жестким) фононным спектром атомное разупорядочение приводит соответственно к уменьшению (увеличению) $N(E_F)$ вследствие «размытия» тонкой структуры спектра плотности электронных состояний вблизи уровня Ферми и (или) ужесточению (смягчению) фононных частот. В результате в соединениях A-15 с высокими $N(E_F)$ и мягким фононным спектром T_c уменьшается (Nb₃Sn, V₃Si), а в соединениях с низкими $N(E_F)$ и жестким фононным спектром T_c увеличивается (Mo₃Si, Mo₃Ge). Следовательно, и высокие $N(E_F)$, и присутствие низкочастотных фононных мод благоприятствуют СП в соединениях этого типа.

Экспериментально наблюдаемые изменения параметров электронных состояний в исследованных нами интерметаллических соединениях так или иначе связаны с изменениями вблизи границы зоны Бриллюэна, приводящими (при достаточно больших концентрациях дефектов) к полной потере трансляционной симметрии (аморфизации). Иную картину радиационно-индуцированного структурного разупорядочения наблюдали в тройных оксидных соединениях типа ВТСП. По данным нейтронной дифракции с ростом флюенса в системах этого типа разупорядочивается главным образом кислородная подрешетка [3, 4].

Заметим, что теоретические модели, в рамках которых делается попытка объяснить влияние разупорядочения на различные свойства соединений ВТСП-типа [5], практически никогда не рассматривают дефекты какого-либо определенного вида, воздействие которых на электронный спектр может быть чрезвычайно сложным. Как правило, вводят некоторый хаотический потенциал, описывающий рассеяние на примеси, в качестве которой рассматривают радиационный дефект, не уточняя его конкретный вид. Об относительной концентрации радиационных дефектов можно судить по величине какоголибо подходящего интегрального параметра, в качестве которого можно использовать, например, флюенс облучения Φ , остаточное электросопротивление ρ_0 , среднеквадратичное смещение атомов $\langle u^2 \rangle$ и т.д. Такой подход мы будем часто использовать в дальнейшем.

Влияние дефектов на электронный транспорт будет различным в соединениях с относительно высокими и низкими концентрациями носителей заряда n. В «хороших» металлах типа интерметаллических соединений A-15 $(n \ge 10^{23} \text{ см}^{-2})$ эффективный заряд дефекта экранируется, так что рассеивающие свойства дефекта идентичны нейтральному атому. В «плохих» металлах типа сильнолегированных полупроводников $(n = 10^{17} - 10^{19} \text{ см}^{-2})$ локальное зарядовое состояние дефектного узла кристаллической решетки может заметно изменяться, что эквивалентно появлению примесного атома с другой валентностью, это приводит к изменению концентрации носителей и сдвигу уровня Ферми. При относительно небольших концентрациях ради-

ационных дефектов $10^{-4}-10^{-2}$ на атом (что соответствует $3 \cdot 10^{18}-3 \cdot 10^{20}$ дефектов на см³) этот эффект «легирования дефектами» может быть большим и значительно более существенным, чем эффекты, связанные с появлением дополнительного рассеивающего потенциала. Как будет показано ниже, основной эффект радиационного разупорядочения в «плохих» металлах типа Bi_2Te_3 — это именно существенное изменение концентрации носителей заряда. В промежуточном случае $n = 10^{20}-10^{22}$ см⁻², к которому относятся, в частности, ВТСП-системы, эффекты рассеяния и легирования могут быть соизмеримыми.

Системы с сильными электронными корреляциями имеют некоторые существенные отличия в процессах электронного транспорта, которые экспериментально проявляются в виде необычных температурных зависимостей электросопротивления $\rho(T)$ и коэффициента Холла $R_H(T)$. Чтобы оценить относительные вклады от различных источников электронного рассеяния, запишем ρ в виде

$$\rho = \frac{3\pi^2\hbar}{e^2k_F^2}\frac{1}{l},\tag{1}$$

где волновой вектор k_F связан с концентрацией электронов n выражением $k_F^3 = 3\pi^2 n$, а обратная длина свободного пробега

$$\frac{1}{l} = \frac{1}{l_0} + \frac{1}{l_{\rm ph}} + \frac{1}{l_{e-e}}$$
(2)

есть сумма трех основных вкладов от рассеяния соответственно на статических дефектах, фононах и электронах. Первые два слагаемых относительно слабо зависят от зонных параметров типа электронной массы m^* , в отличие от третьего, который в рамках периодической модели Андерсона в пределе сильной связи [6,7] имеет вид

$$\frac{1}{l_{e-e}} = \frac{2\pi V_{\text{cell}} m^{*2} k_B^2 T^2}{\hbar^4},\tag{3}$$

где V_{cell} — объем элементарной ячейки.

Формулы (1)–(3), конечно, являются довольно грубым приближением для описания реальных металлических систем с сильными электронными корреляциями. Тем не менее вывод о том, что интенсивности рассеяния на дефектах и фононах относительно слабо зависят от m^* , в отличие от интенсивности электрон-электронного рассеяния, которое пропорционально m^{*2} , является качественно верным. Это обстоятельство становится важным, когда электронные состояния соответствуют двум или более группам носителей с существенно различными значениями электронной массы m^* . Для легких носителей с массой порядка массы свободного электрона m_e преобладающими

механизмами рассеяния будут рассеяние на дефектах при низких температурах и электрон-фононное рассеяние при высоких:

$$\rho(T) \sim \begin{cases} \rho_0, & T \ll \theta, \\ T, & T \gg \theta, \end{cases}$$
(4)

 θ — температура Дебая. Для тяжелых носителей с массой порядка нескольких десятков m_e преобладает электрон-электронное рассеяние:

$$\rho(T) = \rho_0 + A_2 T^2.$$
(5)

Проводимость $\sigma(T) = 1/\rho(T)$ такой системы с двумя группами носителей (с двумя каналами проводимости I и II соответственно для легких и тяжелых носителей) есть сумма $\sigma = \sigma_{\rm I} + \sigma_{\rm II}$, или

$$1/\rho(T) = 1/\rho_{\rm I}(T) + 1/\rho_{\rm II}(T), \tag{6}$$

она будет иметь квадратичную зависимость при низких температурах, где преобладающий вклад в σ дает (5), и приблизительно линейную при высоких, где преобладающий вклад в σ дает (4).

Постоянная Холла R_H для двух каналов проводимости

$$R_{H} = \frac{R_{HI}/\rho_{\rm I}^2 + R_{HII}/\rho_{\rm II}^2}{(1/\rho_{\rm I}^2 + 1/\rho_{\rm II}^2)^2},\tag{7}$$

где R_{HI} , R_{HII} — соответствующие параметры для двух каналов, будет иметь довольно сложную температурную зависимость и даже может менять знак при разных знаках R_{HI} и R_{HII} , даже если R_{HI} , R_{HII} не зависят от температуры, как это бывает в полупроводниках. Сильные зависимости электросопротивления (6) и постоянной Холла (7) от температуры появятся также в случае преобладающего электрон-электронного рассеяния (5) для двух групп носителей с существенно различными величинами коэффициентов $A_2 \sim m^{*2}$. Отметим, что в «обычных» металлах, где электрон-электронное рассеяние незначительно, $\rho(T)$ всегда имеет вид типа (4), а R_H не зависит от T.

Эти соображения об особенностях температурных зависимостей гальваномагнитных свойств, конечно, носят чисто качественный характер. Реальная картина усложняется возможным присутствием значительного магнитного рассеяния (это может быть рассеяние типа Кондо, критическое магнитное рассеяние в окрестности магнитного фазового перехода и др.), которое также может существенно различаться для различных групп носителей, а также низкотемпературным НФЖ-поведением, когда наблюдается зависимость, которая ближе к линейной, чем к квадратичной (5). Зная экспериментальную величину коэффициента A_2 в выражении (5) и концентрацию носителей $n = k_F^3/3\pi^2$, в качестве которой можно использовать холловскую концентрацию $n_H = 1/R_H e$, с учетом (1) и (3) можно получить выражение для оценки электронной массы m^* :

$$A_2 = \frac{2\pi (3\pi^2)^{1/3} V_{\text{cell}} m_e^2 k_B^2}{e^2 \hbar^3} \frac{(m^*/m_e)^2}{n^{2/3}}$$

Выражая A_2 в единицах мкОм·см/К², а V_{cell} и n — в единицах Å³ и Å⁻³ соответственно, получаем

$$A_2 = 1 \cdot 10^{-7} \frac{V_{\text{cell}}(m^*/m_e)^2}{n^{2/3}}.$$
(8)

На рис. 2 показана диаграмма в координатах A_2 -*n*, где линиями показаны зависимости, описываемые выражением (8) для нескольких значений m^*/m_e (здесь использовано среднее значение $V_{\rm cell} \approx 100$ Å³), вместе с экспериментальными данными для обсуждаемых в данной работе соединений с сильными электронными корреляциями, показывающими квадратичную зависимость $\rho(T)$ при низких T. Отметим, что если выразить коэффициент электронной теплоемкости γ через те же величины m^* и n, что и в выражении (8):

$$\gamma = \frac{(3\pi^2)^{1/3} m_e^2 k_B^2 V_{\text{cell}} N_A n^{1/3} (m^*/m_e)}{3\hbar^2} \approx 0.1 n^{1/3} V_{\text{cell}} (m^*/m_e),$$

где размерности V_{cell} и n — Å³ и Å⁻³ соответственно, а γ — мДж/(К² · моль), получим хорошо известное эмпирическое соотношение Кадоваки–Вудса [8]

$$\frac{A_2}{\gamma_2} \approx 1 \cdot 10^{-5}$$

которое получается при средних для ТФ-систем величинах $V_{\rm cell} \approx 100 \text{ Å}^3$ и $n \approx 0.03 \text{ Å}^{-3} = 3 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$ (см. рис. 2).

Расположение экспериментальных точек на этой диаграмме позволяет оценить величину m_e . Для легких носителей с $n < 10^{20}$ см⁻² вклад от электрон-электронного рассеяния будет преобладающим, что вполне соответствует ситуации для сильнолегированных полупроводников. Для $n > 10^{23}$ см⁻² и $m^*/m_e \approx 1$ этот вклад пренебрежимо мал, в полном соответствии с экспериментальной ситуацией для большинства обычных металлов (интерметаллических соединений), и только в ТФ-системах (темные значки на рис. 2) электрон-электронное рассеяние становится преобладающим. Соединение (Nd–Ce)₂CuO₄ и другие соединения ВТСП-типа находятся в промежуточной области между этими двумя предельными случаями.

Несмотря на приближенный характер выражения (8), оно неплохо описывает порядок величины m_e в тех случаях, когда она может быть определена

ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРОННЫХ СОСТОЯНИЙ СОЕДИНЕНИЙ 1541



Рис. 2. Зависимость коэффициента при квадратичном члене низкотемпературного электросопротивления A_2 (в плоскости ab) от концентрации носителей заряда n. Прямые линии вычислены по формуле (8) для нескольких значений относительной массы (m^*/m_e) , точки — эксперимент

из независимых экспериментов, тем не менее оно является скорее эмпирическим, чем теоретически обоснованным.

В соединениях с сильноанизотропным транспортом m_e вдоль оси c может значительно (на 2–3 порядка для соединений типа (Nd–Ce)₂CuO₄ или Sr₂RuO₄) превышать m_e в плоскости. Кроме того, в ряде систем вплоть до самых низких температур, ограниченных экспериментальными возможностями (T Φ -соединения типа CeNi₂Ge₂) или СП-переходом (ВТСП-соединения), вместо квадратичной зависимости типа (5) наблюдаются зависимости, которые ближе к линейным.

Величина коэффициента A_2 в (5) является в некотором смысле мерой электронных корреляций, которые существенны в узкозонных металлах и (или) в системах с большой m^* . С этой точки зрения, исследованные нами соединения можно условно разбить на три группы (рис. 2). К первой относятся системы с легкими ($m^*/m_e \leq 1$) электронами с низкой концентрацией $n = 10^{17} - 10^{20}$ см⁻³ (графит, (In–Bi)₂Te₃ и HgSe), ко второй — системы с тяжелыми фермионами ($m^*/m_e \geq 10$) и $n \approx 10^{22}$ см⁻³, а к третьей — оксид-

ные соединения ВТСП Sr₂RuO₄ и K_{0,3}WO₃ с промежуточными значениями $m^*/m_e = 1-10$ и $n = 10^{21} - 5 \cdot 10^{22}$ см⁻³.

Прежде чем приступить к рассмотрению влияния радиационного разупорядочения на транспортные свойства таких сложных систем, как ВТСП (разд. 3) и ТФ (разд. 4), для которых взаимодействия электронов между собой и с локализованными магнитными моментами играют очень важную роль, кратко обсудим поведение нескольких более простых систем. В разд. 1 обсуждается влияние разупорядочения на транспортные свойства немагнитных СП-систем типа интерметаллических соединений, однако в качестве примера здесь мы рассматриваем не хорошо изученные ранее интерметаллиды типа A-15 и др. [2], а относительно недавно открытые сверхпроводники MgB₂ и MgCNi₃. В разд. 2 рассматриваются несколько анизотропных металлических систем с относительно низкой концентрацией носителей заряда на примере $\ln_x Bi_{2-x} Te_3$, HgSe, графита, а также соединения с довольно экзотической икосаэдрической структурой с симметрией 5-го порядка (i)-AlPdRe.

1. СОЕДИНЕНИЯ С СИЛЬНЫМ ЭЛЕКТРОН-ФОНОННЫМ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ

В соединениях с электрон-фононным механизмом СП величина константы электрон-фононного взаимодействия λ и, следовательно, T_c определяются, в основном, величиной плотности электронных состояний на уровне Ферми $N(E_F)$. Хотя изменение $N(E_F)$ при разупорядочении может быть значительным, тем не менее в «хороших» металлах с относительно высокой концентрацией носителей СП сохраняется даже в сильно разупорядочение сама по себе может служить своеобразным тестом для определения механизма СП, так как в случае СП нефононного типа разупорядочение должно приводить к относительно быстрому и полному ее подавлению.

1.1. МgB₂. Сверхпроводимость в MgB₂ ($T_c \approx 39$ K) была открыта в 2001 г. [9] и к настоящему времени достаточно хорошо изучена [10,11]. Особенность СП-состояния этой системы — наличие двойной щели. Радиационноиндуцированные нарушения кристаллической структуры MgB₂ при облучении в атомном реакторе обусловлены взаимодействием как с тепловыми (вследствие ядерной реакции на изотопе ¹⁰B), так и с быстрыми нейтронами. Чтобы исключить пространственные неоднородности в распределении радиационных дефектов из-за треков осколков деления, образцы изначально облучали тепловыми нейтронами с флюенсом $\Phi = 1 \cdot 10^{19}$ см⁻², при котором достигали близкой к максимально возможной степени разупорядочения, а затем величину беспорядка уменьшали последующими высокотемпературными отжигами. Несмотря на то, что радиационные нарушения материала очень велики, исходная структура (C-32) после облучения сохранилась [12].



Рис. 3. Температурные зависимости приведенного электросопротивления ρ/ρ_n исходного (*I*), облученного тепловыми нейтронами с флюенсом $\Phi = 1 \cdot 10^{19}$ см⁻² (2) и отожженного при $T_{\rm ann} = 200, 300, 400, 500, 600$ и 700 °C (3–8) поликристалла MgB₂; $\rho_0 = \rho (T > T_c)$

На рис. 3 показаны изменения кривых перехода в СП-состояние в облученном и отожженном образце. Облучение приводит к уменьшению T_c от 38 до ≈ 5 K, отжиг при 700 °C практически полностью восстанавливает исходное значение T_c . Отсутствие существенных изменений ширины СП-перехода после облучения свидетельствует в пользу гомогенности распределения дефектов.

Температурные зависимости второго критического поля H_{c2} , определенные посредине перехода (0,5 от ρ_0 ,) показывают почти одинаковый наклон для исходного и облученного образцов (рис. 4). Вследствие уменьшения





транспортной длины пробега электронов $l_{\rm tr}$ при разупорядочении $-dH_{c2}/dT$ должно увеличиваться $(-dH_{c2}/dT \sim 1/l_{\rm tr})$ при большом количестве примесей), поэтому ее слабое изменение может быть связано с уменьшением $N(E_F)$. Определенную роль здесь могут играть, вероятно, характерные особенности СП-щели, которая имеет или сильноанизотропную, или двухкомпонентную природу [11]. Тогда уменьшение T_c при разупорядочении может быть связано или с уменьшением анизотропии щели, или с подавлением той ее компоненты, которая соответствует $T_c = 38$ К.

ЯМР-исследования, проведенные на тех же образцах [13], показали, что разупорядочение приводит к значительному уменьшению парциального вклада в $N(E_F)$ от 2*p*-состояний, тогда как вклад от 2*s*-состояний практически не меняется. Очень похожие изменения T_c и $-dH_{c2}/dT$ наблюдали также в работе [14] при облучении быстрыми нейтронами образцов MgB₂, обогащенных изотопом ¹¹B.

1.2. MgCNi₃. Соединение MgCNi₃, в котором СП ($T_c \approx 7$ K) обнаружена в 2001 г., имеет необычную для интерметаллидов перовскитную кубическую структуру типа SrTiO₃ [15]. Интерес к этой системе связан с тем, что ее основное состояние близко к ферромагнитному из-за присутствия узкого пика в N(E), расположенного на 45 МэВ ниже уровня Ферми [16], что позволяет рассматривать ее в качестве кандидата на необычную (возможно, триплетную) СП, аналогично соединению Sr₂RuO₄. Как известно, T_c в Sr₂RuO₄, в



Рис. 5. Температурные зависимости приведенного электросопротивления ρ/ρ_0 исходного (1), облученного быстрыми нейтронами с флюенсом $\Phi = 5 \cdot 10^{19}$ см⁻² (2) и отожженного при T = 100-600 °C в течение 20 мин (3–8) поликристалла MgCNi₃

отличие от обычных СП-соединений (интерметаллидов), аномально сильно подавляется даже небольшим беспорядком [17].

Облучение MgCNi₃ быстрыми нейтронами с флюенсом $\Phi = 5 \cdot 10^{19}$ см⁻² приводит к уменьшению T_c от ~ 7 до 2,9 K, а переход становится более узким [18]. Отжиг при 500 °C почти восстанавливает исходный вид зависимости $\rho(T)$, а после отжига при 600 °C переход, по сравнению с исходным образцом, становится более резким с более высокой $T_c = 7,1$ K (рис. 5).

Зависимости $\rho(T)$ образца MgCNi₃, исходного, облученного и после изохронных отжигов (рис. 6), имеют вид кривых с насыщением, типичный для систем с сильным электрон-фононным взаимодействием типа Nb₃Sn или V₃Si [2].



Рис. 6. Температурные зависимости электросопротивления $\rho(T)$ поликристалла MgCNi₃; обозначения, как на рис. 5. Сплошные линии — расчет (формула (7) в [18])

1546 КАРЬКИН А.Е., ГОЩИЦКИЙ Б.Н.



Рис. 7. Температурные зависимости второго критического поля H_{c2} поликристалла MgCNi₃; обозначения, как на рис. 5

Зависимости $H_{c2}(T)$ имеют типичный для СП второго рода вид (рис. 7), величина $-dH_{c2}/dT$ для исходного образца хорошо согласуется с данными работы [19]. Так как для СП с примесями

$$(-dH_{c2}/dT)_{\rm dirty} = (8ek_B/\pi)(1+\lambda)N(E_F)\rho_0, \tag{9}$$

относительно слабое изменение $-dH_{c2}/dT$ (рис. 7), по-видимому, должно компенсироваться значительным уменьшением $N(E_F)$ (в ~ 2,5 раза).

Таким образом, основная причина деградации СП в системах с сильным электрон-фононным взаимодействием при атомном разупорядочении — размытие тонкой структуры N(E) вследствие потери дальнего порядка (функция N(E) становится более гладкой, но $N(E_F)$ не обращается в нуль). Для СП с электрон-фононным взаимодействием $\lambda \sim N(E_F)$, поэтому T_c никогда не должна уменьшаться строго до нуля, что, по-видимому, выполняется для большинства соединений, которые можно отнести к интерметаллидам с широкой зоной.

2. СОЕДИНЕНИЯ С НИЗКОЙ КОНЦЕНТРАЦИЕЙ НОСИТЕЛЕЙ ЗАРЯДА

В этом разделе мы рассматриваем влияние атомного беспорядка на гальваномагнитные свойства металлов с относительно низкой концентрацией носителей, меняющейся в довольно широкой области $n = 10^{17} - 10^{19}$ см⁻³. Системы этого типа являются металлами в том смысле, что плотность состояний на уровне Ферми подвижных носителей конечна и, следовательно, в пределе низких температур проводимость также конечна, однако при высоких температурах транспортные свойства имеют зависимости полупроводникового типа, что связано с возбуждением носителей в верхние энергетические зоны.

2.1. In_xBi_{2-x}Te₃, Te и HgSe. Соединение Bi₂Te₃ со слоистой структурой типа C-33 обычно имеет избыток положительных носителей заряда, которые образуются при небольшом отклонении от стехиометрии в процессе кристаллизации образца [20,21]. При облучении соединения Bi₂Te₃ электронами с энергией 5 МэВ в нем возникают дефекты, эффективно «легирующие» материал [22]. На рис. 8 показаны температурные зависимости удельного электросопротивления ρ_a и анизотропии электросопротивления ρ_c/ρ_a , а на рис. 9 — температурные зависимости констант Холла R_{Hac} и R_{Hca} облученных кристаллов.



Рис. 8. Температурные зависимости ρ_a (*a*) и анизотропии электросопротивления ρ_c/ρ_a (*б*) монокристалла Bi₂Te₃ после облучения электронами с энергией 5 МэВ и флюенсом $1 \cdot 10^{19}$ см⁻² при T = 250 K и изохронных отжигов: I — до облучения; 2 — после облучения; 3 и 4 — после облучения и отжига при $T_{ann} = 350$ и 375 K в течение 20 мин; 5 — после облучения и отжига при $T_{ann} = 375$ K в течение 120 мин

Облучение образца Bi_2Te_3 приводит к изменению знака R_{Hac} и R_{Hca} (рис. 9), в исходном и облученном состояниях преобладающим типом но-

1548 КАРЬКИН А.Е., ГОЩИЦКИЙ Б.Н.



Рис. 9. Температурные зависимости постоянных Холла R_{Hac} (j||a, H||c) (a) и R_{Hca} (j||c, H||a) (b) при H = 12 Тл для монокристалла Bi₂Te₃. Обозначения кривых, как на рис. 8

сителей являются соответственно подвижные электроны и дырки. Различие между этими состояниями состоит лишь в том, что в первом случае уровень Ферми находится вблизи нижней дырочной зоны, тогда как во втором вблизи верхней электронной зоны. Уменьшение концентрации радиационных дефектов при изохронном отжиге должно обеспечить переход от электронной проводимости к дырочной, так что уровень Ферми попадает в область вблизи середины щели. Существенная особенность этого состояния в том, что концентрации подвижных электронов и дырок очень малы, так что вклад носителей с низкой подвижностью становится значительным.

Атомы In, введенные в подрешетку Bi, уменьшают концентрацию дырок в Bi₂Te₃, подавляя причины образования собственных дефектов. Исследование влияния In на гальваномагнитные эффекты в монокристаллах In_xBi_{2-x}Te₃ показало, что, кроме уменьшения концентрации дырок, индий также образует примесную зону [23, 24]. Изменение температурных зависимостей ρ_a монокристаллов In_xBi_{2-x}Te₃ для x = 0,04 (рис. 10) и x = 0,07 [25] при облучении электронами с флюенсом 10^{19} см⁻² и последующих изохронных отжигах качественно похоже на то, что наблюдали для нелегированного Bi₂Te₃ (рис. 8).

Наиболее интересным является изменение ρ_a в процессе отжига [25]. С увеличением температуры отжига до $T_{\rm ann} = 340-345$ К можно наблюдать уве-



Рис. 10. Температурные зависимости электросопротивления в базисной плоскости ρ_a исходного монокристалла $\ln_x \operatorname{Bi}_{2-x} \operatorname{Te}_3$, x = 0,04 (1) и его же после облучения электронами с флюенсом 10^{19} см⁻² (13). Зависимости 2–12 сняты для отожженного при разных температурах образца. Температуры отжига: 2 — 390 К (60 мин); 3 — 380 К (60 мин); 4 — 370 К (60 мин); 5 — 360 К (60 мин); 6 — 350 К (30 мин); 7 — 345 К (30 мин); 8 — 340 К (30 мин); 9 — 335 К (30 мин); 10 — 330 К (60 мин); 11 — 320 К (60 мин); 12 — 310 К (60 мин)

личение ρ_a образцов на несколько порядков. Электроны с энергией 5 МэВ выбивают атомы из узлов кристаллической решетки, при этом образуются положительно заряженные точечные дефекты (например, вакансии висмута), компенсирующие начальную концентрацию дырок. Уровень компенсации зависит от температуры отжига, часть дефектов залечивается, и возможна очень хорошая компенсация электронов и дырок: при $T_{\rm ann} = 340-345$ К температурные зависимости ρ_a становятся полупроводникового типа, при этом ρ_a возрастает до единиц Ом · см.

Теллур, одна из простейших систем с сильным электрон-электронным рассеянием, относится к полупроводникам, уровень легирования которых зависит как от концентрации примесей, так и от количества дефектов различного типа. Облучение 5-МэВ электронами монокристалла Те с исходной концентрацией дырок $n_H = 2,5 \cdot 10^{16}$ см⁻³ (при T = 1,5 K) приводит к уменьшению электросопротивления (рис. 11) и росту концентрации дырок [25] из-

за возникновения дополнительных дефектов. Величина анизотропии электросопротивления в Те $\rho_c/\rho_a < 1$ в отличие от $\ln_x Bi_{2-x} Te_3$ и $Bi_2 Te_3$, в которых $\rho_c/\rho_a > 1$. Кроме того, температурные зависимости анизотропии электросопротивления в Те достаточно просты по сравнению со сложными температурными зависимостями ρ_c/ρ_a в $\ln_x Bi_{2-x} Te_3$ и $Bi_2 Te_3$, связанными с присутствием носителей различного типа (см. вставку на рис. 11).



Рис. 11. Температурные зависимости электросопротивления ρ_c исходного (1), облученного электронами с флюенсом 10^{19} см⁻² (2) и отожженного в течение 30 мин монокристалла Те. Температуры отжига: 3 — 310; 4 — 320; 5 — 330 К. На вставке показаны температурные зависимости анизотропии электросопротивлений ρ_a/ρ_c

Соединение с кубической структурой HgSe, относящееся к полупроводникам с нулевой щелью [26], обычно кристаллизуется со значительным отклонением от стехиометрического состава, что приводит к легированию электронами с концентрацией порядка $n_H = 5 \cdot 10^{17}$ см⁻³ и, соответственно, типичным для сильнокоррелированных металлов температурным зависимостям R_H и ρ . Облучение 5-МэВ электронами монокристаллического образца HgSe приводит к увеличению концентрации дырок из-за возникновения дополнительных дефектов, эффективно несущих отрицательный заряд [27]. Изменение ρ относительно мало, так что основное влияние облучения на гальваномагнитные свойства оказывает увеличение концентрации электронов по сравнению с появлением дополнительных рассеивающих центров на точечных дефектах [27].

2.2. Графит. Графит, еще один представитель систем с сильным электронэлектронным рассеянием, относится к полуметаллам с концентрацией носителей дырочного типа порядка $n_H = 2 \cdot 10^{19}$ см⁻³ (при T = 4,2 K). Значительная величина анизотропии электросопротивления ($\rho_c/\rho_a \sim 5 \cdot 10^3$ при T = 4,2 K) связана, в основном, с особенностями микроструктуры пиролитического графита, а не со значительной величиной анизотропии массы носителей, принимающих участие в транспорте. Образцы представляют собой хорошо ориентированные вдоль оси c и разориентированные в плоскости блоки толщиной несколько сотен Å и размерами десятки или сотни мкм. Такая экстремальная топология кристаллитов приводит к довольно необычным зависимостям транспортных свойств как от T, так и от Φ (рис. 12, 13).



Рис. 12. Зависимости ρ (*a*) в плоскости (*l*), вдоль оси *c* (2) и отношения ρ_a/ρ_c (б) образца пиролитического графита от флюенса Φ быстрых нейтронов ($T_{\rm irr} = 80$ K). Сплошная линия — подгонка с помощью выражения (10)

Величины ρ_a и ρ_c изменяются в процессе облучения в противоположные стороны: ρ_a увеличивается, ρ_c уменьшается (рис. 12). Чтобы понять столь необычное поведение, заметим, что для транспорта вдоль оси c преобладающим механизмом рассеяния для исходных образцов оказывается рассеяние на границах кристаллитов, а не рассеяние на дефектах при низких температурах или электрон-электронное рассеяние при высоких температурах. Это приводит к тому, что температурная зависимость ρ_c (рис. 13) определяется в основном температурной зависимостью концентрации носителей «активационного» типа (рис. 14), связанной с возбуждением носителей в верхние энергетические зоны. Напротив, для транспорта в плоскости преобладающим механизмом рассеяния для исходных образов оказывается электрон-электронное рассеяние, которое в значительной степени компенсируется увеличением концентрации носителей при повышении температуры, что приводит к относительно слабой зависимости $\rho_a(T)$ (рис. 13).

1552 КАРЬКИН А.Е., ГОЩИЦКИЙ Б.Н.



Рис. 13. Температурные зависимости ρ_a (*a*) и ρ_c (*б*) исходного (*l*), облученного быстрыми нейтронами с флюенсом $2 \cdot 10^{18}$ см⁻² и отожженного при $T_{\rm ann} = 200$ K (2) и 300 K (3) образца пиролитического графита

Облучение быстрыми нейтронами приводит к значительному усилению рассеяния на дефектах, которое становится преобладающим при достаточно высоких Φ [28]. Этот фактор играет существенную роль для транспорта в плоскости и менее значителен для транспорта вдоль оси *с*. Кроме того, увеличивается концентрация носителей, особенно заметно при низких температурах (рис. 14).

Таким образом, увеличение концентрации носителей при облучении является преобладающим фактором, приводящим к уменьшению ρ_c при облучении, тогда как основную роль в увеличении ρ_a играет увеличение концентрации дефектов. Так как отношение ρ_a/ρ_c не зависит от величины концентрации носителей, при низких температурах оно должно иметь вид

$$\rho_a/\rho_c \approx (a_0 + a_1 \Phi)/(b_0 + a_1 \Phi),$$
(10)

где $a_0 \ll b_0$ из-за упомянутого выше преобладания межграничного рассеяния для транспорта вдоль оси c, и мы полагаем пропорциональность между флюенсом и концентрацией дефектов. Подгонка ρ_a/ρ_c по формуле (10) показана на рис. 12.

Отметим, что низкотемпературные зависимости $\rho_a(T)$ и $\rho_c(T)$ в облученных образцах (рис. 13) описываются логарифмической зависимостью типа $\rho(T) = \rho_0 - \rho_1 \ln T$, которая может быть связана или с магнитным рассеянием



Рис. 14. Температурные зависимости холловской концентрации $n_H = 1/(R_H e)$ исходного (1) и облученного быстрыми нейтронами с флюенсом $2 \cdot 10^{18}$ см⁻² и отожженного при $T_{\rm ann} = 300$ K (2) образца пиролитического графита (H||c)

типа Кондо, или с эффектами локализации, возникающими в разупорядоченных системах.

2.3. (i)-AIPdRe. Икосаэдрический (i)-AIPdRe имеет наибольшее среди известных квазикристаллов электросопротивление ρ при T = 4,2 K, превышающее 1 Ом · см, а также температурную зависимость ρ полупроводникового типа $d\rho/dT < 0$ [29, 30]. Тем не менее в области очень низких температур ($T \leq 20$ мK) проводимость имеет конечную величину, что указывает на принадлежность систем этого типа к «плохим» металлам [30]. Ясно, что необычные для металлов зависимости ρ от T и магнитного поля H связаны с тонкими особенностями электронного спектра вблизи уровня Ферми, возникающими в высокосимметричных структурах квазикристаллов и соединений-аппроксимантов, состоящих из ромбоэдров с параметрами порядка нескольких десятков или даже сотен ангстрем.

Облучение быстрыми нейтронами приводит к уменьшению ρ и ослаблению зависимости $\rho(T)$, особенно значительным в области низких температур (рис. 15). Более простой вид имеет зависимость $\sigma(T)$, которую можно представить в виде суммы двух каналов проводимости $\sigma(T) = \sigma_{\rm I} + \sigma_{\rm II}(T)$, где $\sigma_{\rm II}(T)$ грубо линейно зависит от T и слабо меняется при разупорядочении, а все изменения связаны в основном с постоянным членом $\sigma_{\rm I}$. Такое «обрат-

1554 КАРЬКИН А.Е., ГОЩИЦКИЙ Б.Н.



Рис. 15. Температурные зависимости ρ (в полулогарифмических координатах) (a) и $\sigma=1/\rho$ (б) исходного (1) и облученных быстрыми нейтронами с флюенсами $\Phi=(0,05-6,4)\cdot 10^{19}~{\rm cm}^{-2}$ (2–7) образцов ${\rm Al}_{0,705}{\rm Pd}_{0,21}{\rm Re}_{0,085}$



Рис. 16. Температурные зависимости ρ (*a*) и σ (*б*) исходного (*I*), облученного нейтронами с флюенсом $\Phi = 3,7 \cdot 10^{19}$ см⁻² (2) и отожженного при $T_{\rm ann} = 100-550$ °C (2–12) образца Al_{0,705}Pd_{0,21}Re_{0,085}

ное правило» Маттиссена приблизительно выполняется при изменении σ в широких пределах от ~ 1 до ~ 10^3 (Ом · см)⁻¹ (рис. 15). Изохронный отжиг приводит к постепенному восстановлению свойств с тем же поведением $\sigma(T)$ (рис. 16).

Как показано в [31,32], наблюдаемое поведение проводимости как функции T, H и беспорядка может быть качественно описано моделью, предполагающей существование вблизи уровня Ферми псевдощели и, как следствие этого, двух каналов проводимости, каждый из которых связан с глубиной щели и ее «крутизной». Воздействие радиационного разупорядочения сводится в основном к уменьшению глубины щели с тенденцией к ее полному исчезновению в пределе максимального разупорядочения. Электросопротивление этого сильно разупорядоченного состояния (~ 1 мОм · см), однако, остается еще заметно более высоким по сравнению с аморфными металлами (~ 0,3 мОм · см).

3. ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ СВЕРХПРОВОДНИКИ И ИХ АППРОКСИМАНТЫ

Для понимания механизма ВТСП в купратах необходимо иметь достоверные экспериментальные данные об их свойствах в нормальном состоянии в пределе $T \rightarrow 0$, что позволяет получить важную информацию об особенностях электронных состояний вблизи уровня Ферми. Однако слишком высокие величины $T_c \sim 100$ К и $H_{c2} \sim 100$ Тл делают очень трудными такого рода исследования. Экспериментально наблюдаемые «аномальные» транспортные свойства ВТСП-соединений, конечно, не являются уникальными, похожие особенности наблюдали также во многих других соединениях с сильными электронными корреляциями, таких как ТФ-соединения [33] или Sr₂RuO₄ [34, 35], хотя механизмы СП и природа электронного транспорта в этих системах могут быть, в принципе, различными. Например, «неметаллический» вид электросопротивления вдоль оси *с* в соединениях типа ВТСП обычно связывают с прыжковым механизмом проводимости [36], что представляется вполне обоснованным для этих практически квазидвумерных систем, тогда как в почти изотропных ТФ-системах — с магнитным рассеянием типа Кондо [33].

В этом разделе мы сначала рассмотрим влияние атомного беспорядка на физические свойства оксидного соединения со слоистой структурой $K_{0,3}WO_3$ и Sr_2RuO_4 — структурного аналога ВТСП-соединений, а затем обсудим эффекты разупорядочения в некоторых ВТСП-соединениях: YBa₂Cu₃O_x, (Nd–Ce)₂CuO₄ и Bi₂Sr₂CaCu₂O₈.

3.1. $\mathbf{K}_{0,3}$ **WO**₃ (вольфрамовая бронза), как многие оксидные соединения, обнаруживает металлический тип проводимости при некоторой критической концентрации $x_c \approx 0.1$ и в этом смысле является электронным аналогом

ВТСП-соединений. $K_{0,3}WO_3$ имеет типичную для сильнокоррелированных металлов квадратичную зависимость ρ_a при низких температурах с умеренной величиной анизотропии $\rho_c/\rho_a \approx 10$ (рис. 17) и существенной температурной зависимостью холловской концентрации носителей электронного типа [28].



Рис. 17. Зависимости $\rho_a(T)$ (*a*) и $\rho_c(T)$ (*b*) исходного (*I*), облученного быстрыми нейтронами с флюенсом $\Phi = 2,5 \cdot 10^{19}$ см⁻² и отожженного при $T_{\rm ann} = 300$ K (2), $T_{\rm ann} = 450$ K (3) монокристалла $K_{0,3}$ WO₃

Облучение быстрыми нейтронами при T = 80 К приводит к нетривиальным зависимостям ρ_a и ρ_c от Φ (рис. 18). При малых флюенсах ($\Phi < 5 \cdot 10^{18}$ см⁻²) $\rho_a(80$ К) и $\rho_c(80$ К) линейно увеличиваются с Φ :

$$\rho = \rho_0 + \rho_1 \Phi, \tag{11}$$

как и следовало ожидать для металлических систем (остаточное электросопротивление пропорционально концентрации дефектов). При $\Phi > 5 \cdot 10^{18}$ см⁻² линейная зависимость ρ переходит в экспоненциальную:

$$\rho \sim \exp\left(\Phi/\Phi_0\right),\tag{12}$$

которая ассоциируется с диэлектрическими (локализованными) электронными состояниями, для которых можно ожидать $\rho \sim \exp{(\Delta/T)}$, где Δ — щель (псевдощель), так что в предположении $\Delta \sim \Phi$ получим (12).



Рис. 18. Зависимости $\rho_a(80 \text{ K})$ (1) и $\rho_c(80 \text{ K})$ (2) от Φ ($T_{irr} = 80 \text{ K}$) монокристалла $K_{0,3}WO_3$ в полулогарифмических координатах. На вставке показана зависимость $\rho_a(T)$ в линейных координатах. Сплошные линии — подгонка с помощью выражения (13)

Во всем интервале флюенсов ρ_a и ρ_c (рис. 18) могут быть описаны формулой вида

$$\rho = \rho_0 + \rho_1 \Phi + \exp\left(\Phi/\Phi_0\right),\tag{13}$$

которую можно рассматривать просто как интерполяционную формулу между (11) и (12).

Таким образом, наблюдаемые зависимости ρ_a и ρ_c от концентрации радиационных дефектов (Φ) нужно интерпретировать как переход металлдиэлектрик (ПМД), возникающий при $\Phi \approx 5 \cdot 10^{18}$ см⁻², или $\rho_a \approx 1$ мОм · см. Используя эту величину и холловскую концентрацию носителей $n_H \approx 1.5 \cdot 10^{22}$ см⁻³ [28], из выражения (1) можно оценить длину свободного пробега электронов $l \approx 2$ Å, которая имеет величину порядка межатомного расстояния, так что присутствие локализованных состояний при $\rho_a > 1$ мОм · см вполне вероятно. Приведенные на рис. 17 температурные зависимости $\rho_a(T)$ и $\rho_c(T)$ для облученного и отожженного образца с ρ , имеющими значения, соответствующие переходной области металл–диэлектрик (см. рис. 18), действительно показывают $d\rho/dT < 0$ при низких температурах, что характерно для локализованных состояний. **3.2.** Ca_{2-x}Sr_xRuO₄. Высокое качество монокристаллов Sr₂RuO₄ и малые значения $T_c < 2$ К и $H_{c2} < 0,1$ Тл позволили, используя такие мощные экспериментальные методы, как эффект Де-Гааза–Ван-Альфена [37, 38], циклотронный резонанс [39], фотоэмиссия с угловым разрешением [40], а также численные расчеты зонной структуры [41], определить основные зонные параметры и топологию поверхности Ферми, которые в настоящее время известны с гораздо большей достоверностью, чем для любого из ВТСП-соединений.

В исходном упорядоченном Sr₂RuO₄ при T < 30 K зависимости $\rho_a(T)$ и $\rho_c(T)$ описываются ожидаемой для ферми-жидкости функцией типа (5). В области T > 100 К характер проводимости качественно меняется: $\rho_a(T)$ возрастает более медленно, чем в низкотемпературной области и, как показано в [42], может быть представлена суммой квадратичного и линейного вкладов; $ho_c(T)$ проходит через максимум при $T \sim 100$ K, а $d
ho_c/dT < 0$ вплоть до температур порядка 600 К [43]. Такое поведение гальваномагнитных свойств в Sr_2RuO_4 , так же как и в других соединениях типа ВТСП, часто интерпретируют как переход от когерентного механизма проводимости при низких температурах к некогерентному при высоких. Для сильноанизотропных систем типа ВТСП это означает, что режим межплоскостного транспорта меняется от металлического сильноанизотропного к прыжковому, связанному с одночастичным туннелированием, индуцированным магнонами или другими подходящими квазичастицами. В работе Минаката и Маено [44] изучали влияние замещения ионов Ru изовалентными немагнитными ионами Ті (тип легирования, который наиболее близок по своему воздействию на электронные свойства к исследуемому нами радиационному разупорядочению). Как было показано, увеличение x в $Sr_2Ru_{1-x}Ti_xO_4$ приводит не только к постепенному уменьшению температуры «кроссовера», которая отделяет область $d
ho_c/dT > 0$ от области $d
ho_c/dT < 0$, до полного его исчезновения при $x \sim 5\%$, но и к появлению при низких температурах области, где $d\rho_a/dT < 0$ при вполне «металлических» значениях $\rho_a < 100$ мкОм · см. Такое поведение, очевидно, не может быть интерпретировано как разновидность некогерентного (прыжкового) типа проводимости.

Разупорядочение монокристаллов Sr₂RuO₄ приводит к качественному изменению зависимостей $\rho_a(T)$ и $\rho_c(T)$ в области T < 30 К: уже при $\Psi = 1,5 \cdot 10^{19}$ см⁻² появляется отрицательный наклон $d\rho/dT < 0$, который быстро увеличивается с ростом беспорядка (рис. 19) [45]. В области T > 100 К изменения $\rho_a(T)$ и $\rho_c(T)$ не столь значительны: с ростом беспорядка $d\rho_a/dT$ немного увеличивается, а $d\rho_c/dT$ постепенно меняется от небольшой отрицательной к небольшой положительной величине. Эти зависимости качественно очень похожи на данные работы [44] для Sr₂Ru_{1-x}Ti_xO₄, однако облучение Sr₂RuO₄ нейтронами с флюенсом $\Psi = 5 \cdot 10^{19}$ см⁻² приводит к значительной более сильным изменениям $\rho_a(T)$ и $\rho_c(T)$ по сравнению с исследованной в [44] максимальной концентрацией x = 0,09.



Рис. 19. Зависимости $\rho_a(T)$ (*a*) и $\rho_c(T)$ (*б*) для исходного (*l*) и облученных нейтронами с флюенсами $1.5 \cdot 10^{19}$ см⁻² (*2*), $3 \cdot 10^{19}$ см⁻² (*3*) и $5 \cdot 10^{19}$ см⁻² (*4*) монокристаллов Sr₂RuO₄. Символы — эксперимент, сплошные линии — подгонка (выражения (3) из работы [45])

Отжиг образца, облученного быстрыми нейтронами с флюенсом $\Psi = 3 \cdot 10^{19}$ см⁻² (рис. 20), приводит к практически полному восстановлению исходной зависимости $\rho_a(T)$ при температуре отжига $T_{\rm ann} = 1000$ °C.

Зависимости $\rho_a(T)$ и $\rho_c(T)$ исходного, облученного и отожженного при разных температурах монокристалла Sr₂RuO₄ (рис. 19, 20) удается описать двухзонной моделью (выражения (3) из [45]) с двумя каналами проводимости, соответствующими переносу заряда тяжелыми и легкими носителями. Главный результат выполненного анализа состоит в том, что даже в исходных (упорядоченных) образцах присутствует канал проводимости, в котором $d\rho/dT < 0$ не только для транспорта вдоль оси c, но и внутриплоскостного транспорта, а не появляется, например, только при облучении или легировании. Таким образом, здесь нет какого-либо электронного перехода: беспорядок (радиационное разупорядочение атомного масштаба или легирование) из-за роста остаточного электросопротивления приводит лишь к постепенному уменьшению относительного вклада первого канала в полную проводимость, так что рано или поздно начинает проявляться область отрицательного наклона $d\rho/dT < 0$.



Рис. 20. Зависимости $\rho_a(T)$ (*a*) и $\rho_c(T)$ (*б*) монокристалла Sr₂RuO₄: в исходном состоянии (*I*); после облучения быстрыми нейтронами с флюенсом $3 \cdot 10^{19}$ см⁻² (2); после отжига при температурах 300 (3), 400 (4), 500 (4), 600 (6), 700 (7), 800 (8), 900 (9) и 1000 °C (*I0*). Символы — эксперимент; сплошные линии — подгонка (выражений (3) из работы [45])

Качественно аналогичное поведение транспортных свойств при атомном разупорядочении наблюдали в системе $Ca_{2-x}Sr_xRuO_4$ (x = 0, 2, 0, 5) [46]. Легирование Sr_2RuO_4 кальцием приводит к заметной перестройке электронного транспорта, в основном, его низкотемпературной части, так что та область, где наблюдается квадратичная зависимость $\rho_a(T)$ и $\rho_c(T)$, с увеличением x сужается, а коэффициент при квадратичном члене увеличивается (рис. 21–23), что соответствует существенному увеличению электронной массы.

Исходный образец с x = 0,2 показывает структурный переход при $T \approx 300$ К для H = 0, а также метамагнитный переход при T = 4,2 К для $H \approx 6$ Тл, которые проявляются как изломы на кривых $\rho_a(T)$ и $\rho_c(T)$ (рис. 21) или $d\rho_a/dT$ и $d\rho_c/dT$ (рис. 23) [47, 48]. Переход подавляется облучением и частично восстанавливается после отжига (рис. 21).

Вызванные атомным разупорядочением изменения $\rho_a(T)$ и $\rho_c(T)$ (рис. 21, 22) в целом похожи на то, что наблюдали для нелегированного Sr₂RuO₄ (рис. 20): происходит трансформация низкотемпературных квадра-



Рис. 21. Электросопротивление ρ_a (*a*) и ρ_c (*б*) как функция температуры *T* и магнитного поля *H* (вставки) для исходного (*I*), облученного быстрыми нейтронами с флюенсом $\Phi = 7,5 \cdot 10^{18}$ см⁻² (2) и отожженного при $T_{\rm ann} = 100$ (3), 200 (4), 300 (5) и 400 °C (6) монокристалла Ca_{1,8}Sr_{0,2}RuO₄

тичных зависимостей в «полупроводниковые» при относительно слабых изменениях высокотемпературной части.

Более наглядно изменения в транспорте как при легировании Sr₂RuO₄ кальцием, так и при атомном разупорядочении можно проследить на температурных зависимостях $d\rho_a/dT$ (рис. 23). Легирование приводит к значительному увеличению массы (пропорциональной наклону кривых $d\rho_a/dT$ в области низких температур) тяжелых носителей при относительно слабых изменениях параметров легких носителей. Облучение приводит к исчезновению канала тяжелых носителей, так что низкотемпературная часть $d\rho_a/dT$ становится большой отрицательной величиной, последняя уменьшается с увеличением концентрации Ca, что соответствует уменьшению магнитного рассеяния типа Кондо. При этом изменения электронного спектра легких носителей, дающих основной вклад при высоких температурах, относительно невелики.

Таким образом, приведенные здесь экспериментальные данные о влиянии облучения быстрыми нейтронами на транспортные свойства чистого и легированного кальцием Sr_2RuO_4 показали, что электронный транспорт осуществляется по двум каналам проводимости, соответствующим тяжелым и



Рис. 22. Электросопротивление ρ_a (*a*) и ρ_c (*б*) как функция *T* и *H* (вставки) для исходного (*l*), облученного при $\Phi = 7.5 \cdot 10^{18}$ см⁻² и отожженного при $T_{\rm ann} = 100$ (2), 200 (3), 300 (4) and 400 °C (5) монокристалла Ca_{1.5}Sr_{0.5}RuO₄



Рис. 23. $d\rho_a/dT$ как функция Tдля исходных (
о) и облученных (•) монокристаллов системы ${\rm Ca}_{2-x}{\rm Sr}_x{\rm RuO}_4$

легким носителям заряда. Тяжелые носители оказываются чрезвычайно чувствительными как к уровню легирования, так и к атомному беспорядку. Легирование изовалентным Са приводит к значительному увеличению массы тяжелых носителей и соответственно к сужению той температурной области, где наблюдается квадратичное (т. е. ферми-жидкостное) поведение ρ . Атомное разупорядочение приводит к подавлению канала проводимости тяжелых носителей. Напротив, легкие электроны оказываются малочувствительными как к легированию, так и к разупорядочению, что связано, главным образом, с их относительно высокой концентрацией.

3.3. УВа₂**Си**₃**О**_x, (Nd–Ce)₂**СиО**₄ и **Bi**₂**Sr**₂**CaCu**₂**O**₈. После открытия высокотемпературной сверхпроводимости в 1986 г. [49] первые же исследования

влияния отклика систем этого типа на индуцированное нейтронным облучением разупорядочение обнаружили парадоксальный, на первый взгляд, результат: экспоненциальный рост электросопротивления в нормальном состоянии (т.е. выше *N_c*) с увеличением концентрации радиационных дефектов [3, 50, 51]. Величины ρ_{ab} и ρ_c как функции Ф для монокристалла YBa₂Cu₃O₇, измеренные непосредственно в процессе облучения в низкотемпературном канале ядерного реактора, показывают экспоненциальный рост (рис. 24), начиная с самых малых величин концентрации дефектов. Так как согласно приведенным выше для К_{0,3}WO₃ соображениям (см. также рис. 18) экспоненциальная зависимость типа $\rho \sim \exp{(\Phi/\Phi_0)}$ accoциируется с диэлектрическими или локализованными электронными состояниями, наблюдаемое поведение



Рис. 24. ρ_{ab} и ρ_c при T = 80 К как функции Φ монокристалла $YBa_2Cu_3O_7$ в полулогарифмических координатах. В области $\Phi \leqslant 2 \cdot 10^{18}$ см⁻² образец является сверхпроводящим

 $\rho_{ab}(\Phi)$ и $\rho_c(\Phi)$ авторы [50] связали с существованием неметаллических электронных состояний уже в исходном (упорядоченном) состоянии. Хотя теория допускает существование сверхпроводимости в области локализованных электронных состояний [52–54], такое предположение формально противоречит металлическому виду ρ_{ab} в нормальном (не СП) состоянии (рис. 25, 26).

Изменения зависимостей $\rho_{ab}(T)$ при облучении (рис. 25) и последующем изохронном отжиге (рис. 26) показали, что по мере роста беспорядка в обла-

сти низких T в нормальном состоянии $(T>T_c)$ переход от положительного наклона $d\rho_{ab}/dT>0$ к отрицательному $d\rho_{ab}/dT<0$ происходит при $\Phi \geqslant 5\cdot 10^{18}~{\rm cm}^{-2}$ (при $\rho_{ab}(T=80~{\rm K})\geqslant 1~{\rm MOM\cdot cm}$). Этот факт можно



было бы связать с переходом металл– диэлектрик. Тем не менее при $\Phi < 5 \times 10^{18}$ см⁻² наблюдается явно экспоненциальная зависимость $\rho_{ab}(\Phi)$ вместо ожидаемой линейной (ср. с K_{0,3}WO₃, рис. 18).

Природа этих электронных состояний диэлектрического типа остается во многом неясной. При достаточно большом беспорядке, где СП полностью подавлена (при $\Phi > 6 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$, рис. 25, или при $\rho_{ab}(T = 100 \text{ K}) > 1$ мОм·см, рис. 27), электронные состояния неметаллические в том смысле, что $\sigma_{ab} \equiv 1/\rho_{ab} \rightarrow 0$ при $T \rightarrow 0$. Как $\rho_{ab}(T)$, так и $\rho_c(T)$ показывают экспоненциальную зависимость типа

$$\rho(T) \sim \exp\left(-(T_0/T)^n\right),\tag{14}$$

Рис. 25. Зависимость $\rho_{ab}(T)$ монокристаллов YBa₂Cu₃O₇: до облучения (*l*); облученных при T = 80 К нейтронами с флюенсами $2 \cdot 10^{18}$ (2), $4 \cdot 10^{18}$ (3), $6 \cdot 10^{18}$ (4), $10 \cdot 10^{18}$ (5), $20 \cdot 10^{18}$ см⁻² (6)

где показатель n варьируется от $n \approx 0.5$ для сильно разупорядоченных образцов до $n \approx 0.2$ для образцов с более умеренным беспорядком. Такое поведение обычно интерпретируют или как проводимость по локализован-

ным состояниям с переменной длиной прыжка (n = 1/4 для двухмерного и n = 1/3 для трехмерного транспорта), или как состояние с кулоновской щелью (n = 1/2). Зависимости $\rho_c(T)$ заметно отличаются от $\rho_{ab}(T)$; уже в слабо разупорядоченных (СП) образцах $d\rho_c/dT < 0$ (рис. 26) без видимых признаков перехода металл-диэлектрик. Невозможность измерений в пределе низких температур из-за чрезвычайно высоких величин H_{c2} не позволяет, однако, надежно установить точный вид зависимостей $\rho_c(T)$ в этой области.

Изменения температурных зависимостей холловского числа $n_H = V_{\text{cell}}/(R_H e)$ при облучении (рис. 28) и последующем изохронном отжиге (рис. 29) показывают, что грубо линейный тип зависимостей $n_H(T)$ приблизительно сохраняется при уменьшении (на фактор порядка 3 после облучения нейтронами с флюенсом $2 \cdot 10^{19}$ см⁻², рис. 28) абсолютной величины n_H с ростом беспорядка. Хотя природа эффекта Холла в ВТСП-соединениях



Рис. 26. Зависимость $\rho_{ab}(T)$ (*a*) и $\rho_c(T)$ (*b*) монокристалла YBa₂Cu₃O₇: до облучения (*l*); облученного при 80 К нейтронами с флюенсом $5 \cdot 10^{18}$ см⁻² (2) и отожженного при температурах 150 (3), 200 (4), 250 (5), 300 (6) и 350 К (7). Особенности в виде максимумов в низкотемпературной области зависимостей $\rho_c(T)$ связаны с началом перехода в СП-состояние



Рис. 27. Зависимость T_c от $\rho_{ab}(T = 100 \text{ K})$ монокристаллов YBa₂Cu₃O₇, облученных быстрыми нейтронами с различными флюенсами

еще не имеет однозначной интерпретации (нормальный или аномальный), относительно слабое изменение его величины при разупорядочении вступает в видимое противоречие со значительным увеличением ρ_{ab} при разупорядочении (5 порядков после облучения с флюенсом $2 \cdot 10^{19}$ см⁻², рис. 25).

1566 КАРЬКИН А.Е., ГОЩИЦКИЙ Б.Н.



Рис. 28. Температурные зависимости холловского числа $n_H = V_{\rm cell}/(R_H e)$ исходного (1) и облученных нейтронами с флюенсами $0.5 \cdot 10^{19}$ (2), $1.0 \cdot 10^{19}$ (3), $1.5 \cdot 10^{19}$ (4), $2.0 \cdot 10^{19}$ см⁻² (5) монокристаллов YBa₂Cu₃O₇



Рис. 29. Зависимости $n_H(T)$ исходного (*I*), облученного при 80 К нейтронами с флюенсом $5 \cdot 10^{18}$ см⁻² (2) и отожженного при температурах 150 (3), 200 (4), 250 (5), 300 (6) и 350 К (7) монокристалла YBa₂Cu₃O₇



Рис. 30. Зависимости $\chi(T)$ (при H||c) исходного (I), облученных нейтронами с флюенсами $2 \cdot 10^{18}$ (2) и $5 \cdot 10^{18}$ см⁻² (3) монокристаллов YBa₂Cu₃O₇. Светлые точки охлаждение без магнитного поля (ZFC); темные — охлаждение в магнитном поле (FC)

Измерения dc-восприимчивости на сквид-магнитометре (рис. 30) показали, что СП-переход в облученных монокристаллах остается относительно узким, так что разупорядоченное состояние является пространственно однородным, по крайней мере, в масштабе длины когерентности $\xi_{ab} \approx 10$ Å. Полное 100 %-е экранирование (FC-кривые на рис. 30) и 40 %-й эффект Мейснера (ZFC-кривые), типичный для монокристаллов YBa₂Cu₃O₇, также практически не меняются при облучении. Это свидетельствует о том, что нет (возможного) пространственного расслоения образца на СП и нормальную фазы, снова в масштабе ξ_{ab} .

Оценка изменений первого критического поля H_{c1} в монокристаллах YBa₂Cu₃O₇, облученных нейтронами с флюенсом $2 \cdot 10^{18}$, $5 \cdot 10^{18}$ и 10×10^{18} см⁻² [55], показала быстрое, экспоненциальное как функция T_c (рис. 31), уменьшение H_{c1}^{\perp} ($H \perp ab$) и H_{c1}^{\parallel} ($H \parallel ab$) при разупорядочении. Величины H_{c1}^{\perp} и H_{c1}^{\parallel} можно представить в виде [56]

$$H_{c1}^{\perp} = \frac{\Phi_0}{4\pi\lambda_{ab}^2 \ln\left(\lambda_{ab}/\xi_c\right)}, \quad H_{c1}^{||} = \frac{\Phi_0}{4\pi\lambda_{ab}\lambda_c \ln\left(\lambda_{ab}/d\right)}$$

они определяются, в основном, соответствующими величинами глубины проникновения λ_{ab} , λ_c и длины когерентности ξ_{ab} , ξ_c (d — межплоскостное расстояние). Так как в чистом пределе

$$\frac{1}{\lambda_{ab}^2} = \frac{4\pi e^2 n_s}{mc^2},$$

где m — масса носителей, движущихся в плоскости, то H_{c1}^{\perp} грубо пропорционально концентрации сверхпроводящих электронов n_s . Значительное (на два порядка) уменьшение H_{c1} при разупорядочении (рис. 31) означает, таким образом, сильное уменьшение n_s , что плохо согласуется с относительно слабым уменьшением холловской концентрации носителей n_H (рис. 28).

Уменьшение содержания кислорода x в соединении YBa₂Cu₃O_x приводит к появлению вакансий в CuO-цепочках кристаллической решетки (позиции O4), однако дефекты этого типа качественно отличаются от радиационных дефектов, образующихся при нейтронном облучении. Так как CuO-цепочки играют роль «резервуара» свободных носителей заряда, то дефицит кислорода уменьшает концентрацию носителей дырочного типа, не приводя к заметному рассеянию носителей, предположительно движущихся в плоскости CuO₂. Уменьшение x значительно уменьшает n_H , что приводит к приблизительно пропорциональному увеличению ρ_{ab} без существенного изменения температурной зависимости $\rho_{ab}(T)$, тогда как при облучении, напротив, содержание кислорода не меняется [3], что приводит к относительному слабому изменению n_H в области низких температур, но появляется сильное рассеяние движущихся в плоскости носителей заряда на дефектах, приводящее к сильному увеличению ρ_{ab} , особенно в низкотемпературной области [57].

Влияние атомного разупорядочения на транспортные свойства YBa₂Cu₃O_x качественно очень похоже на то, что наблюдали для стехиометрического соединения YBa₂Cu₃O₇. Из-за более низкой холловской концентрации n_H в YBa₂Cu₃O_x наблюдается более быстрая деградация СП при разупорядочении. Так, например, в монокристаллах YBa₂Cu₃O_{6,4} СП полностью подавляется уже после облучения нейтронами с флюенсом $2 \cdot 10^{18}$ см⁻² [57]. Переход от положительного наклона $\rho_{ab}/dT > 0$ к отрицательному $\rho_{ab}/dT < 0$ наблюдается соответственно при больших значениях ρ_{ab} , так, например, в YBa₂Cu₃O_{6,6} — при $\rho_{ab}(T = 80 \text{ K}) \ge 2 \text{ мОм} \cdot \text{см}$ [57].





Рис. 31. Первое критическое поле H_{c1} как функция T_c монокристаллов YBa₂Cu₃O₇, облученных нейтронами с различными флюенсами. I - H||c; 2 - H||ab

Рис. 32. Зависимость ρ_{ab} и ρ_c при T = 80 К от Φ для монокристалла $\mathrm{Nd}_{1,82}\mathrm{Ce}_{0,18}\mathrm{CuO}_4$ в полулогарифмических координатах

Отличительными особенностями соединений системы $Nd_{2-x}Ce_xCuO_4$ являются проводимость электронного типа со слабой зависимостью $n_H(T)$ и относительно низкая величина $T_c \approx 30$ К. Величины ρ_{ab} и ρ_c имеют приблизительно квадратичные зависимости от T (рис. 33), ρ_c/ρ_{ab} заметно больше, чем в YBa₂Cu₃O_x и достигает значений порядка $10^4 - 10^5$. ρ_{ab} и ρ_c монокристалла Nd_{1,82}Ce_{0,18}CuO₄ как функции Φ показывают экспоненциальный рост (рис. 32), в полной аналогии с поведением YBa₂Cu₃O₇ (рис. 24).

Изменения зависимостей $\rho_{ab}(T)$ при облучении и последующем изохронном отжиге (рис. 33) также очень похожи на соответствующие изменения в YBa₂Cu₃O₇ (рис. 25, 26). Увеличение $\rho_c(T)$ при разупорядочении в целом более медленное, так что анизотропия ρ_c/ρ_{ab} уменьшается как при высоких, так и при низких температурах.



Рис. 33. Температурные зависимости ρ_{ab} (*a*) и ρ_c (*б*) исходного (*1*), облученного при 80 К нейтронами с флюенсом $5 \cdot 10^{18}$ см⁻² (2) и отожженного при температурах 150 (3), 200 (4), 250 (5), 300 (6) и 350 К (7) монокристалла Nd_{1,82}Ce_{0,18}CuO₄

Электросопротивления ρ_{ab} и ρ_c в низкотемпературной области также могут быть описаны экспоненциальными зависимостями типа (14) с показателем n порядка 0,2–0,3.

Соединение Bi₂Sr₂CaCu₂O₈ имеет проводимость дырочного типа и $T_c \approx 80-90$ К. Зависимость $\rho_{ab}(T)$ выше T_c становится приблизительно линейной (рис. 35), тогда как $\rho_c(T)$ — полупроводникового вида, $d\rho_c/dT < 0$. ρ_c/ρ_{ab} , так же, как и в Nd_{1,82}Ce_{0,18}CuO₄, достигает значений порядка 10^4-10^5 .

Электросопротивление ρ_{ab} монокристалла Bi₂Sr₂CaCu₂O₈ как функция Φ показывает экспоненциальный рост (рис. 34), однако заметно более медленный, чем в YBa₂Cu₃O₇ и Nd_{1,82}Ce_{0,18}CuO₄. Изменения $\rho_c(\Phi)$ имеют более сложный характер: при малых Φ величина ρ_c практически не меняется, и только при $\Phi > 5 \cdot 10^{18}$ см⁻² наблюдается рост, близкий к экспоненциальному.

В облученных нейтронами с флюенсом $5 \cdot 10^{18}$ см⁻² монокристаллах Bi₂Sr₂CaCu₂O₈, так же как и в YBa₂Cu₃O₇ (рис. 26), при T < 100 K возникает область отрицательного наклона $d\rho_{ab}/dT < 0$, а при T > 200 K сохраняется линейная зависимость практически с тем же наклоном, что и в исходном образце (рис. 35). Величина $d\rho_c/dT < 0$ как в исходных, так и в облученных образцах.

Таким образом, изменения свойств в ВТСП-системах при атомном разупорядочении носят достаточно универсальный характер. Сверхпроводимость полностью подавляется при флюенсах нейтронного облучения порядка



Рис. 34. Зависимости электросопротивлений ρ_{ab} и вдоль оси $c \rho_c$ монокристалла Bi₂Sr₂CaCu₂O₈ при T = 80 K от Φ в полулогарифмических координатах

 $(2-5) \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-2} (\rho_{ab}(T) = 80 \text{ K}) \sim$ 1 мОм · см). Для транспорта в плоскости при разупорядочении наблюдается появление отрицательного наклона $d\rho_{ab}/dT < 0$ в области низких температур в нормальном состоянии $(T > T_c)$ с постепенным переходом при большом беспорядке к чисто экспоненциальным температурным зависимостям, характерным для локализованных электронных состояний. При этом отсутствуют видимые признаки ПМД, так что ρ_{ab} при фиксированной температуре (T = 80 K) увеличивается экспоненциально с ростом нейтронного флюенса, $\rho \sim$ $\exp{(\Phi/\Phi_0)}$, начиная с самых малых степеней беспорядка. Холловская концентрация носителей показывает относительно небольшие изменения при разупорядочении, так что значительный рост ρ связан с заметным уменьшением подвижности носителей заряда, что также указывает на близость электронных состояний в ВТСПсистемах к локализованным.

ЯМР-исследования, проведенные на тех же образцах [3, 58–60], показали, что вызванная нейтронным облучением дегра-

дация сверхпроводимости сопровождается значительным уменьшением плотности состояний $N(E_F)$. Исследования с помощью этой локально чувствительной методики показали, что, по крайней мере, в области «умеренного» беспорядка ($\Phi \leq 1 \cdot 10^{19}$ см⁻²), в которой проведено большинство экспериментальных работ, электронная система остается пространственнооднородной. Другое важное экспериментальное наблюдение в работах [58– 60] — это появление кюри-вейссовского вклада в магнитную восприимчивость вследствие возникновения при разупорядочении локализованных магнитных моментов на атомах меди в плоскостях CuO₂, интенсивность которого пропорциональна Φ или концентрации радиационных дефектов. Появление этой «дефектной» меди свидетельствует о том, что система сильновзаимодействующих электронов проводимости и магнитных моментов меди, предположительно ответственная за существование BTCП, при атомном разупорядочении разрушается, распадаясь при этом на две слабовзаимодействующие системы: локализованные магнитные моменты и электроны проводимости, также локализованные в той или иной степени. Отметим, что согласно структурным исследованиям облученных быстрыми нейтронами образцов, относящихся к ВТСП-системам [4, 61, 62], в области флюенсов $\Phi \sim 5 \cdot 10^{18}$ см⁻², где уже наблюдается полная деградация СП, радиационные нарушения кристаллической структуры относительно невелики, по крайней мере, по сравнению с возникающими при $\Phi \sim 5 \cdot 10^{19}$ см⁻² предельно возможными, приводящими к значительным структурным искажениям и аморфизации.



Рис. 35. Температурные зависимости электросопротивлений ρ_{ab} (*a*) и ρ_c (*б*) исходного (*1*), облученного при 80 К нейтронами с флюенсом $5 \cdot 10^{18}$ см⁻² и отожженного при температурах 300 (2) и 350 К (*3*) монокристалла Bi₂Sr₂CaCu₂O₈

В работах [63–65] было исследовано влияние 2,5-МэВ электронного облучения на СП и транспортные свойства ВТСП-систем YBa₂Cu₃O_x, x = 6,6-7,0. Отметим, что из-за низкой передачи энергии электронов атомам кристаллической решетки при данном виде облучения создаются преимущественно точечные дефекты, статистически распределенные по объему образца, тогда как при облучении быстрыми нейтронами могут образовываться более сложные дефекты. Тем не менее электронное облучение очень хорошо воспроизводит все основные эффекты, наблюдаемые при облучении быстрыми нейтронами: экспоненциальная зависимость ρ_{ab} от флюенса облучения, отсутствие значительного, по сравнению с величиной T_c , уширения СП-перехода, сравнимая скорость уменьшения T_c в зависимости от ρ_{ab} , а также более быстрое уменьшение T_c в кристаллах с пониженным содержанием кислорода.

4. СОЕДИНЕНИЯ С ТЯЖЕЛЫМИ ФЕРМИОНАМИ

Считается, что основное состояние ТФ-систем возникает при непрерывном переходе от высокотемпературной фазы, в которой f-электроны выглядят как локализованные и имеют определенный магнитный момент, к низкотемпературной ФЖ-фазе, в которой образуются связанные состояния, соответствующие когерентному движению тяжелых носителей заряда [66]. Если при высоких температурах атомы Се имеют магнитный момент, ожидаемый для данного зарядового состояния, а электроны проводимости показывают «обычное» магнитное рассеяние типа Кондо, то при понижении температуры магнитный момент экранируется, а элементарные возбуждения, соответствующие ТФ-состояниям, рассеиваются только сами на себе (электрон-электронное рассеяние, приводящее к квадратичной зависимости ρ) и на несовершенствах кристаллической решетки. Далее возможны несколько сценариев.

В классических соединениях типа CeCu₆ или CeAl₃ температурные зависимости физических свойств (намагниченность, электронная теплоемкость, ρ) хорошо описываются теорией ферми-жидкости Ландау в более или менее широкой области T = 0,1-10 К. Другой возможный вариант — это возникновение СП с необычным типом симметрии параметра порядка и, вероятно, механизмом спаривания, причем тяжелые носители принимают непосредственное участие в СП. Следующий сценарий — это возникновение магнитного (как правило, АФМ) упорядочения, при котором подсистемы локализованных моментов и электронов проводимости снова «расцепляются», но ТФ-состояния наблюдаются в области низких температур при $T > T_N$. И, наконец, возможно появление НФЖ-поведения, при котором электронные свойства не описываются теорией Ландау вплоть до самых низких температур порядка нескольких мК. В соответствии с этими сценариями рассмотрим эффекты радиационного разупорядочения для этих четырех классов соединений.

4.1. Антиферромагнитные соединения. Соединения этого типа интересны тем, что при подавлении АФМ-упорядочения внешним воздействием (давление, легирование, магнитное поле) в окрестности исчезновения магнитного порядка во многих случаях возникает НФЖ-поведение различных физических состояний. Например, состояния такого типа, которые сосуществуют с СП, появляются в соединениях CePd₂Si₂ и CeCu₂Ge₂ при приложении высокого давления [33].

Атомное разупорядочение приводит к качественно похожим изменениям транспортных свойств в соединениях CeCu₂Ge₂, CePd₂Ge₂ и CePd₂Si₂ (рис. 36) [67, 68]. АФМ-переход на зависимостях $\rho(T)$ проявляется как пик в



Рис. 36. Зависимости $\rho(T)$ исходного (1), облученного нейтронами с флюенсом $\Phi = 2 \cdot 10^{19}$ см⁻² (2) и отожженного при 100 (3), 200 (4), 300 (5) и 400 °С (6) поликристаллов CeCu₂Ge₂ (a) и CePd₂Ge₂ (b), монокристалла CePd₂Si₂ (b)

окрестности точки Нееля T_N , что связано с магнитным критическим рассеянием, возникающим вблизи точки магнитного упорядочения [69]. Облучение приводит к более (CePd₂Si₂) или менее (CeCu₂Ge₂, CePd₂Ge₂) быстрому по-

давлению АФМ-перехода, так что T_N приблизительно линейно уменьшается с ростом ρ_0 (рис. 37).

Разупорядочение приводит к существенным изменениям в области низких температур — наблюдаемая при $T > T_N$ квадратичная зависимость ρ от



Рис. 37. T_N как функция ρ_0 для моно- (\Box) и поликристаллов (\circ) CePd₂Si₂

при $T > T_N$ квадратичная зависимость ρ от T значительно ослабляется, что свидетельствует о подавлении состояний с тяжелыми фермионами. Изменения в области высоких температур сводятся лишь к параллельному сдвигу кривых из-за увеличения ρ_0 .

Более ясно подавление ТФ-состояний видно на зависимостях $R_H(T)$ (рис. 38). В исходном состоянии $R_H(T)$ имеют сложные немонотонные зависимости, что связано с присутствием тяжелых и легких носителей, которые дают основной вклад в транспорт соответственно при низких и высоких температурах. Кроме того, возможен вклад от аномального эффекта Холла, связанного с магнитным рассеянием, которое может быть существенным как вблизи T_N (критическое рассеяние), так и при $T > T_N$ (рассеяние Кондо). В области T < 100 К разупорядочение приводит к значительному увеличению R_H и появлению ясно видимой логарифмической зависимости $R_H(T)$, свя-

занной с кондовским рассеянием, из-за уменьшения электронного (отрицательного) вклада тяжелых носителей в транспорт.

Чтобы понять количественные изменения транспортных свойств при разупорядочении, используем выражения для многозонной модели, аналогичные (6), которые запишем в виде

$$1/\rho(T) = 1/\rho_{\rm I}(T) + 1/\rho_{\rm II}(T),$$

$$\rho_{\rm I}(T) = \rho_{0\rm I} + A_{\rm I}T^{m},$$

$$\rho_{\rm II}(T) = \rho_{0\rm II} + A_{\rm II}T^{n} - B_{\rm II} \ln T,$$

(15)

где индексы I и II относятся к тяжелым и легким носителям, m = 2, n = 2 для электрон-электронного или n = 1 для электрон-фононного преобладающих типов рассеяния, а член $(-B_{\rm II} \ln T)$ описывает магнитное (кондовское) рассеяние. С помощью выражений (15) удается хорошо описать экспериментальные кривые для исходных и разупорядоченных образцов (при $T > T_N$) с устойчивыми значениями подгоночных параметров m = 2 и менее определенными параметрами $n \approx 2$ (CeCu₂Ge₂, CePd₂Si₂) и $n \approx 1$ (CePd₂Ge₂).



Рис. 38. $R_H(T)$ в поле H = 13,6 Тл исходного (1) и облученного нейтронами с флюенсом $\Phi = 2 \cdot 10^{19}$ см⁻² (2) поликристаллов CeCu₂Ge₂ (*a*) и CePd₂Ge₂ (*b*), монокристалла CePd₂Si₂ (*b*)

Показанный на рис. 39 пример разделения парциальных вкладов $\rho_{\rm I}(T)$ и $\rho_{\rm II}(T)$ фактически свидетельствует о точности воспроизведения степенных зависимостей, определенных выражениями (15), и качественном различии



Рис. 39. Температурные зависимости парциальных вкладов $\rho_{I}(T)$ (*a*) и $\rho_{II}(T)$ (*b*), определенных в тексте (см. (15)), для поликристалла CePd₂Ge₂. Обозначения кривых, как на рис. 36

поведения тяжелых и легких носителей заряда при разупорядочении. Для легких носителей происходит увеличение параметра ρ_{0II} без существенного изменения A_{II} , как и ожидается для «обычных» металлов при разупорядочении (правило Маттиссена). Параметр B_{II} относительно мал и показывает небольшое увеличение, связанное, очевидно, с усилением кондовского рассеяния. Для тяжелых носителей подгоночные параметры ρ_{0I} и A_I показывают чрезвычайно сильное (более чем на два порядка) увеличение при разупорядочении, что свидетельствует о значительном уменьшении площади Ферми (см. (1)) или концентрации тяжелых носителей заряда. Другая возможность — одновременное увеличение электронной массы m^* и очень сильное (на три порядка) уменьшение длины свободного пробега носителей без изменения их концентрации — кажется маловероятной.

Отметим, что квадратичная зависимость $\rho_I(T)$ прекрасно воспроизводится как в исходном, так и в разупорядоченном состоянии CePd₂Ge₂, так же, как и для CeCu₂Ge₂ и CePd₂Si₂. Таким образом, ФЖ-состояние при подавлении АФМ-перехода разупорядочением оказывается относительно устойчивым в том смысле, что отсутствует переход к НФЖ-поведению, как это наблюдали, например, при воздействии высокого давления в CeCu₂Ge₂, CePd₂Si₂ [66]. **4.2.** СеСu₆. Из-за сильного взаимодействия магнитных моментов с электронами проводимости и соответственно аномально большой электронной массы $m^* \Phi X$ -поведение в СеСu₆ обнаруживается лишь при достаточно низких температурах T < 0,3 К [70]. При T > 1 К поведение электронной теплоемкости $C_{\rm el}(T)$, восприимчивости $\chi(T)$ и $\rho(T)$ больше похоже на то, которое наблюдается для соединений, причисляемых к системам с H ΦX -поведением. Отличительная особенность температурной зависимости $\rho(T)$ в СеСu₆ по сравнению с А ΦM -соединениями СеСu₂Ge₂, CePd₂Ge₂ и CePd₂Si₂ — это более значительный логарифмический (кондовский) вклад, который становится существенным при уже достаточно высоких температурах $T \leq 150$ К, что приводит к появлению максимума в $\rho(T)$ при $T \approx 10$ К, не связанного с каким-либо магнитным упорядочением (рис. 40).

Так же, как и в АФМ-соединениях, разупорядочение приводит к подавлению ТФ-состояний, но теперь в облученных образцах отсутствуют даже следы этих состояний, так что при низких температурах логарифмический член преобладает в зависимостях $\rho(T)$ и $R_H(T)$ (рис. 40). Зависимости $\rho(T)$ хорошо описываются выражениями (15) в интервале температур 1,5–380 К с достаточно устойчивыми величинами параметров m = 2 и n = 2.

В области высоких температур кюри-вейссовская зависимость для обратной восприимчивости

$$\chi^{-1} = C_{\rm CW} / (T + T_0) \tag{16}$$

 $(C_{\rm CW}$ — постоянная Кюри–Вейсса; T_0 — парамагнитная температура Кюри) при облучении сохраняется при небольших увеличении $C_{\rm CW}$ и уменьшении T_0 (рис. 40). В области низких температур радиационные эффекты более существенны. Если в исходном образце χ при понижении температуры показывает тенденцию к насыщению, что связано с кондовским экранированием локализованных моментов электронами проводимости, то в облученном образце этот эффект в значительной мере ослабляется. Вследствие этого зависимость типа (16) в облученном образце сохраняется при более низких температурах ($T \ge 15$ K) по сравнению с исходным ($T \ge 40$ K).

Измерения электронной теплоемкости C/T исходного (1) и облученного нейтронами с флюенсом $\Phi = 2 \cdot 10^{19}$ см⁻² (2) поликристалла CeCu₆ в интервале T = 1,8-100 К показали менее значительные изменения (рис. 40). C/T при разупорядочении уменьшается в целом (~ 5% при T = 1,8 К и ~ 15% при T = 10 К) без заметного изменения характера температурной зависимости (приблизительно логарифмической). Такое поведение C/T, на наш взгляд, согласуется с высказанным выше предположением о незначительном изменении электронной массы. Для более детального понимания происходящих при облучении изменений параметров электронной системы необходимы отсутствующие к настоящему времени измерения теплоемкости в области более низких температур.



Рис. 40. Зависимости $\rho(T)$ (*a*), $R_H(T)$ (*b*), $\chi(T)$ (*b*) и C/T (*c*) исходного (*I*), облученного нейтронами с флюенсом $\Phi = 2 \cdot 10^{19}$ см⁻² (2) и отожженного при 200 (3) и 300 °С (4) поликристалла СеСи₆

Сравнение температурных зависимостей $R_H(T)$, $\rho(T)$ и $\chi(T)$ позволяет выделить нормальный и аномальный вклады в полный коэффициент Холла, так как (см., напр., [69])

$$R_H(T) = R_N(T) + c_s \rho(T) \chi(T)$$

(здесь $R_H(T)$, $R_N(T)$ — полный и нормальный коэффициенты Холла соответственно; c_s — постоянная, характеризующая интенсивность магнитного рассеяния электронов проводимости), то, анализируя линейный участок зависимости $R_H(T)$ как функции $\rho(T)\chi(T)$, можно выделить оба вклада. Такой анализ показывает (рис. 41), что в ис-

ходном образце СеСи₆ линейный закон выполняется для области $T \ge$ 15 К; экстраполяция к $\rho(T)\chi(T) =$ 0 дает $R_H \approx -0.05 - 0.1$ см³/Кл, что соответствует реалистичной величине холловской концентрации $n_H \approx$ 10^{22} cm⁻³. В облученном образце практически во всем температурном интервале T = 1,8-330 К наблюдается приблизительно линейная зависимость R_H от $\rho \chi$. Следовательно, аномальный член дает преобладающий вклад в полный коэффициент Холла в исходном образце при высоких температурах и в облученном образце во всем интервале температур. Отсутствие нормального вклада в области низких температур в облученном образце также подтверждает подавление ТФ-состояний при разупорядочении.



Рис. 41. $R_H(T)$ как функция $\rho\chi$ исходного (I) и облученного нейтронами с флюенсом $\Phi = 2 \cdot 10^{19}$ см⁻² (2) поликристалла CeCu₆

4.3. Соединения с НФЖ-поведением CeNi₂Ge₂ и CeCu₂Si₂. Соединения CeNi₂Ge₂ и CeCu₂Si₂, относящиеся к системам с НФЖ-поведением, характеризуются, в частности, грубо линейной зависимостью $\rho(T)$ в пределе низких температур вместо ожидаемой квадратичной. Однако энергетический (температурный) масштаб взаимодействий, характеризуемый температурой Кондо T_K , существенно различается в этих двух случаях. Так, если в CeCu₂Si₂ линейная зависимость $\rho(T)$ наблюдается только при достаточно низких T < 1,7 К [66, 71], то в CeNi₂Ge₂ — в достаточно широкой области T = 0,01-10 К [72] (рис. 42–44).

Так же, как в АФМ-соединениях и СеСu₆, разупорядочение CeNi₂Ge₂ приводит к подавлению состояний с тяжелыми фермионами, однако в образцах, облученных нейтронами с флюенсом $\Phi = 2 \cdot 10^{19}$ см⁻², линейный член в зависимости $\rho(T)$ еще вполне наблюдаем при низких температурах (рис. 42). Зависимости $\rho(T)$ хорошо описываются выражениями (15) в интервале T = 1,5-380 K с достаточно устойчивыми величинами параметров m = 1 и n = 2. Разделение парциальных вкладов $\rho_I(T)$ и $\rho_{II}(T)$ для соединения CeNi₂Ge₂ показывает хорошее воспроизведение линейных зависимостей $\rho_I(T)$ для тяжелых носителей в исходных и разупорядоченных образцах

1580 КАРЬКИН А.Е., ГОЩИЦКИЙ Б.Н.



Рис. 43. Температурные зависимости парциальных вкладов $\rho_{\rm I}(T)$ (*a*) и $\rho_{\rm II}(T)$ (б) для поликристалла CeNi₂Ge₂, обозначения кривых, как на рис. 42

(рис. 43). Подгоночные параметры ρ_{0I} и A_I показывают сильное (почти на два порядка) увеличение при разупорядочении, что также может быть интерпретировано как уменьшение концентрации тяжелых носителей.

Исследования на монокристаллах CeNi₂Ge₂ показали [68], что в исходном образце анизотропия электросопротивления ρ_c/ρ_a при высоких температурах имеет величину порядка 0,5, а при низких — более 3 (рис. 44). Это связано с существенно различной анизотропией эффективных электронных масс легких и тяжелых носителей, которые дают преобладающий вклад при высоких и низких температурах соответственно. Облучение приводит к уменьшению ρ_c/ρ_a в области низких температур без заметного ее изменения при высоких температурах, что также подтверждает факт подавления тяжелых носителей с НФЖ-поведением.



Рис. 44. Зависимости $\rho_a(T)$ исходного (*I*), облученного нейтронами с флюенсом $\Phi = 2 \cdot 10^{19}$ см⁻² и отожженного при 100 (2), 150 (3) 200 (4), 300 (5), 400 (6) и 500 °С (7) монокристалла CeNi₂Ge₂. На вставке показаны температурные зависимости ρ_c/ρ_a

Изменения зависимостей $R_H(T)$ при разупорядочении приводят к увеличению $R_H(T)$ в области низких T из-за уменьшения электронного (отрицательного) вклада тяжелых носителей в транспорт, так что в достаточно сильно разупорядоченных образцах (кривые 2–4 на рис. 45) $R_H \sim -\ln T$.

1582 КАРЬКИН А.Е., ГОЩИЦКИЙ Б.Н.



Рис. 45. Зависимость $R_H(T)$ в поле H = 13,6 Тл исходного (1), облученного нейтронами с флюенсом $\Phi = 2 \cdot 10^{19}$ см⁻² и отожженного при 100 (2), 150 (3) 200 (4), 300 (5), и 400 °С (6) монокристалла CeNi₂Ge₂. На вставке — R_H как функция H при T = 4,2 К

Специфика транспорта в соединении CeCu₂Si₂ состоит в том, что только в области $T \leq 10$ К в исходных образцах заметен вклад тяжелых носителей (рис. 46), тогда как при более высоких температурах преобладает вклад легких носителей с преимущественным магнитным (кондовским) типом рассеяния. Этот магнитный вклад в $\rho(T)$ настолько велик, что на его фоне в области высоких температур незаметны электрон-электронный (или электронфононный) и примесный вклады, так что разупорядочение приводит лишь к относительно небольшому увеличению ρ за счет увеличения рассеяния на радиационных дефектах (рис. 46). Так же, как и в CeCu₆ (рис. 40), в облученных образцах CeCu₂Si₂ виден только логарифмический вклад в $\rho(T)$.

Эффект подавления ТФ-состояний при разупорядочении более ясно виден на зависимостях $R_H(T)$: за счет уменьшения электронного (отрицательного) вклада тяжелых носителей в транспорт происходит увеличение $R_H(T)$ в области низких температур (вставка на рис. 46).

Таким образом, состояния с НФЖ-поведением при разупорядочении также оказываются относительно устойчивыми в том смысле, что отсутствует переход к ферми-жидкостному поведению.



Рис. 46. Температурные зависимости $\rho(T)$ исходного (1), облученного нейтронами с флюенсом $\Phi = 2 \cdot 10^{19}$ см⁻² и отожженного при 100 (2), 200 (3) и 300 °С (4) монокристалла CeCu₂Si₂. На вставке — температурные зависимости $R_H(T)$ в поле = 13,6 Тл

4.4. PrOs₄**Sb**₁₂ **и LaRu**₄**Sb**₁₂. СП-соединения $PrOs_4Sb_{12}$ ($T_c \approx 1,8$ K) и LaRu₄Sb₁₂ ($T_c \approx 3,5$ K) с кубической структурой скуттерудита относятся к ТФ-системам, но с достаточно различными значениями m^* . Если в LaRu₄Sb₁₂ $m^* < 10$ (см. также рис. 2), то в $PrOs_4Sb_{12}$ — порядка 50 [73–75]. Система $PrOs_4Sb_{12}$ имеет сложную схему расщепления f-уровней кристаллическим полем [73, 74], что приводит к довольно необычному поведению электросопротивления в зависимости от температуры и магнитного поля (рис. 47).

Разупорядочение приводит к значительным изменениям характера низкотемпературного поведения $\rho(T)$ (рис. 47) [76, 77]. В поле H = 0 при разупорядочении наблюдается увеличение наклона $d\rho/dT$, тогда как в поле H = 13,6 Тл квазилинейная зависимость $\rho(T)$ трансформируется в приблизительно логарифмическую. Это указывает на то, что эффекты расщепления (и сдвига) *f*-уровней магнитным полем также существенны и в разупорядоченных образцах. В области высоких температур изменения $\rho(T)$ при разупорядочении сводятся к постепенному изменению наклона от $d\rho/dT > 0$ в исходном образце к $d\rho/dT < 0$ в разупорядоченном, что связано, очевидно, с усилением магнитного рассеяния.



Рис. 47. *a*) $\rho(T)$ исходного (*I*), облученного нейтронами с флюенсом $\Phi = 2 \cdot 10^{19}$ см⁻² и отожженного при 100 (2), 150 (3), 200 (4), 250 (5), 300 (6), 350 (7) и 400 °C (8) монокристалла PrOs₄Sb₁₂. *б*) Низкотемпературная часть $\rho(T)$ в магнитном поле H = 0 (светлые символы) и H = 13,6 Тл (темные символы), кривые сдвинуты по оси ординат

Изменения зависимостей $R_H(T)$ при разупорядочении PrOs₄Sb₁₂ в целом согласуются с фактом увеличения интенсивности магнитного рассеяния, приводящего к доминирующему вкладу магнитного происхождения (рис. 48). По аналогии с другими ТФ-системами такое поведение $R_H(T)$ при разупорядочении PrOs₄Sb₁₂ может быть интерпретировано в целом как подавление ТФ-состояний, однако с существенно более сложными деталями этих изменений из-за более сложной схемы расщепления *f*-уровней Pr по сравнению с Ce.

Изменения зависимостей $\rho(T)$, $R_H(T)$ при разупорядочении LaRu₄Sb₁₂ менее существенны по сравнению с изменениями соответствующих свойств в рассмотренных выше системах с тяжелыми фермионами. Основной эффект радиационного разупорядочения в $\rho(T)$ сводится к увеличению ρ_0 при относительно слабых изменениях температурных зависимостей (рис. 49).

Облучение LaRu₄Sb₁₂ нейтронами с флюенсом $\Phi = 7 \cdot 10^{18}$ см⁻² приводит к полной деградации СП при относительно слабом изменении транспортных свойств. Сверхпроводимость вновь появляется (при $T \ge 1.5$ K) только после отжига при $T_{\rm ann} = 300$ °C, $\rho_0 \approx 100$ мкОм см (рис. 50). Производная





Рис. 48. Зависимости $R_H(T)$ в поле H = 13,6 Тл исходного (I), облученного нейтронами с флюенсом $\Phi = 2 \cdot 10^{19}$ см⁻² (2), отожженного при 100 (3), 200 (4), 300 (5) и 400 °С (6) монокристалла PrOs₄Sb₁₂

Рис. 49. $\rho(T)$ исходного (1), облученного нейтронами с флюенсом $\Phi = 7 \cdot 10^{18}$ см⁻² и отожженного при 100 (2), 150 (3), 200 (4), 250 (5), 300 (6), 350 (7), 400 (8), 450 (9) и 500 °С (10) монокристалла LaRu₄Sb₁₂

 $-dH_{c2}/dT$ увеличивается приблизительно линейно с ростом ρ_0 , что может быть интерпретировано (см. (9)) как постоянство $N(E_F)$. Тем не менее быстрое по сравнению с обычными сверхпроводниками типа MgB₂ и MgCNi₃ уменьшение T_c при разупорядочении явно указывает на необычный (нефононный) механизм СП в LaRu₄Sb₁₂.

Согласно структурным исследованиям облученных быстрыми нейтронами образцов, относящихся к ТФ-системам [78], радиационные нарушения кристаллической структуры при облучении нейтронами с флюенсом $\Phi \sim 2 \times 10^{19}$ см⁻² относительно невелики, так что изменения структурных параметров (например, вызванного атомным разупорядочением роста среднеквадратичных атомных смещений $\langle u^2 \rangle$) сравнимы по величине с теми изменениями, которые возникают в исходных (необлученных) образцах при увеличении температуры от гелиевой до комнатной.

Таким образом, изменения свойств ТФ-систем при атомном разупорядочении носят достаточно универсальный характер. Различные квантовые эффекты, проявляющиеся в области низких температур (ТФ-состояния, СП

1586 КАРЬКИН А.Е., ГОЩИЦКИЙ Б.Н.



Рис. 50. Зависимости $H_{c2}(T)$ исходного (1), облученного нейтронами с флюенсом $\Phi = 7 \cdot 10^{18}$ см⁻² (2) и отожженного монокристалла LaRu₄Sb₁₂, обозначения кривых, как на рис. 49. На вставке показана производная $-dH_{c2}/dT$ как функция ρ_0

с необычной симметрией порядка, магнитное упорядочение), оказываются чрезвычайно чувствительными к радиационным дефектам. Относительно умеренный структурный беспорядок приводит к быстрому подавлению АФМупорядочения (CePd₂Si₂), сверхпроводимости (PrOs₄Sb₁₂, LaRu₄Sb₁₂), а также ТФ-состояний как с ФЖ (CeCu₆)-, так и с НФЖ (CeNi₂Ge₂, CeCu₂Si₂)поведением. Важная особенность электронных состояний в системах этого типа состоит в том, что при атомном разупорядочении они оказываются относительно устойчивыми в том смысле, что при подавлении АФМ или СП характер низкотемпературных зависимостей физических свойств (ФЖ- или НФЖ-поведение) сохраняется. Подавление ТФ-состояний при разупорядочении можно интерпретировать как уменьшение площади Ферми или концентрации тяжелых носителей заряда. Изменения зонных параметров легких носителей, которые дают основной вклад в транспорт при высоких температурах, относительно невелики; разупорядочение приводит к увеличению примесного рассеяния (на радиационных дефектах) и менее значительным изменениям в интенсивности магнитного рассеяния. В соединениях PrOs₄Sb₁₂ и LaRu₄Sb₁₂ сверхпроводимость подавляется при флюенсах нейтронного облучения порядка $5\cdot 10^{18}~{
m cm}^{-2},$ что сравнимо со скоростью деградации T_c в ВТСП-соединениях, так что есть все основания предполагать здесь существование необычного (возможно, нефононного) механизма СП.

Приведенные выше исследования показывают особую роль упорядоченного расположения *f*-атомов в кристаллической решетке (решетке Кондо) в формировании низкотемпературных квантовых состояний, особенно связанных с когерентным движением сильно взаимодействующих с локализованными магнитными моментами электронов проводимости, ответственным за возникновение необычной СП и ТФ-состояний. Отметим, что данное обстоятельство практически никак не учитывается в существующих к настоящему времени теоретических расчетах, пытающихся описать эти тонкие квантовые эффекты.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотренные здесь примеры отклика системы на радиационное разупорядочение для нескольких классов упорядоченных соединений показывают, что, даже используя довольно ограниченный набор экспериментальных методик и анализируя экспериментальные данные в рамках простых моделей, можно установить целый ряд существенных особенностей электронных состояний этих соединений. Основной смысл исследований такого типа состоит в том, чтобы, исследуя поведение различных физических свойств при индуцированном облучением разупорядочении, изучить свойства исходной, т. е. упорядоченной, системы как дополнение к обычным методам экспериментальных исследований, которые по тем или иным причинам не всегда могут давать достаточно полное представление о тех сложных и многообразных квантовых состояниях, которые присутствуют в соединениях с сильными электронными корреляциями.

Обычные металлические системы с высокой концентрацией носителей *n* показывают достаточно тривиальное поведение при атомном разупорядочении, существенно отличающееся от поведения систем с сильными электронными корреляциями, которые характеризуются узкой зоной (из-за низкой концентрации подвижных носителей заряда) или(и) сильным электронэлектронным взаимодействием.

В соединениях с высокими n основной эффект радиационного разупорядочения — это усиление электронного рассеяния на случайном потенциале (примесное рассеяние), возникающем при введении в кристалл радиационных дефектов различных типов и конфигураций. Этот эффект не приводит к значительным изменениям зонных параметров системы и, согласно известной теореме Андерсона, не должен приводить к существенным изменениям температуры СП-перехода T_c . Однако в случае электронных систем с тонкими структурными особенностями в N(E) вблизи уровня Ферми, которые нередко присутствуют в упорядоченных металлических соединениях, достаточно сильное разупорядочение может приводить к существенным искажениям кристаллической структуры и, как следствие этого, значительной перестройке электронного спектра. В случае соединений MgB₂ и MgCNi₃ эти эффекты приводят к уменьшению $N(E_F)$ и T_c , но величина T_c остается конечной, как и в соединениях A-15 с высокими $N(E_F)$ и мягким фононным спектром T_c . Напротив, в соединениях ВТСП- и ТФ-типа (а также Sr₂RuO₄ [34, 35]) тонкие квантовые состояния, ответственные за механизм СП, оказываются чрезвычайно чувствительными к нарушениям кристаллического порядка, так что СП-состояния полностью подавляются при относительно небольшом разупорядочении.

Отклик электронной системы на атомное разупорядочение определяется как величиной n, так и тем типом взаимодействий, которые формируют данное электронное состояние. В системах с $n = 10^{17} - 10^{19}$ см⁻³ возникновение радиационных дефектов (с концентрацией $\sim 10^{19}~{\rm cm}^{-3}$ при облучении нейтронами с флюенсом 10¹⁹ см⁻² электронов с энергией 5 МэВ), несущих эффективный заряд, приводит к сдвигу уровня Ферми. В тех случаях, когда знаки зарядов основных носителей и радиационных дефектов совпадают (Те, HgSe, графит, а также, по-видимому, (i)-AlPdRe), это приводит к увеличению концентрации носителей, что является основной причиной наблюдаемых изменений транспортных свойств. Эффекты рассеяния на дополнительных дефектах здесь менее значительны, они становятся существенными только при более сильном разупорядочении (облучение графита быстрыми нейтронами с флюенсом $2 \cdot 10^{19}$ см⁻² при T = 80 K). В случае, когда знаки зарядов носителей и дефектов противоположны ($In_x Bi_{2-x} Te_3$, x = 0, 0.04, 0.07, и $K_{0,3} WO_3$) уровень Ферми пересекает область щелевых состояний, свойства которых значительно отличаются от свойств основных носителей. Если в $\ln_x Bi_{2-x} Te_3$ эти состояния, принадлежащие зонам примесного типа, металлические (не локализованные), но с поведением транспортных свойств, кардинально отличающимся от поведения основных носителей, то в К_{0.3}WO₃ этот процесс приводит к ясно видимому переходу металл-диэлектрик.

В ВТСП- и ТФ-системах наблюдаются качественно различные эффекты разупорядочения. Так как $n \sim 10^{22}$ см⁻³, то более существенным здесь становится не легирование дефектами, а присутствие уникальных электронных состояний, образующихся при взаимодействии электронов с локализованными магнитными моментами и сосуществующих с обычными электронами проводимости в более или менее широкой области температур. Для существования этих низкотемпературных состояний, которые ответственны, очевидно, за «необычную» СП, очень важен кристаллический порядок, нарушение которого приводит к подавлению этих электронных состояний, тогда как изменения в системе «обычных» электронов незначительны. Это обстоятельство часто не принимается во внимание при построении теоретических моделей, описывающих эти тонкие квантовые состояния, существенной особенностью которых является когерентность элементарных возбуждений.

Характер деградации ТФ-состояний зависит от величины эффективной массы m^* . В разупорядоченных соединениях с относительно большими величинами $m^*/m_e > 100$ (CeCu₆, CeCu₂Si₂) в поведении транспортных

свойств полностью отсутствуют признаки ТФ-состояний, тогда как в соединениях с более умеренными величинами $10 < m^*/m_e < 100$ (CePd₂Si₂, CePd₂Ge₂, CeCu₂Ge₂, PrOs₄Sb₁₂) ТФ-состояния не разрушаются полностью, а при $m^*/m_e < 10$ (LaRu₄Sb₁₂) радиационные эффекты относительно невелики. Механизм деградации ТФ-состояний при разупорядочении, однако, требует более детального изучения. Наблюдаемые изменения поведения транспортных свойств при разупорядочении изученных ТФ-соединений можно интерпретировать как уменьшение эффективной концентрации тяжелых носителей. Важная роль здесь также принадлежит эффекту нарушения когерентности движения ТФ, в результате чего их вклад в транспорт уменьшается.

Вызванный разупорядочением распад когерентной электронной системы на две более слабо взаимодействующие подсистемы — это общий для ВТСПи ТФ-систем радиационный эффект, который отсутствует в рассмотренных выше системах (типа Bi₂Te₃ или MgB₂). Однако если ТФ-системы распадаются на локализованные на атомах Се (или Pr) магнитные моменты и слабо с ними взаимодействующие электроны проводимости, то ВТСП-системы на локализованные на атомах Си моменты и локализованные (в большей или меньшей степени) электроны. Эти различия в какой-то степени связаны и с существенно различными энергетическими масштабами взаимодействий в этих двух классах соединений. В любом случае при нарушении кристаллического порядка в этих системах меняется тип взаимодействия — от коллективного к локальному, который можно рассматривать как непрерывный фазовый переход, в чем-то аналогичный вызванному тепловыми смещениями атомов разупорядочению при возрастании температуры. Можно полагать, что в ВТСП-системах этот переход, приводящий к возникновению полностью локализованных электронных состояний в разупорядоченных (не сверхпроводящих) образцах, тесно связан с существованием псевдощелевых состояний, трансформации которых приводят, в частности, к экспоненциальному росту электросопротивления как функции концентрации радиационных дефектов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы фундаментальных исследований Президиума РАН «Квантовая макрофизика» (гос. контракт № 10104-71/П-03/040-348/280605-089, проект № 3 УрО РАН).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Goshchitskii B. N. et al. // Sov. Sci. Rev. Sec. A: Phys. Rev. 1987. V. 8. P. 519.
- 2. Александров С.А. и др. Влияние облучения на физические свойства перспективных сверхпроводников. М.: Энергоатомиздат, 1989. 223 с.
- 3. Давыдов С.А и др. // Письма в ЖЭТФ. 1988. Т. 47. С. 193.
- 4. Алексашин Б. А. и др. // ЖЭТФ. 1989. Т. 95. С. 678.
- 5. Садовский М. В. // Phys. Rep. 1997. V. 282. P. 225.

- 6. Kontani H. // J. Phys. Soc. Jap. 2004. V.73. P. 515.
- 7. Tsujii N., Kontani H., Yoshimura K. // Phys. Rev. Lett. 2005. V. 94. P. 057201.
- 8. Kadowaki K., Woods S. B. // Solid State Commun. 1986. V. 58. P. 507.
- Akimitsu J. // Symp. on Transition Metal Oxides, Sendai, Jan. 10, 2001; Nagamatsu J. et al. // Nature. 2001. V.410. P.63.
- 10. Canfield P. C. et al. // Physica C. 2003. V. 385. P. 1.
- 11. Wang J. et al. // Physica C. 2001. V. 355. P. 179.
- 12. Карькин А. Е. и др. // Письма в ЖЭТФ. 2001. Т. 73. С. 640.
- 13. Gerashenko A. P. et al. // Phys. Rev. B. 2002. V.65. 132506.
- 14. Putti M. et al. // Appl. Phys. Lett. 2005. V. 86. P. 112503.
- 15. He T. et al. // Lett. to Nature. 2001. V. 411. P. 54.
- 16. Rosner H. et al. // Phys. Rev. Lett. 2002. V. 88. P. 027001.
- 17. Mao Z. Q. et al. // Phys. Rev. B. 1999. V. 60. P. 610.
- 18. Карькин А. Е. и др. // ФММ. 2003. Т. 95. С. 28.
- 19. Li S. Y. et al. // Phys. Rev. B. 2001. V. 64. P. 1.2505.
- 20. Drabble J. R., Wolfe R. // Proc. Phys. Soc. B. 1956. V. 69. P. 1101.
- 21. Кутасов В.А. и др. // ФТТ. 1990. Т. 32. С. 488.
- 22. Карькин А. Е. и др. // ЖЭТФ. 1998. Т. 113. С. 1787.
- 23. Азоу С.А. и др. // ФТП. 1990. Т. 24. С. 283.
- 24. Brandt N. B. et al. // Semicond. Sci. Technol. 1992. V. 7. P. 907.
- 25. Карькин А. Е. и др. // ФТТ. 2003. Т. 45. С. 2147.
- 26. Цидильковский И.М. Электроны и дырки в полупроводниках. М.: Наука, 1972. 640 с.
- 27. Карькин А. Е. и др. // ФТП. 2003. Т. 37. С. 1315.
- 28. Karkin A. et al. // Physica C. 1991. V. 185-189. P. 1269.
- 29. Pierse F. S. et al. // Phys. Rev. Lett. V. 73. P. 2220.
- 30. Roodmar M. et al. // Phys. Rev. B. 1999. V. 60. P. 108071.
- 31. Karkin A. E. et al. // Phys. Rev. B. 2002. V. 66. P. 092203.
- 32. Карькин А. Е. и др. // Сб. докл. 1-го Всерос. совещ. по квазикристаллам, Москва, апр. 2003 г.
- 33. Stewart G. R. // Rev. Mod. Phys. 2001. V. 73. P. 797.
- 34. Lichtenberg F. et al. // Appl. Phys. Lett. 1991. V. 60. P. 1138.
- 35. Maeno Y. et al. // Lett. to Nature. 1994. V. 372. P. 532.
- 36. Zha Y. et al. // Phys. Rev. B. 1996. V. 53. P. 8253.
- 37. Mackenzie A. P. et al. // Phys. Rev. Lett. 1996. V. 78. P. 3786.
- 38. Bergemann C. et al. // Phys. Rev. Lett. 2000. V. 84. P. 2662.
- 39. Hill S. et al. // Rev. Lett. 2000. V. 84. P. 3374.
- 40. Yokoya T. et al. // Phys. Rev. Lett. 1996. V. 76. P. 3009.
- Oguchi T. // Phys. Rev. B. 1995. V. 51. P. 1385; Singh D. J. // Ibid. V. 52. P. 1358.

- 42. Mackenzie A. P. et al. // Phys. Rev. B. 1996. V. 54. P. 7425.
- 43. Tyler A. W. et al. // Phys. Rev. B. 1998. V. 58. P. R10107.
- 44. Minakata M., Maeno Y. // Phys. Rev. B. 2001. V. 63. P. 180504.
- 45. Карькин А. Е. и др. // ЖЭТФ. 2005. Т. 127. С. 1297.
- Karkin A. et al. // The Intern. Conf. on Strongly Correlated Electron Systems «SCES'05», Vienna, July 26–30, 2005. P. 142.
- 47. Nakatsuji S., Maeno Y. // Phys. Rev. Lett. 2000. V. 84. P. 2666.
- 48. Nakatsuji S. et al. // Phys. Rev. Lett. 2003. V. 90. P. 137202.
- 49. Bednorz J. G., Müller K. A. // Z. Phys. B. 1986. Bd. 64. S. 189.
- 50. Воронин В. И. и др. // Письма в ЖЭТФ. 1987. Т. 46. С. 165.
- 51. Aleksashin B. A. et al. // Physica C. 1988. V. 153-155. P. 339.
- 52. Булаевский Л. Н., Садовский М. В. // Письма в ЖЭТФ. 1984. Т. 39. С. 5248.
- 53. Булаевский Л. Н., Панюков С. В., Садовский М. В. // ЖЭТФ. 1987. Т. 92. С. 672.
- 54. Sadovskii M. V. Superconductivity and Localization. Singapore: World Sci., 2000. 272 p.
- 55. Szymchak R. et al. // Phys. Rev. B. 1994. V. 50. P. 9463.
- 56. Булаевский Л. Н. // УФН. 1975. Т. 116. С. 449.
- 57. Карькин А. Е. и др. // ФММ. 1993. Т. 76. С. 103.
- 58. Жданов Ю. И. и др. // ЖЭТФ. 1993. Т. 103. С. 1762.
- 59. Anan'ev A. V. et al. // JETP Lett. 1998. V. 67. P. 182.
- 60. Ananyev A. et al. // Appl. Magn. Reson. 2000. V. 18. P. 235.
- 61. Воронин В. И. и др. // СФХТ. 1990. Т. 3. С. 1561.
- 62. Voronin V. I. et al. // Physica C. 1991. V. 185-189. P. 877.
- 63. Legris A. et al. // J. Phys. I (France). 1993. V. 3. P. 1605.
- 64. Giapintzakis J. et al. // Phys. Rev. B. 1994. V. 50. P. 15967.
- 65. Rullier-Albenque F. et al. // Phys. Rev. Lett. 2003. V.9. P.047001.
- 66. Stewart G. R. // Rev. Mod. Phys. 2001. V. 73. P. 797.
- 67. Karkin A. E. et al. // Physica C. 2004. V. 408-410. P. 175.
- 68. Karkin A. E. et al. // Physica B. 2005. V. 359-361. P. 160.
- 69. Карькин А. Е. и др. // ЖЭТФ. 1999. Т. 116. С. 671.
- 70. Löhneysen H. // J. Phys.: Condens. Matter. 1996. V. 8. P. 9689.
- 71. Holmes A. T. et al. // Phys. Rev. B. 2004. V. 69. P. 024508.
- 72. Gegenwart P. et al. // Phys. Rev. Lett. 1999. V. 82. P. 1293.
- 73. Sugawara H. et al. // Phys. Rev. B. 2002. V. 66. P. 220504.
- 74. Frederick N.A. et al. // Phys. Rev. B. 2005. V.71. P.064508.
- 75. Rotundu C. R. et al. // Phys. Rev. Lett. 2004. V. 92. P. 037203.
- 76. Karkin A. et al. // Physica C. 2004. V. 408-410. P. 173.
- 77. Karkin A. et al. // Physica B. 2005. V. 359-361. P. 9131.
- Карькин А. Е. и др. // Первая междунар. конф. «Фундаментальные проблемы высокотемпературной сверхпроводимости» (ФПС'04), 18–22 окт. 2004 г.: Сб. расширенных тез. С. 228–229.