

## О ВОЗМОЖНОМ МЕХАНИЗМЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ СВЕРХПРОВОДИМОСТИ

А.А.Абрикосов

Предложен механизм возникновения сверхпроводимости, основанный на образовании "металлического экситония" — экситонной фазы в полупроводнике или полуметалле с  $m_e/m_a \lesssim 0,01$ .

Недавние эксперименты Брандта, Кувшинникова, Русакова и Семёнова [1] вновь возбудили интерес к возможности высокотемпературной сверхпроводимости. В работе [2] был предложен механизм, объясняющий почти полный эффект Мейснера, обнаруженный в [1]. В основе этого объяснения лежит идея о переходе в новую экситонную фазу, характеризующуюся наличием спонтанного тока.

В настоящей статье мы обращаем внимание на один принципиально довольно простой механизм создания высокотемпературной сверхпроводимости, который, возможно, реализуется в  $\text{CuCl}$  при больших давлениях.

В известной статье Гальперина и Райса [3] проанализированы различные типы экситонных фаз и в частности, кратко отмечена идея К.Херринга о возможности возникновения "кристаллического экситония" при большой разнице масс электронов и дырок. Если спектры электронов и дырок изотропны, то отдельный экситон в этом случае весьма похож на атом водорода, а потому можно себе представить, что конденсированные фазы из этих экситонов будут теми же, что у водорода: молекулярная жидкость, молекулярный кристалл, атомарный кристалл (металлический водород). Конечно, характерные параметры этих фаз будут иными, чем в водороде: роль атомных размеров будет играть  $r_B^* = \epsilon_0/m_e e^2$  (везде  $\hbar = 1$ ), где  $\epsilon_0$  — диэлектрическая проницаемость,  $m_e$  — эффективная масса электрона (считаем  $m_e \ll m_h$ ). Кроме обычного звука будут существовать колебания экситонной решетки, причем соответствующие частоты колебаний и скорости звука будут определяться  $m_h$  вместо  $m_H$ , т. е. будут в  $\sqrt{m_H/m_h} \sim 10$  (при  $m_h \sim 20 m_0$ ) раз больше.

В водороде фазовый переход из молекулярного кристалла в атомарный может быть осуществлен при помощи давления в несколько мегабар. В экситонных фазах роль "давления" играет ширина щели между валентной зоной и зоной проводимости, которая может сменяться перекрытием зон. В некоторых веществах щели могут сильно зависеть от внешнего давления, или магнитного поля. Таким образом переходы между различными экситонными фазами в конечном итоге опять обеспечиваются внешним давлением. Но масштаб этих давлений в  $\text{BiSb}$ ,  $\text{CuCl}$  порядка не более десятков килобар, т. е. в сотни раз меньше, чем в водороде.

Представим себе качественно, как происходят переходы по мере уменьшения щели. Когда щель достигает  $\frac{1}{2} R y^* = m_e e^4 / 2 \epsilon_0^2$  начинают

образовываться экситоны. Конечно, между отдельными "атомами" - экситонами, или "молекулами" - биэкситонами, существуют Ван-дер-Ваальсовские силы притяжения, которые приводят к переходу первого рода в конденсированную фазу при ширине щели, несколько большей  $\frac{1}{2}Ry^*$ . Однако мы не будем рассматривать этот малый эффект. Если щель меньше  $\frac{1}{2}Ry^*$ , то плотность экситонов определяется их отталкиванием на близких расстояниях. Следовательно  $n_e = n_h \sim (m_e e^2 / \epsilon_0)^3$ . Ввиду экспоненциальной зависимости сил отталкивания от расстояния плотность будет мало меняться при дальнейшем уменьшении щели до тех пор, пока перекрытие зон не сделается достаточно сильным. Тогда возникает металлическая фаза, которую можно назвать "металлическим экситонием". Условием этого является  $e^2 / \epsilon_0 v_e = e^2 m_e / \epsilon_0 p_0 \lesssim 1$ , где  $p_0$  - граничный импульс Ферми, определяемый из условия  $p_0 = \sqrt{2m_e(E_v - E_c)}$ , где  $E_v$  и  $E_c$  края зон (считается  $E_v > E_c$ , т. е. имеется перекрытие зон; формула для  $p_0$ , строго говоря, верна лишь при  $e^2 / \epsilon_0 v_e \ll 1$ ). Очевидно, что для этого перекрытия зон должно быть  $E_v - E_c \gtrsim \frac{1}{2}Ry^*$ . При этом, если  $m_h \gg m_e$ , то для дырок все еще возможно  $e^2 / \epsilon_0 v_h \gg 1$ , т. е. они могут образовывать решетку.

Знание  $m_e$ ,  $m_h$  и  $E_v - E_c$  позволяет в принципе найти все характеристики кристаллических экситонных фаз, но это требует сложных численных расчетов. Поэтому мы ограничимся некоторыми простыми оценками для металлического экситония в пределе  $e^2 / \epsilon_0 v_e \ll 1$ . Наиболее интересным является вопрос о сверхпроводимости. Самым эффективным механизмом взаимодействия электронов является обмен квантами колебаний экситонной решетки. Ввиду кулоновских сил не представляет труда оценить величины, входящие в известную формулу теории БКШ

$$T_c \sim \omega(2p_0) \exp(-1/\lambda). \text{ Именно, оказывается } \omega(2p_0) \sim \frac{p_0^2}{m_e} \sqrt{\frac{e^2 m_e}{p_0 \epsilon_0}} \sqrt{\frac{m_e}{m_h}},$$

$$\lambda \sim \frac{e^2 m_e}{\epsilon_0 p_0}. \text{ В области существования металла } \lambda \lesssim 1. \text{ При уменьшении}$$

перекрытия  $\lambda$  растет как за счет уменьшения  $p_0$ , так и за счет роста эффективной массы электрона  $m_e^*$  при усилении роли взаимодействия с решеткой (эту тенденцию можно проследить в пределе  $\lambda \ll 1$ , но она, по всей вероятности, сохранится и при  $\lambda \sim 1$ ). Ясно, что хотя увеличение перекрытия зон способствует возникновению металлического экситония, критическая температура при этом уменьшается. Максимально достижимая критическая температура получается при  $\lambda \sim 1$ . При этом существует единственный масштаб электронных энергий, а именно  $Ry^*$  и, таким образом

$$T_{c \max} \sim \frac{m_e e^4}{\epsilon_0^2} \sqrt{\frac{m_e}{m_h}}.$$

Если  $m_e \sim 0,2m_0$ ,  $\epsilon_0 \sim 1 \div 3$ ,  $m_e/m_h \sim 0,01$ , то это может быть несколько сотен градусов.

Итак, можно рассчитывать на весьма высокую критическую температуру. Что касается критического поля, то оно не будет столь высоким, как можно было бы предположить на основании пропорциональнос-

ти между  $H_c$  и  $T_c$ . По теории БКШ  $H_c \sim T_c \sqrt{m_e p_0}$ . Это дает

$$H_c \sim \epsilon_0^{-1/2} p_0^2 e \sqrt{m_e/m_h} \exp(-1/\lambda)$$

при  $\lambda \ll 1$  и  $H_c \sim \frac{e}{r_B^* \epsilon_0^{1/2}} \sqrt{\frac{m_e}{m_h}}$  при  $\lambda \sim 1$  ( $r_B^*$  — эффективный бо-

ровский радиус). Итак, критическое поле растет при уменьшении перекрытия. Максимальное значение поля при  $m_e \sim 0,2 m_0$ ,  $\epsilon_0 \approx 2$ ,  $m_e/m_h \sim 0,01$  порядка  $10^4$  э. Интересно выяснить поведение  $\kappa$ . Как известно  $\kappa = 0,96 \delta / \xi$ , где  $\delta = \sqrt{m_e c^2 / 4 \pi n_e e^2}$ ,  $\xi = 0,18 v / T_c$ ,  $n_e$  — плотность электронов. Отсюда имеем  $\kappa \sim c / v \sqrt{m_e/m_h} \exp(-1/\lambda)$ , т. е.  $\kappa$  убывает с ростом перекрытия зон. При  $\lambda \rightarrow 1$   $\kappa$  становится порядка  $\kappa \sim \epsilon_0 / a \sqrt{m_e/m_h}$ , где  $a$  — константа тонкой структуры ( $a = e^2 / \hbar c = 1/137$ ). Если  $m_e/m_h \sim 0,01$ , то  $\kappa \sim 10$ , т. е. в области не слишком больших перекрытий даже чистый металлический экситоний будет сверхпроводником второго рода. Соответствующие  $H_{c2} \sim \kappa H_c \sim 10^5$  э.

Увеличение  $m_e^*$  за счет кулоновского взаимодействия с решеткой дырок способствует увеличению максимальных значений  $T_c$ ,  $H_c$  и  $\kappa$ .

Посмотрим, какое отношение могут иметь эти рассуждения к  $\text{CuCl}$ . Согласно [4] при температурах ниже 200 — 300К в этом веществе есть три фазы: две диэлектрические (1) 0 — 6 кбар, 2) 6 — 40 кбар) и одна металлическая (40 — 100 кбар). Давления указаны для комнатной температуры. Энергетический спектр согласно [5, 6] имеет максимум валентной зоны в точке  $\Gamma$ , с массой  $m_h \sim 20 m_0$  и минимумы зоны проводимости в точках  $\Gamma$  и  $X$ . Ширина прямой щели в точке  $\Gamma$   $\Delta_{\Gamma\Gamma} = 3,4$  эв, и соответствующая электронная масса  $m_e = 0,34 m_0$ . Ширина непрямоугольной щели  $\Delta_{\Gamma X} < 0,35$  эв и соответствующая электронная масса скорее всего меньше массы первого электронного минимума. Имеются данные, что непрямоугольная щель уменьшается с ростом давления. Итак, отношение масс электронов и дырок  $m_h/m_e \sim 100$ , и ширину щели (или перекрытие) можно регулировать внешним давлением. Ясно, что  $\text{CuCl}$  является подходящим кандидатом для поисков описанной выше гипотетической ситуации.

Согласно работам [7, 8] в металлической фазе действительно наблюдается размазанный переход в диамагнитную фазу ( $X = -\alpha/4\pi$ ,  $\alpha \sim 1$ ) в диапазоне 100К, причем температура перехода растет при снятии давления<sup>1)</sup>. Это качественно соответствует закономерностям для  $T_c$ , описанным выше, хотя на опыте непосредственно сверхпроводимость не наблюдалась. Интересной особенностью металлической фазы является и свойство сохраняться при снятии давления вплоть до  $\sim 1$  кбар при 200К. Диамагнитные состояния возникают и в других фазах [1, 9], но всегда лишь в условиях быстрого охлаждения, или нагрева.

Можно высказать следующее предположение. Две диэлектрические фазы, наблюдающиеся при меньших давлениях являются тоже конденсированными экситонными фазами. Что они представляют собой, нельзя узнать без детальных опытов, или расчетов, но возможностей

<sup>1)</sup> А.П.Русаков, частное сообщение.

имеется много: разные кристаллические модификации на вращающихся молекулах, или из невращающихся молекул, атомарный антиферромагнитный диэлектрик, наконец экситонная атомарная или молекулярная жидкость. Разности энергий этих фаз скорее всего малы, о чем свидетельствуют малые объемные эффекты при переходах. Отметим также, что переходы являются, наверняка, чисто электронными, ибо основная кристаллическая решетка изоморфна во всех трех фазах. Далее можно предположить, что в неравновесных условиях может появиться металлическая фаза при низких давлениях и сохраняться как метастабильная фаза. В соответствующей области температур она будет сверхпроводящей.

Если это предположение правильно, то из него следует, что нет смысла изучать детали появления диамагнитных состояний в неравновесных условиях. Наоборот, металлический сверхпроводящий экситоний надо в первую очередь изучать при высоких давлениях, где он является равновесной фазой, а затем попытаться сохранить его, как метастабильную фазу, снимая давление. Возможно при температуре в диапазоне 100К удастся довести эту фазу до нулевого давления.

Отличительным свойством  $CuCl$  являются очень тяжелые дырки. Связано это с тем, что валентная зона в основном происходит из  $d$ -состояний атомов меди. Естественно ожидать, что другие вещества того же типа могут иметься среди полупроводниковых или полуметаллических соединений с валентной зоной, образованной  $d$ , или  $f$  атомными состояниями катионов.

В заключение хочу выразить признательность А.П.Русакову за многочисленные обсуждения.

Институт теоретической физики  
им. Л.Д.Ландау  
Академии наук СССР

Поступила в редакцию  
23 января 1978 г.

### Литература

- [1] Н.Б.Брандт, С.В.Кувшинников, А.П.Русаков, М.В.Семенов. Письма в ЖЭТФ, 27, 37, 1978.
- [2] Б.А.Волков, Ю.В.Копяев. Письма в ЖЭТФ, 27, 10, 1978.
- [3] В.И.Halperin, Т.М.Rice. Rev. Mod. Phys., 40, 755, 1968.
- [4] А.П.Русаков, С.Г.Григорян, А.В.Омельченко, А.Е.Кадышевич. ЖЭТФ, 72, 727, 1977.
- [5] I.Ringeissen, S.Nikitine. J. de Physique, 28, 53, 1967; S.Nikitine. Proceedings X Int. Conf. Phys. Semiconductors, Cambridge, Mass. 1970, стр 196.
- [6] А.П.Rusakov. Phys. St. Sol (b), 72, 503, 1975; А.П.Русаков, Н.В.Фистуль, М.А.Ильин, А.А.Абдуллаев, С.Г.Григорян. ФТТ, 18, 3546, 1976.
- [7] А.П.Rusakov, V.N.Laukhin, Yu. A.Lisovskii. Phys. St. Soc. (b), 71, K191, 1975.
- [8] С.W.Chu, S.Early, Т.Н.Geballe, А.П.Rusakov, R.E.Schwall. J. Phys., C8, L241, 1975.
- [9] С.W.Chu, А.П.Rusakov, S.Early, P.Hambourger. Phys. Rev., 1978 (в печати)