

ИЗ ТЕКУЩЕЙ ЛИТЕРАТУРЫ

Фазовые диаграммы купратов и пниктидов как ключ к пониманию механизма высокотемпературной сверхпроводимости

К.В. Мицен, О.М. Иваненко

Представлен обзор экспериментальных фазовых диаграмм купратов и пниктидов, демонстрирующий, что специфические особенности фазовых диаграмм обоих семейств высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП) могут быть поняты в рамках подхода, предполагающего образование при гетеровалентном допировании локализованных трионных комплексов, состоящих из допированного носителя и экситонов с переносом заряда (СТ-экситонов). Геометрия расположения таких ячеек (СТ-плакетов), содержащих СТ-экситоны, в базовой плоскости кристалла определяется его кристаллической структурой и типом допанта, поэтому диапазон концентраций допантов, соответствующий существованию перколяционного кластера СТ-плакетов, может быть легко определён для каждого конкретного соединения. Эти диапазоны концентраций допанта с хорошей точностью совпадают с экспериментальными областями существования сверхпроводящих куполов на фазовых диаграммах рассмотренных ВТСП-соединений. Появление свободных носителей и механизм сверхпроводящего спаривания связан в такой картине с биекситонными комплексами (гайтлер-лондоновскими центрами), возникающими на соседних СТ-плакетах.

Ключевые слова: сверхпроводящая фазовая диаграмма, купраты, пниктиды, экситон с переносом заряда, механизм высокотемпературной сверхпроводимости

PACS numbers: 74.20.Mn, 74.25.Dw, **74.72. -h**, **74.70. -b**DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNr.2016.12.038000>

Содержание

1. Введение (431).
 2. Механизм гетеровалентного допирования высокотемпературных сверхпроводников (432).
 - 2.1. $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$. 2.2. $\text{Ln}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$. 2.3. $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$.
 - 2.4. $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{As})_2$. 2.5. $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$. 2.6. $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$.
 - 2.7. $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$.
 3. Гайтлер-лондоновские центры и генерация свободных носителей (439).
 4. Заключение (440).
- Список литературы (440).

1. Введение

Вопрос о природе нормального состояния и механизме сверхпроводимости в двух семействах высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП) — купратах и пниктидах — по-прежнему остаётся предметом оживлённых

дискуссий. Как следует из эксперимента и подтверждается зонными расчётами, недопированные купраты обладают существенно иной электронной структурой, нежели пниктиды. Однако, несмотря на различия в электронной структуре, эти соединения демонстрируют ряд схожих черт, среди которых можно выделить следующие:

1) *Низкая концентрация носителей заряда.* Даже при оптимальном допировании концентрация носителей в купратах и пниктидах ниже 10^{22} см^{-3} , что соответствует среднему расстоянию между носителями $r_s > 0,4 \text{ нм}$ и превышает расстояние между анионом и катионом. Это означает, что взаимодействие внутри ячейки является существенно незранированным, что делает возможным существование хорошо определённых экситонов, связанных с переносом заряда [1].

2) *Высокая степень ионности* купратов и пниктидов, что предполагает большой вклад объёмной энергии Маделунга E_M в электронную структуру базовых плоскостей, а также возможность локально изменять электронную структуру в результате допирования локализованными носителями.

3) *Сходство фазовых диаграмм* купратов и пниктидов. Как известно, подавляющее большинство недопированных купратов и пниктидов не является сверхпроводниками. Сверхпроводимость в них возникает в результате гетеровалентного допирования, т.е. при частичном замещении какого-либо атома на другой атом с

К.В. Мицен, О.М. Иваненко. Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, Ленинский просп. 53, 119991 Москва, Российская Федерация
E-mail: mitsen@sci.lebedev.ru

Статья поступила 11 ноября 2016 г.,
после доработки 5 декабря 2016 г.

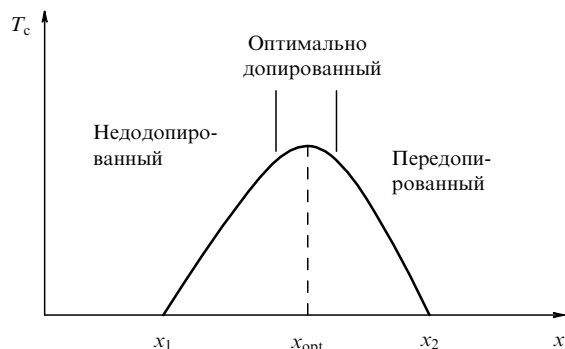


Рис. 1. Типичная фазовая диаграмма допированных купратов и пниктидов. Сверхпроводимость наблюдается в интервале концентраций допанта $x_1 < x < x_2$ с максимумом температуры перехода T_c при $x = x_{\text{opt}}$.

большей или меньшей валентностью. При этом область сверхпроводимости на фазовых диаграммах соединений этих двух классов ограничена определённым интервалом концентраций (x_1, x_2), т.е. только в этом интервале допирования имеются условия для включения механизма сверхпроводимости. Зависимость критической температуры сверхпроводящего перехода $T_c(x)$ на интервале (x_1, x_2) имеет в общем случае вид колокола (рис. 1) с максимумом при x_{opt} .

Область концентраций в окрестности x_{opt} , соответствующую области с максимальной T_c , условно принимают за область оптимального допирования, тогда как области концентраций слева и справа от области оптимального допирования называют соответственно областями недодопирования и передопирования.

На рисунке 2 приведены экспериментальные фазовые диаграммы наиболее хорошо изученных сверхпроводящих купратов и пниктидов. Как видно из рис. 2, концентрации x_1, x_{opt} и x_2 для разных ВТСП существенно различны. Тем не менее явное сходство фазовых диаграмм сверхпроводящих купратов и пниктидов позволяет предположить наличие некоего общего и достаточно грубого механизма, действующего вне зависимости от тонких деталей зонной структуры и обеспечивающего сверхпроводящее спаривание в этих материалах.

Цель данного обзора состоит в том, чтобы продемонстрировать, что значения x_1, x_{opt} и x_2 для различных ВТСП могут быть рассчитаны на основе общего для купратов и пниктидов механизма гетеровалентного допирования.

2. Механизм гетеровалентного допирования высокотемпературных сверхпроводников

Рассмотрим, в чём проявляется специфика материалов ВТСП при гетеровалентном допировании. Собственно метод гетеровалентного допирования (легирования) широко используется в исследованиях полупроводников для создания в объёме кристалла заданной концентрации носителей определённого знака. В случае полупроводников концентрации допантов (легирующей примеси) $N_d \sim 10^{18} - 10^{19} \text{ см}^{-3}$, как правило, достаточно для достижения вырожденного распределения носителей, при котором их концентрация и соответственно постоянная Холла уже не зависят от температуры. В то же время в купратах и пниктидах, даже при оптимальном допиро-

вании, когда концентрация допантов составляет $10^{20} - 10^{21} \text{ см}^{-3}$, наблюдаются сильная зависимость постоянной Холла от температуры [10–12] и отсутствие прямой пропорциональности между холловской концентрацией носителей и концентрацией допантов. Более того, в целом ряде экспериментов, использующих различные методики, получены убедительные доказательства локализации допированных носителей в ближайшей окрестности допантов [13–17]. Таким образом, эксперимент демонстрирует, что области локализации допированных носителей не перекрываются!

Данные факты, в случае их принятия, ставят несколько вопросов:

- 1) Каков механизм локализации допированных носителей?
- 2) Где возникает сверхпроводимость, и что в этом случае отражает сверхпроводящая фазовая диаграмма ВТСП?
- 3) Каков механизм генерации свободных носителей?
- 4) Каков механизм сверхпроводимости?

В качестве ответа на первый вопрос мы рассмотрим механизм гетеровалентного допирования ВТСП, в котором допированные носители самолокализуются в результате формирования трионных комплексов. В таком комплексе допированный носитель связан кулоновским взаимодействием с СТ-экситонами (экситонами с переносом заряда), которые рождаются в окрестности данного носителя в результате локальной деформации электронной структуры. Данный механизм, как будет видно из дальнейшего рассмотрения, может приводить к формированию неоднородной (в общем случае) фазы, свойства которой совпадают с экспериментально наблюдаемыми свойствами ВТСП.

На рисунке 3а, б показано расположение анионов и катионов (точнее, их проекций) в базовых плоскостях купратов и пниктидов. В купратах ионы Cu и O лежат в одной плоскости, а в пниктидах ионы Fe лежат в плоскости, а ионы As находятся в вершинах правильных тетраэдров таким образом, что их проекции образуют в базовой плоскости квадратную подрешётку.

Купраты в недопированном состоянии являются антиферромагнитными моттовскими изоляторами, в которых пустая подзона медных состояний $3d^{10}$ отделена от заполненной кислородной $O2p$ -зоны щелью $\Delta \sim 2$ эВ. В недопированных пниктидах, которые являются антиферромагнитными (плохими) металлами, состояния на поверхности Ферми сформированы в основном орбиталями Fe, в то время как состояния электронов на As лежат на ~ 2 эВ ниже уровня Ферми E_F [18–20]. Таким образом, чтобы перенести электрон с аниона (O, As) на катион (Cu, Fe), нужно и в купратах, и в пниктидах затратить примерно одну и ту же энергию, равную ~ 2 эВ.

На рисунке 3в, г приведены схематические изображения зонных структур недопированных купратов (в электронном представлении) и недопированных пниктидов (в дырочном представлении) соответственно. Как следует из рис. 3в, г, энергия Δ_{ib} , необходимая для межзонного перехода, связанного с переносом электрона с иона кислорода на ион меди (в купратах) или переносом дырки с иона железа на ион мышьяка (в пниктидах), в обоих случаях примерно одинакова и составляет $\Delta_{ib} \sim 2$ эВ.

В то же время возможно и другое — экситоноподобное — возбуждение, которое имеет более низкую энергию $\Delta_{ct} < \Delta_{ib}$ и соответствует локальному переносу элек-

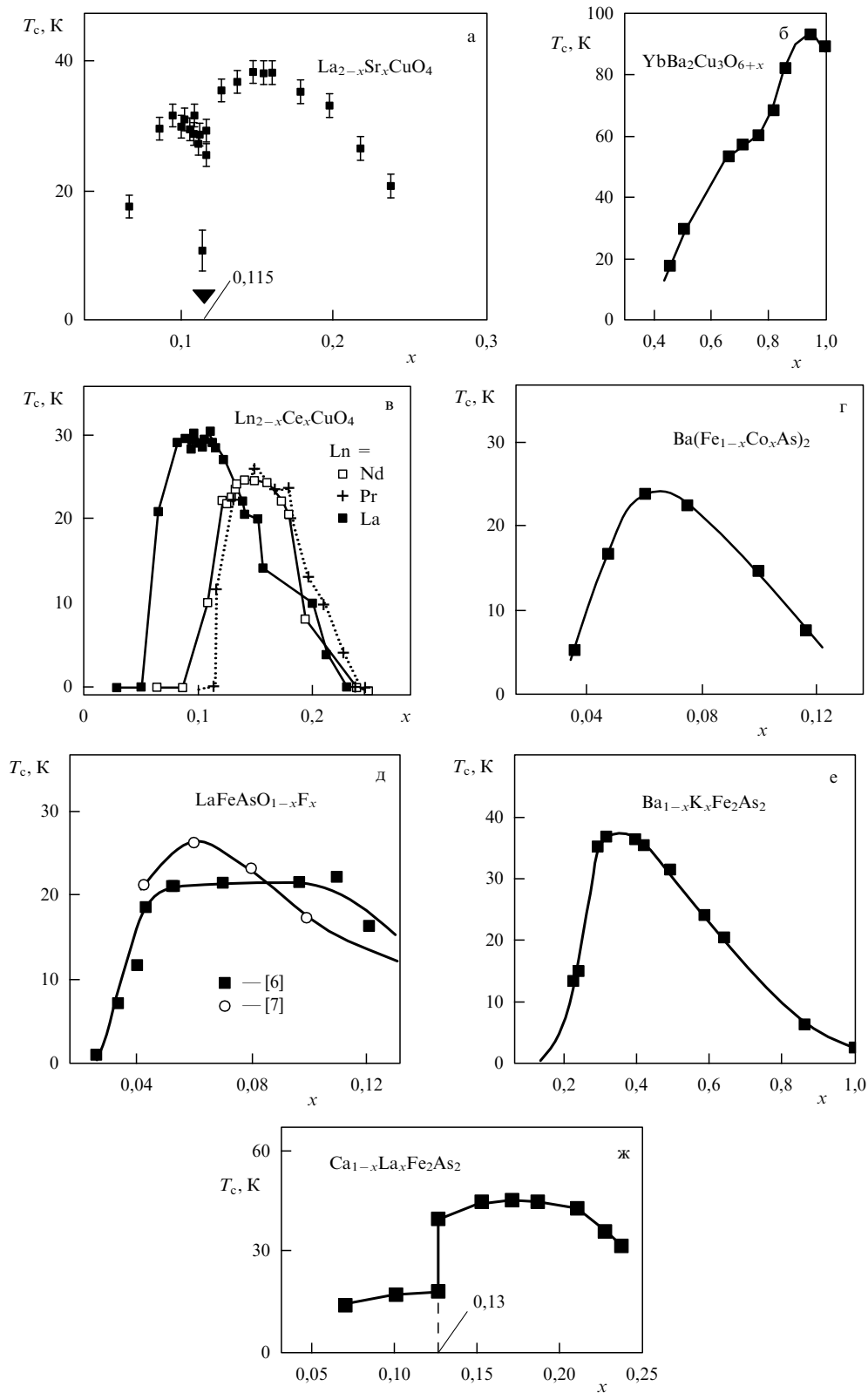


Рис. 2. Экспериментальные фазовые диаграммы некоторых купратов и пниктидов: (а) $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ [2], (б) $YbBa_2Cu_3O_{6+x}$ [3], (в) $Ln_{2-x}Ce_xCuO_4$ [4], (г) $Ba(Fe_{1-x}Co_xAs)_2$ [5], (д) $LaFeAsO_{1-x}F_x$ [6, 7]; (е) $Ba_{1-x}K_xFe_2As_2$ [8], (ж) $Ca_{1-x}La_xFe_2As_2$ [9].

трона (дырки) с аниона (катиона) на соседний катион (анион) (рис. 4) с образованием связанного состояния (СТ-экситона).

Если каким-либо образом постепенно уменьшать величину Δ_{ib} , то система сначала придёт к состоянию с $\Delta_{ib} = \Delta_{ib}^*$, в котором $\Delta_{ct} = 0$ (т.е. $\Delta_{ib}^* \leq E_{ex}$, где E_{ex} — 6 УФН, т. 187, № 4

энергия связи СТ-экситона). Если уменьшать Δ_{ib} однородно, то условие $\Delta_{ct} = 0$ будет выполняться для всей базовой плоскости. Если локально уменьшить Δ_{ib} в некоторой области, то непрерывный кластер фазы с $\Delta_{ct} = 0$ возникнет при превышении порога перколяции по таким областям.

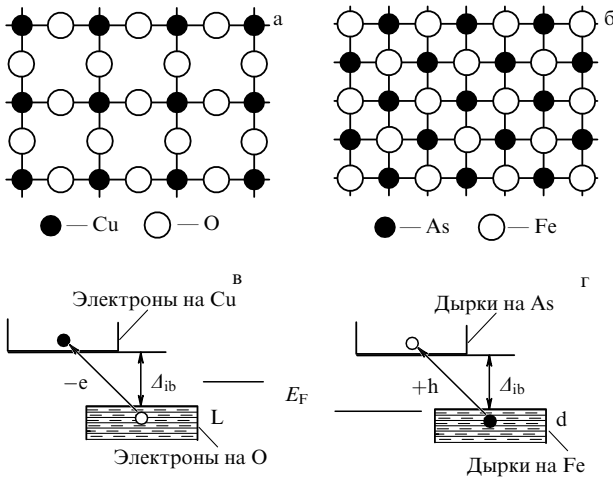


Рис. 3. Расположение проекций анионов и катионов в базовых плоскостях купратов (а) и пниктидов (б); (в) зонная структура недопированных купратов в электронном представлении; (г) зонная структура недопированных пниктидов в дырочном представлении. Энергия Δ_{ib} , необходимая для межзонного перехода, связанного с переносом электрона с иона кислорода на ион меди (в купратах) или переносом дырки с иона железа на ион мышьяка (в пниктидах), в обоих случаях примерно одинакова и составляет ~ 2 эВ.

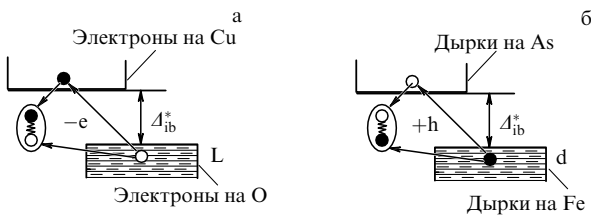


Рис. 4. Образование СТ-экситона в купратах (а) и в пниктидах (б). Для образования СТ-экситона необходимо уменьшить межзонную щель Δ_{ib} до $\Delta_{ib}^* < E_{ex}$, где E_{ex} — энергия связи СТ-экситона.

Рассмотрим фазу с $\Delta_{ct} = 0$ (т.е. $\Delta_{ib}^* \leq E_{ex}$). Это означает, что становятся возможными двухчастичные переходы туда и обратно между двумя одночастичными состояниями (L-электрон + d-дырка) с одной стороны и экситонным двухчастичным (d-электрон + L-дырка) с другой. Поэтому в фазе с $\Delta_{ct} = 0$ электронные (дырочные) состояния в зонах L (d) следует рассматривать как суперпозицию зонных и экситонных состояний.

Рождению СТ-экситона (локализованного в элементарной ячейке) соответствует: в купратах — электрон на центральном катионе Cu и дырка, распределённая по четырём окружающим анионам O, в пниктидах — дырка на анионе As и электрон, распределённый по четырём окружающим катионам Fe. Такой *водородоподобный ионный комплекс*, для которого выполнено условие $\Delta_{ct} = 0$ и в котором возможно образование СТ-экситона, резонансно взаимодействующего с зонными состояниями, будем далее называть СТ-пакетом. В таком комплексе состояния электрона (в купратах) и дырки (в пниктидах) следует рассматривать как суперпозицию зонных и экситонных состояний.

Рассмотрим теперь, как допирование трансформирует зонную структуру родительских фаз купратов и пниктидов (рис. 5), приводя к формированию СТ-пакетов.

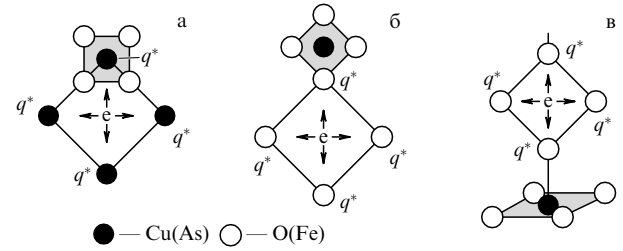


Рис. 5. Формирование СТ-пакетов и самолокализация допированных носителей в купратах и пниктидах. СТ-пакет заштрихован. (а) Дырочное допирование в пниктидах или электронное допирование в купратах, (б) дырочное допирование в купратах или электронное допирование в пниктидах, (в) допант и допированный заряд вне базовой плоскости (YBCO, BSCO и др.).

Поскольку величина щели Δ_{ib} в купратах и пниктидах в большой степени определяется энергией Маделунга E_M , то, для того чтобы образовать СТ-пакет, центрированный на данном ионе (Cu или As), нужно локально уменьшить величину E_M . Гипотетически это возможно сделать, разместив дополнительные локализованные заряды соответствующей величины и знака либо на центральном ионе (Cu или As), либо на одном из четырёх окружающих ионов (O или Fe), либо в непосредственной близости от них. Интересно, что именно такой механизм уменьшения Δ_{ib} , по-видимому, реализуется в ВТСП при допировании.

Введение в решётку иона допанта сопровождается появлением (в окрестности проекции допанта) в базовой плоскости или вне плоскости дополнительного носителя (электрона или дырки). Этот допированный носитель, в соответствии с симметрией окружения, "передаёт" на соответствующие орбитали каждого из ближайших ионов дробный заряд $q^* \approx |e|/4$. При дырочном допировании дырки распределяются по четырём ближайшим ионам O или As, а электроны, при электронном допировании, — по четырём ближайшим ионам Cu или Fe.

На рисунке 5а заряд q^* , возникающий на каждом из четырёх ионов Cu (As), локально понижает энергию Маделунга. При этом пренебрегается влиянием заряда допанта, который находится на большем расстоянии. В свою очередь, локальное уменьшение энергии Маделунга уменьшает щель Δ_{ib} для перехода электрона (дырки) на каждый из четырёх ионов Cu (As) с окружающих ионов O (Fe). Как показывают оценки [21], это уменьшение при $q^* \approx |e|/4$ и существующих межатомных расстояниях составляет ~ 1 эВ, и, по нашему предположению, достаточно для выполнения условия $\Delta_{ct} = 0$, т.е. формирования на этих ионных комплексах СТ-пакетов.

Так как каждый СТ-пакет связан кулоновским притяжением с допированным зарядом q^* , то происходит самолокализация допированного носителя в ближайшей окрестности допанта, что подтверждается результатами работ [13–17].

Таким образом, граница области локализации допированного заряда определяется следующим условием: на этой границе на каждый анион (катион) должен приходиться одинаковый заряд $q^* \approx |e|/4$, достаточный для формирования СТ-пакета. Фактически в базовой плоскости формируется трионный комплекс, в котором допированный заряд связан с СТ-экситонами, резонансно взаимодействующими с зонными состояниями.

Данный механизм формирования СТ-плакетов (рис. 5а) реализуется в электронно-допированных купратах и дырочно-допированных пниктидах.

В случае, показанном на рис. 5б, допированный заряд q^* , приходящийся на каждый из четырёх ионов O (Fe), локально понижает энергию Маделунга и формирует СТ-плакет в следующем ионном квадрате, центрированном на ближайшем ионе Cu(As), поскольку только эти ионы могут быть центрами СТ-плакетов. Данная схема реализуется для дырочно-допированных купратов и электронно-допированных пниктидов.

На рисунке 5а, б рассмотрены случаи, когда допированный носитель находится в базовой плоскости. Однако возможно, что допированный заряд q^* локализуется вне плоскости (рис. 5в), например, на апикальных ионах кислорода, как это имеет место в YBCO и других двух-плоскостных купратах. Этот заряд также понижает энергию электрона на ближайшем ионе Cu на требуемую величину и таким образом формирует в плоскости CuO₂ СТ-плакет.

Если в случаях, показанных на рис. 5а, б, повышать концентрацию допантов до тех пор, пока соседние трионные комплексы не начнут перекрываться, то это приведёт к делокализации допированных носителей и соответственно переходу в передопированную фазу. В случае рис. 5в переход в передопированную фазу с увеличением уровня допирования будет происходить, когда расчётный заряд q^* , приходящийся на апикальный катион, существенно превысит требуемую величину $|q^*| \sim \sim |e|/4$. Последнее имеет место, в частности, в ВТСП Ba₂Sr₂CaCu₂O_{8+x} ($0 < x < 2$), где возможно достичь более высоких уровней допирования по сравнению с YBa₂Cu₃O_{6+x} ($0 < x < 1$).

Из представленного анализа следует, что вокруг проекции допанта в базовой плоскости формируются СТ-плакеты, ограничивающие распространение допированного носителя. В случае, показанном на рис. 5в, когда допированный носитель локализуется вне базовой плоскости, образуются два СТ-плакета, по одному в каждой плоскости; в то же время, согласно рис. 5а, б, количество СТ-плакетов, формируемых вокруг области локализации допированного носителя, зависит от симметрии окружения и, как будет видно из дальнейшего, может составлять от 4 до 8.

Таким образом, в базовой плоскости допированных ВТСП при достаточно низких концентрациях допантов формируются изолированные области локализации допированных носителей, окружённых СТ-плакетами. Если принять такую картину, то возникает вопрос: что отражает сверхпроводящая фазовая диаграмма ВТСП и её

куполообразная форма? Поскольку $0 < x_{opt} < 1$, т.е. сверхпроводящая фаза существует, в общем случае, в промежуточном диапазоне концентраций допанта, то единственная возможность объяснить положение купола и его форму, оставаясь в рамках модели, — это связать сверхпроводящую фазу с "плакетной" СТ-фазой, т.е. предположить, что сверхпроводимость имеет место в перколяционном плакетном 2D кластере. Плакетный кластер следует рассматривать как непрерывную сеть ближайших соседних катионов (в купратах) или анионов (в пниктидах), являющихся центрами СТ-плакетов. Кластер СТ-фазы может состоять из двух или большего числа СТ-плакетов. Как вариант такого кластера мы также будем рассматривать плакетную сеть, в которой малые плакетные кластеры, включающие два и более СТ-плакета, связаны областями локализации допированных носителей.

Далее определим области существования перколяционных кластеров из СТ-плакетов в базовых плоскостях различных ВТСП-соединений и сравним их с диапазонами концентраций допантов, соответствующих существованию высокотемпературной свхпроводимости, на фазовых диаграммах этих соединений.

В случаях, когда допированный заряд локализован в базовой плоскости, для формирования перколяционной сети СТ-плакетов необходимо, чтобы проекции допанта находились на некоторых *фиксированных* расстояниях l_D друг от друга, образуя плакетные кластеры (рис. 6). Перколяционную сеть плакетных кластеров в базовой плоскости можно сформировать, если проекции допантов упорядочены в квадратную решётку с параметром l_D . Поэтому большую роль в формировании сверхпроводящей фазы играет упорядочение допантов, обеспечивающее возможность образования перколяционных плакетных кластеров. Предполагается, что в допированных купратах и пниктидах имеет место 3D упорядочение локализованных носителей (проекций допантов) в сверхрешётки с параметром l_D , определяемым концентрацией допанта. Данное упорядочение, по нашему мнению, происходит за счёт возникновения упругих деформаций при различии размеров атомов допанта и матрицы и/или за счёт ориентационного взаимодействия диполей (ион допанта + локализованный допированный носитель) [22]. В сформированной сверхрешётке проекции допантов предполагаются распределёнными случайным образом (во всяком случае, вблизи и выше порога перколяции).

Пусть имеется домен, в котором проекции допантов распределены случайным образом по узлам сверхрешётки с параметром l_D . Концентрация допантов $x_{max} = = 1/l_D^2$ при полном заполнении узлов решётки отвечает

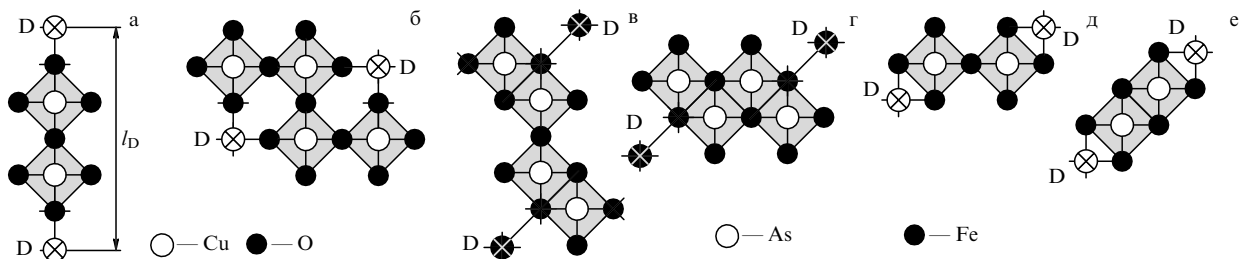


Рис. 6. Примеры расположения проекций допантов (D) в базовой плоскости, приводящих к формированию плакетных кластеров (заштрихованы), состоящих из двух или более СТ-плакетов: (а, б) купраты (с дырочным или электронным допированием); (в–е) пниктиды ((в, г) с электронным допированием, (д, е) с дырочным допированием).

верхней границе области оптимального допирования. Эта граница, соответствующая максимальной концентрации СТ-плакетов, согласно нашему предположению, соответствует и максимальной T_c . За нижнюю границу $x_{\min} = 0,593/l_D^2 \approx 0,6/l_D^2$ будем условно принимать концентрацию допанта, отвечающую порогу перколяции по узлам на квадратной решётке с параметром l_D [23]. Этот выбор обусловлен тем фактом, что существование физически значимых доменов с перколяционной сетью проекций допантов, отстоящих на расстояние l_D друг от друга, возможно лишь при

$$\frac{0,6}{l_D^2} < x < \frac{1}{l_D^2}.$$

Это не означает, что перколяционный кластер на решётке с параметром l_D должен занимать весь кристалл, а свидетельствует лишь о том, что такие домены будут существовать в указанном интервале концентраций. При этом сверхпроводимость во всём кристалле может возникнуть за счёт джозефсоновской связи между такими доменами. Конкретная форма кривой $T_c(x)$ определяется возможностью реализации различных типов упорядочения допантов в данной кристаллической структуре [24, 25].

Далее перейдём к рассмотрению конкретных соединений.

2.1. $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$

В случае $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ допированная дырка, возникающая при замещении La^{3+} на Sr^{2+} , находится в CuO_2 -плоскости (рис. 7) и распределяется по четырём ионам кислорода, принадлежащим кислородному октаэдру, смежному с ионом Sr [13, 14]. Каждый из четырёх дробных зарядов q^* на ионах кислорода формирует СТ-плакет в следующем ионном квадрате, центрированном на ближайшем катионе Cu (рис. 5б). Легко видеть, что возможны только два варианта относительного расположения двух ближайших проекций Sr на плоскости CuO_2 , чтобы они могли сформировать пару соседних СТ-плакетов (рис. 7а, в). Эти случаи соответствуют двум возможным расстояниям между ними $l_D = 3a$ и $l_D = a\sqrt{5}$ (a — параметр решётки). Формируемые в CuO_2 -плоскости пары СТ-плакетов, центрированных на ионах Cu (двойные кружки), обведены сплошными линиями. Отметим, что в промежуточном случае, когда расстояние между проекциями Sr $l_D = a\sqrt{8}$ (рис. 7б),

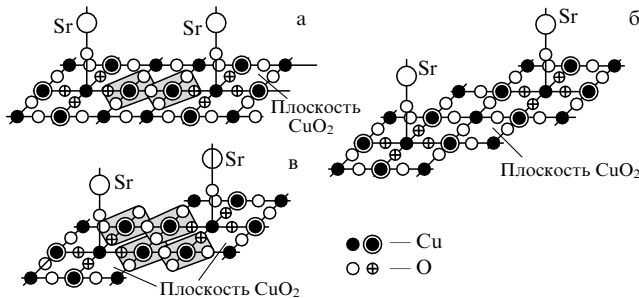


Рис. 7. Формирование перколяционной сети СТ-плакетов (заштрихованы) в $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ при различных расстояниях между проекциями допантов: (а) $l_D = 3a$, (б) $l_D = a\sqrt{8}$, (в) $l_D = a\sqrt{5}$. Двойные кружки — ионы Cu, являющиеся центрами СТ-плакетов. Плакетные кластеры заштрихованы.

невозможно образование плакетных кластеров, центрированных на ближайших соседних узлах Cu.

В соответствии с двумя различными вариантами расположения проекций допантов, на фазовой диаграмме $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ ожидается существование двух областей оптимального допирования: при $0,066 < x < 0,11$ и $0,12 < x < 0,2$ (соответствующих упорядоченному расположению проекций Sr в решётки 3×3 и $\sqrt{5} \times \sqrt{5}$). Отметим, что экспериментальное значение верхней оптимальной (имея в виду максимальную величину T_c) концентрации $x = 0,15$ отличается от ожидаемой $x = 1/5$, хотя скачкообразное уменьшение объёма сверхпроводящей фазы наблюдается именно при $x = 1/5$ [26]. Данное расхождение объясняется нами началом формирования при $x > 0,15$ кластеров нормального металла [27]. В интервале $0,11 < x < 0,12$ не могут существовать домены с перколяционной сетью СТ-плакетов. Это и есть 1/8-аномалия, которая, однако, имеет место не при $x = 0,125$, а, согласно данному рассмотрению, при $x = 0,115$, в полном соответствии с экспериментальными данными (рис. 2а) [2, 28].

2.2. $\text{Ln}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$

В электронно-допированном ВТСП $\text{Ln}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ допированный электрон, возникающий при замещении Ln^{3+} на Ce^{4+} , находится в CuO_2 -плоскости (рис. 8) и распределяется по четырём ионам Cu. В соответствии с рис. 5а, четыре внешних иона Cu являются центрами СТ-плакетов. Аналогично $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$, в этом соединении возможны два варианта расположения проекций допантов и соответственно две области оптимального допирования, в которых возможно формирование сети СТ-плакетов: $0,066 < x < 0,11$ и $0,12 < x < 0,2$. Однако на фазовых диаграммах $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ и $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ наблюдается только один сверхпроводящий купол с максимальной величиной T_c при $x = 0,15$ и спадающей до нуля T_c при увеличении $x \rightarrow 0,2$. Это расхождение обусловлено малой степенью упорядочения ионов Ce в решётке вследствие близости атомных радиусов Nd, Pr и Ce ($r_{\text{Nd}} \approx r_{\text{Pr}} \approx r_{\text{Ce}} \approx 0,185$ нм [29]). В то же время на фазовой диаграмме $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ ($r_{\text{La}} \approx 0,195$ нм [29]) можно отчётливо наблюдать два сверхпроводящих купола в ожидаемых интервалах с локальными максимумами T_c при $x = 0,11$ и $x = 0,15$, как и в $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ (рис. 2в [4]).

2.3. $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$

Допирование родительского соединения $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ осуществляется путём введения избыточного кислорода (δ) в плоскость цепочек. В случае, когда в цепочке две позиции подряд заняты кислородными ионами (рис. 9),

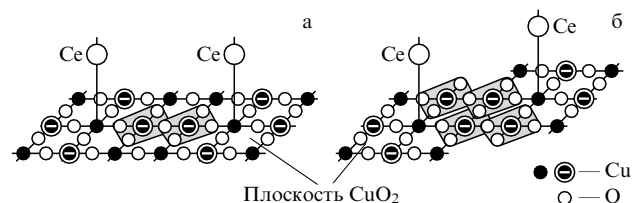


Рис. 8. Формирование СТ-плакетов (заштрихованы) в $\text{Ln}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ при различных расстояниях между проекциями допантов: (а) $l_D = 3a$, (б) $l_D = a\sqrt{5}$. Двойные кружки — ионы Cu, являющиеся центрами СТ-плакетов (заштрихованы).

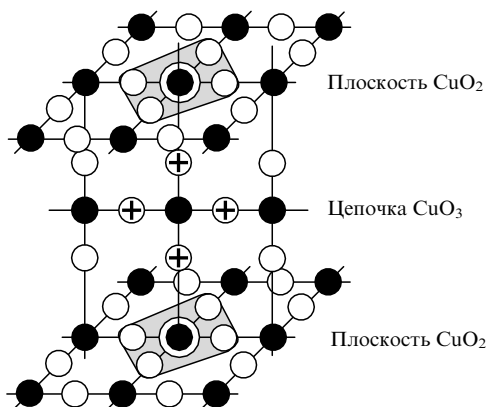


Рис. 9. Формирование СТ-плакетов в $YBa_2Cu_3O_{6+\delta}$. При условии заполнения кислородными ионами двух подряд позиций в цепочках в кислородном квадрате появляется одна дырка, распределённая по четырём ионам этого квадрата. При этом апиальным ионам кислорода, ближайшим к иону Cu, сообщается заряд $q^* \approx |e|/4$. Этого достаточно, чтобы сформировать СТ-плакет (заштрихован) в каждой CuO_2 -плоскости.

образуется кислородный квадрат с одной дыркой, распределённой по четырём кислородным ионам этого квадрата (кружки с "+"). При этом на апиальных ионах кислорода, ближайших к плоскостным ионам Cu (двойные кружки), возникают дополнительные положительные заряды $q^* \approx |e|/4$, что в результате приводит к образованию СТ-плакетов с центром на этих Cu-ионах

(рис. 5в). Поскольку концентрация кислородных пар в цепочке равна x^2 , перколяционный кластер СТ-фазы будет существовать при $x^2 > 0,593$, т.е. при $x > 0,77$. Таким образом, область оптимального допирования для $YBa_2Cu_3O_{6+\delta}$ находится в интервале $0,77 < \delta < 1$, в соответствии с экспериментом (рис. 2б, [3]). Отметим, что YBCO представляет собой единственный пример ВТСП, где допированием можно реализовать условие $A_{ct} = 0$ для всей базовой плоскости. В случае, например, другого двухплоскостного купрата $Ba_2Sr_2CaCu_2O_{8+x}$ ($0 < x < 2$) неоднородное заполнение позиций избыточного кислорода приводит к различным зарядам q^* на апиальных ионах кислорода, следствием чего является сосуществование в одной базовой плоскости, наряду с оптимально допированными, областей недодопирования и передопирования.

2.4. $Ba(Fe_{1-x}Co_xAs)_2$

В данном соединении допирование осуществляется посредством замещения атомов Fe в базовой плоскости на Co (рис. 10). Возникающий при замещении дополнительный электрон "передаёт" заряд $q^* \approx -|e|/4$ каждому из четырёх окружающих ионов Fe (рис. 10а). В принципе, возможны два варианта объединения СТ-плакетов в непрерывный кластер (рис. 10в, г), отличающихся различным расположением проекций ионов Co при одинаковом расстоянии между анионами As. При упорядоченном расположении допантов в решётку $\sqrt{20} \times \sqrt{20}$ формируется перколяционный плакетный кластер (рис. 10б). Соответствующая концентрация оптималь-

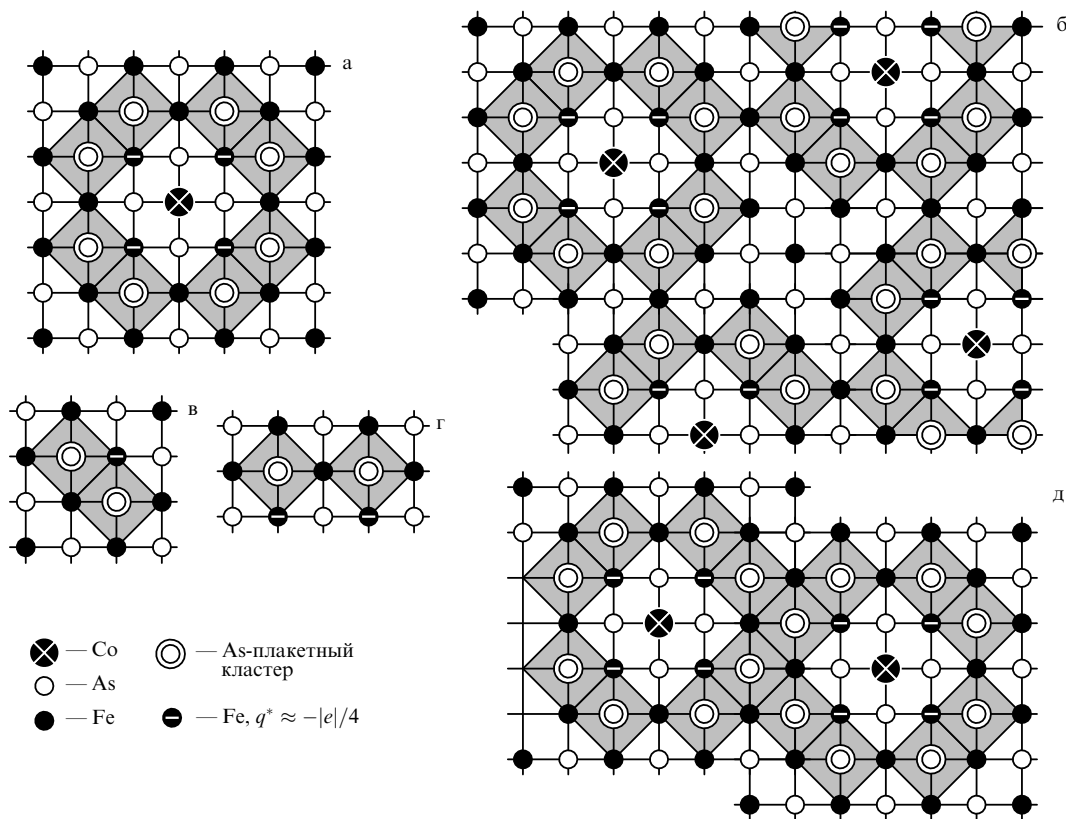


Рис. 10. Формирование плакетного кластера в $Ba(Fe_{1-x}Co_xAs)_2$. Открытыми кружками показаны проекции ионов As, находящихся в вершинах тетраэдров, на плоскость Fe; (а) формирование СТ-плакетов (заштрихованы) вокруг иона Co; (в, г) возможные варианты объединения СТ-плакетов в непрерывный кластер, отличающиеся различным расположением проекций ионов Co при одинаковом расстоянии между анионами As; (б, д) формирование перколяционного кластера СТ-плакетов на квадратных решётках $\sqrt{20} \times \sqrt{20}$ и $\sqrt{13} \times \sqrt{13}$.

ного допирования $x = 0,05$, а концентрация, отвечающая порогу перколяции, составляет $x = 0,03$, что находится в хорошем согласии с экспериментальной фазовой диаграммой $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{As})_2$ (рис. 2г). Легко видеть, что возможны и другие расстояния между допантами в интервале $a\sqrt{13} \leq l_D \leq a\sqrt{20}$ (рис. 10д), обеспечивающие формирование перколяционного плакетного кластера. Этот интервал соответствует диапазону концентраций $0,03 \leq x \leq 0,08$ (рис. 2г [5]).

2.5. $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$

В данном соединении при замещении кислорода фтором один электрон допируется в базовую плоскость. Проекция иона F на базовую плоскость совпадает с положением иона Co на рис. 10а. Вследствие этого симметрия распределения допированного заряда в $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ будет аналогична той, которая имеется в $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{As})_2$ (рис. 10а). Поэтому фазовые диаграммы $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ и $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{As})_2$ в соответствующих областях концентраций должны совпадать, что согласуется с экспериментом (рис. 2д [6, 7]).

В то же время сравнение электронных фазовых диаграмм $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ и других "1111"-соединений ($\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ и $\text{CeFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$) [30] демонстрирует существенные отличия в положениях сверхпроводящих куполов. Данные расхождения, как показано в [31], по-видимому, связаны с отличием реального содержания фтора в образцах $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ и $\text{CeFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ от номинального, определяемого по закладке. В то же время в $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ реальное содержание фтора совпадает с номинальным. При внесении соответствующих поправок области сверхпроводящих куполов на фазовых диаграммах соединений "1111" совпадают [31].

2.6. $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$

Рассмотрим теперь дырочно-допированное соединение $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$. Замещение Ba на K приводит к появлению в одной из двух FeAs-плоскостей дырки, которая распределяется по четырём ближайшим ионам As (рис. 11а), сообщая последним заряд q^* . (Локализация допированных дырок на ионах As косвенно подтверждается результатами работы [32], где вклад электронных носителей в теплопроводность наблюдался в $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ вплоть

до $x = 0,88$.) Таким образом, вокруг каждой проекции иона K формируются четыре СТ-плакета.

Перколяционный плакетный кластер можно сформировать при упорядоченном расположении допантов в решётку $\sqrt{10} \times \sqrt{10}$ (рис. 11б). Концентрация, отвечающая полному заполнению решётки $\sqrt{10} \times \sqrt{10}$, составляет $x = 0,2$ (с учётом того, что только каждый второй ион K допирует дырку в данную FeAs-плоскость), а концентрация, соответствующая порогу перколяции, $x = 0,12$. Оптимальным является упорядочение проекций допанта в решётку $\sqrt{5} \times \sqrt{5}$ (рис. 11в), что соответствует оптимальной концентрации допанта $x = 0,4$. Определённые таким образом значения концентраций хорошо согласуются с фазовой диаграммой $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ (рис. 2е [8]).

2.7. $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$

В соединении $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ замещение Ca на La приводит к появлению в одной из двух FeAs-плоскостей дополнительного электрона, который сообщает заряд $q^* \approx -|e|/4$ каждому из четырёх ионов Fe, ближайших к проекции La (рис. 12). В результате вокруг этих ионов Fe формируются восемь СТ-плакетов.

Максимальное расстояние между проекциями допанта, необходимое для образования перколяционного плакетного кластера, $l_D = \sqrt{18}$ (рис. 12в). Порогу перколяции при упорядочении проекций допанта в сверхрешётку $\sqrt{18} \times \sqrt{18}$ соответствует концентрация $x = 0,067$ (с учётом того, что только каждый второй ион La допирует электрон в данную FeAs-плоскость).

Оптимальному допированию, как видно из рис. 12б, соответствует полное упорядочение проекций допантов в сверхрешётку 3×3 . Соответствующая оптимальному допированию концентрация $x = 0,22$, а концентрация, отвечающая порогу перколяции на данной решётке, $x = 0,132$. Все три значения концентраций (0,067, 0,13 и 0,22) совпадают с границами областей низкотемпературной и высокотемпературной сверхпроводимости на экспериментальной фазовой диаграмме $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ (рис. 2ж [9]).

Таким образом, из проведённого рассмотрения можно заключить, что области концентраций, соответствующих сверхпроводящему куполу на фазовых диаграммах

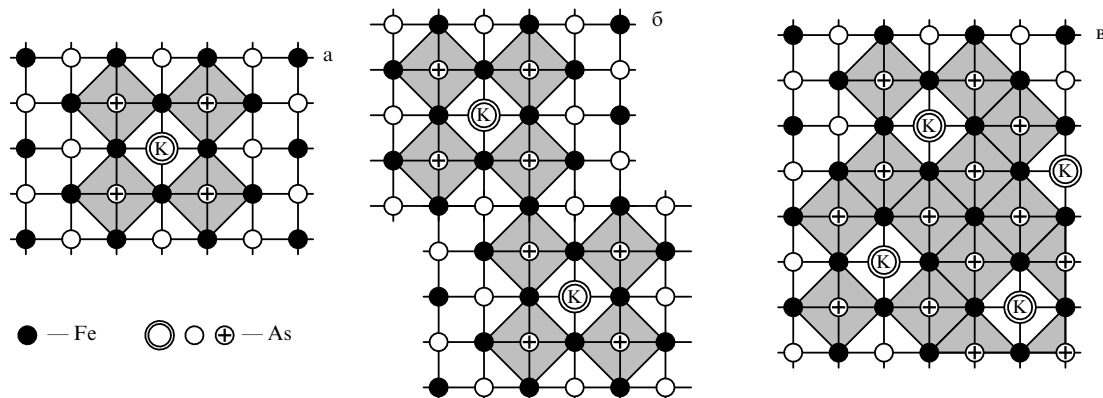


Рис. 11. (а) Формирование СТ-плакетов в $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$. Открытыми кружками показаны проекции ионов As, находящихся в вершинах тетраэдров, на плоскость Fe, двойной кружок с буквой "K" — проекция иона As, совпадающая с проекцией иона K на плоскость Fe, открытые кружки со знаком "+" — ионы As, несущие заряд q^* и являющиеся центрами СТ-плакетов (заштрихованы), (б, в) формирование перколяционных плакетных кластеров на квадратных решётках $\sqrt{10} \times \sqrt{10}$ и $\sqrt{5} \times \sqrt{5}$ соответственно.

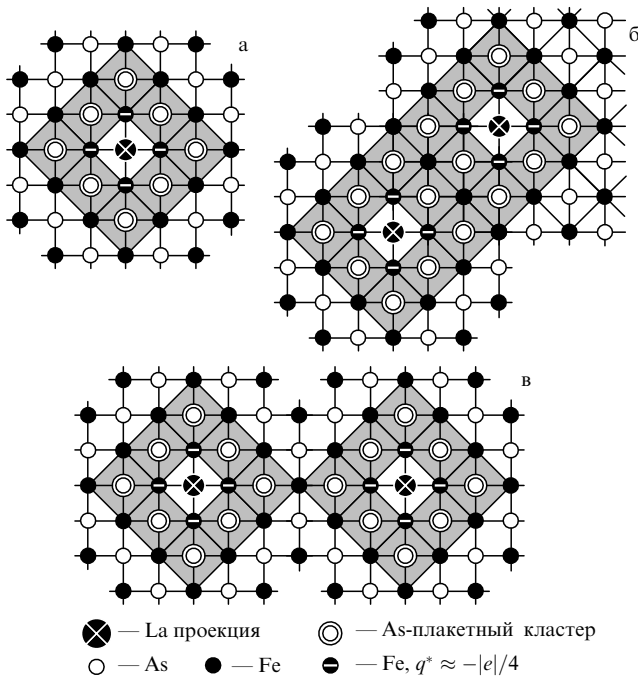


Рис. 12. (а) Образование СТ-плакетов в $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$. Вокруг проекции La в одной из двух FeAs-плоскостей формируется восемь СТ-плакетов (на рисунке заштрихованы), открытые кружки — As, сплошные кружки — Fe, сплошные кружки со знаком "—" — ионы Fe с зарядом $q^* = -|e|/4$. (б) Образование перколяционного кластера СТ-плакетов на сверхрешётке 3×3 . (в) Образование перколяционного кластера СТ-плакетов на сверхрешётке $\sqrt{18} \times \sqrt{18}$.

купратов и пниктидов, совпадают с областями формирования перколяционного плакетного кластера¹. Продемонстрированное совпадение может служить указанием на неправомочность подхода, рассматривающего купраты и пниктиды как пространственно-однородные системы с концентрацией носителей, определяемой уровнем допирования. Тот факт, что описанный способ построения фазовых диаграмм оказался одинаково успешным как для купратов, так и для пниктидов, служит серьёзным аргументом в пользу единой природы сверхпроводящего состояния в этих классах ВТСП.

Заметим, что в СТ-фазе в каждом СТ-плакете должны находиться одновременно электрон и дырка. В купратах это дырка на центральном ионе Cu и электрон на окружающих ионах O или электрон на ионе Cu и дырка на окружающих ионах O. В пниктидах, соответственно, электрон на центральном ионе As и дырка на окружающих ионах Fe или дырка на ионе As и электрон на окружающих ионах Fe. Поэтому, на первый взгляд, кажется, что перенос заряда в такой системе невозможен, поскольку состояния с двумя электронами в СТ-плакете (в купратах) или двумя дырками (в пниктидах) имеют более высокую энергию, т.е. все носители связаны и некогерентный транспорт в системе невозможен. Тем не менее, как мы покажем, в рассматриваемой системе

¹ Отметим, что рассмотрение случая ВТСП с гетеровалентным допированием не исключает возможности существования соединений, в которых перколяционный плакетный кластер существует уже в недопированной фазе (например, LiFeAs) или формируется при изовалентном замещении, если допант локально понижает $\Delta_{\text{иb}}$ и становится центром СТ-плакета (например, $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$).

существует специфический механизм генерации свободных носителей.

3. Гайтлер-лондоновские центры и генерация свободных носителей

Вернёмся к рассмотрению свойств фазы с $\Delta_{\text{ct}} = 0$, в которой на каждом катионе (в купратах) или анионе (в пниктидах) сформирован СТ-плакет. Пусть имеются два СТ-плакета, центрированных на ближайших катионах Cu (в купратах) или анионах As (в пниктидах). Такая пара плакетов образует гайтлер-лондоновский (НЛ)-центр, который может рассматриваться как твердотельный аналог молекулы водорода [21]. На таком центре два электрона и две дырки могут образовывать состояние (бизекситон), энергия которого ниже энергии двух СТ-экситонов, за счёт возможности двух дырок (электронов) в синглетном состоянии находиться в пространстве между центральными ионами и притягиваться одновременно к двум электронам (дыркам), находящимся на этих ионах. Дополнительное понижение энергии $\Delta E_{\text{НЛ}}$ в этом случае может быть оценено из соотношения $\Delta E_{\text{НЛ}} \sim \Delta E_{\text{H}_2} / \epsilon_{\infty}^2 \approx 0,2$ эВ, где $\Delta E_{\text{H}_2} = 4,75$ эВ — энергия связи в молекуле H_2 , а $\epsilon_{\infty} \approx 4,5-5$ (для купратов) [33]. НЛ-центр будет считаться занятым, если заселены оба электронные (дырочные) состояния на центральных катионах Cu (анионах As).

Таким образом, в СТ-фазе два электрона на катионах Cu (две дырки на анионах As) будут иметь меньшую энергию, если они занимают соседние катионы (анионы), а связанные с ними две дырки (два электрона) находятся на окружающих анионах O (катионах Fe). Эти пары электронов (дырок) занимают единый парный уровень НЛ-центров, принадлежащих одному перколяционному кластеру (рис. 13). На рисунке 13 состояния электронов в зоне L (в купратах) или дырок в зоне d (в пниктидах) представляют собой суперпозицию зонных и экситонных состояний.

При повышении температуры бизекситон может ионизоваться без разделения на два экситона. По аналогии с молекулярным ионом водорода H_2^+ (связанное состояние двух протонов и одного электрона), бизекситон также может существовать в ионизованном состоянии. В данном случае это соответствует ионизованному НЛ-центру, на котором два электрона и одна дырка (в купратах) или две дырки и один электрон (в пниктидах) образуют связанное состояние. Возникшая "лишняя" дырка (в купратах) или электрон (в пниктидах) могут переходить с узла на узел, обеспечивая перекрытие соответствующих орбиталей НЛ-центров и формирование на уровне хими-

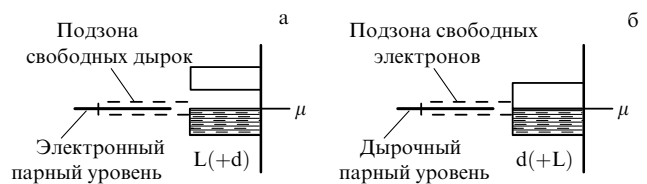


Рис. 13. Одноэлектронные схемы зон: (а) купратов (в электронном представлении), (б) пниктидов (в дырочном представлении). μ — уровень химпотенциала. Состояния электронов (дырок) в L-зоне (d-зоне) представляют собой суперпозицию зонных и экситонных состояний. Дырочная (электронная) подзона формируется при $T > 0$ в результате заполнения НЛ-центров электронами (дырками).

ческого потенциала μ дырочной (электронной) подзоны с соответствующим типом проводимости (см. рис. 13).

Концентрация свободных носителей в возникающей подзоне НЛ-центров (дырки в купратах и электроны в пниктидах) будет определяться заселённостью НЛ-центров, т.е. балансом между скоростью переходов электронных (дырочных) пар на НЛ-центры и скоростью их ухода в зону в результате распада парного состояния. Величина парной гибридизации Γ (или обратное время жизни парного состояния) зависит от температуры [34, 35]:

$$\Gamma \approx kT \left(\frac{V}{E_F} \right)^2$$

(здесь V — константа одночастичной гибридизации, E_F — энергия Ферми, T — температура). Скорость переходов парный уровень — зона $\propto \eta\Gamma$. Обратный процесс (заселение парного уровня) определяется скоростью электрон-электронного рассеяния, которая $\propto (1 - \eta) T^2$. Откуда для заселённости НЛ-центра η имеем

$$\eta = \frac{2T}{(T + T_0)},$$

где T_0 — не зависящая от температуры константа. Соответственно для концентрации дополнительных носителей получаем $n = 2NT/(T + T_0)$, где N — концентрация НЛ-центров. Из этого соотношения следует, что при $T = 0$ концентрация дополнительных свободных носителей $n = 0$. (Предполагается, что при $T = 0$ заселённость НЛ-центров пренебрежимо мала.) Максимальная возможная концентрация дополнительных носителей достигается при полном заполнении НЛ-центров, т.е. если плакетный кластер заполняет всю базовую плоскость, то эта концентрация будет равна концентрации ионов Си (As) в базовых плоскостях. Таким образом, для соединений $YBa_2Cu_3O_7$, которые не имеют свободных носителей при $T = 0$, $n \rightarrow 2$ на элементарную ячейку при $T \rightarrow \infty$, что соответствует эксперименту [10, 36].

Согласно представленному рассмотрению, некогерентный транспорт в нормальном состоянии осуществляется за счёт носителей, возникающих при заполнении НЛ-центров. Однако при $T = 0$ парный уровень не заполнен и концентрация носителей $n = 0$. Следовательно, при $T = 0$ некогерентный транспорт невозможен ввиду отсутствия свободных носителей. Однако в такой системе, где в каждом СТ-плакете находятся электрон и дырка, возможен когерентный транспорт, когда все носители одного знака движутся в данном направлении когерентно, как единое целое (например, сверхпроводящий конденсат). Последнее возможно при наличии спаривающего взаимодействия.

Как показано в работах [34, 35, 37–41], учёт процессов рассеяния с промежуточными виртуальными связанными состояниями, лежащими в окрестности E_F , может приводить к сильной перенормировке эффективного межэлектронного взаимодействия, способной обеспечить высокие значения T_c в системе. В картине, основанной на образовании локальных СТ-экситонов и биекситонов, межэлектронное притяжение возникает за счёт образования связанного состояния двух электронов (дырок), попадающих на центральные катионы (анионы) незаполненного НЛ-центра, и двух дырок (электронов), с *необходимостью* возникающих на окружающих ионах в фазе

с $\Delta_{ct} = 0$. Таким образом, базовые плоскости допированных купратов и пниктидов можно рассматривать как ещё один тип структур (в дополнение к одномерным цепочкам Литтла [42] и "сэндвичам" Гизбурга [43]), в которых возможна реализация экситонного механизма сверхпроводимости.

4. Заключение

Таким образом, в настоящей работе представлен обзор экспериментальных фазовых диаграмм купратов и пниктидов, демонстрирующий, что специфические особенности сверхпроводящих фазовых диаграмм обоих семейств ВТСП могут быть поняты в рамках подхода, предполагающего локализацию допированных носителей в окрестности допантов вследствие образования ими локализованных трионных комплексов, состоящих из допированного носителя и окружающих его экситонов с переносом заряда (СТ-экситонов). Это приводит к формированию в базовой плоскости в окрестности допанта водородоподобных ионных комплексов — СТ-плакетов, в которых возможно образование СТ-экситона, резонансно взаимодействующего с зонными состояниями. Геометрия расположения этих комплексов в базовой плоскости кристалла определяется его кристаллической структурой и типом допанта, поэтому диапазон концентраций допантов, соответствующий существованию перколяционного кластера из СТ-плакетов, может быть легко определён для каждого конкретного соединения. Показано, что для ВТСП купратов и пниктидов, для которых фазовые диаграммы можно считать хорошо установленными, указанные диапазоны концентраций хорошо совпадают с положениями сверхпроводящих куполов на экспериментальных фазовых диаграммах.

При близком расположении допирующих примесей возникают парные плакетные комплексы (НЛ-центры), находящиеся в базовой плоскости и представляющие собой пары соседних ионов одного знака, окружённых ионами другого знака (твердотельный аналог молекулы водорода). На таком центре два электрона и две дырки могут образовывать связанное биекситонное состояние за счёт возможности двух дырок (в купратах) или двух электронов (в пниктидах) в синглетном состоянии находиться в пространстве между центральными ионами и притягиваться одновременно к двум электронам (дыркам), находящимся на этих ионах. Существование таких НЛ-центров позволяет объяснить генерацию дополнительных свободных носителей в нормальном состоянии и появление сверхпроводящего спаривания.

Благодарности. Авторы выражают глубокую благодарность А.А. Горбачевичу за полезные обсуждения и критические замечания.

Список литературы

1. Varma C M, Schmitt-Rink S, Abrahams E *Solid. State. Commun.* **88** 847 (1993)
2. Kumagai K et al. *J. Supercond.* **7** 63 (1994)
3. Segawa K, Ando Y *Phys. Rev. Lett.* **86** 4907 (2001)
4. Krockenberger Y et al. *Phys. Rev. B* **77** 060505(R) (2008)
5. Ni N et al. *Phys. Rev. B* **78** 214515 (2008)
6. Kamihara Y et al. *J. Am. Chem. Soc.* **130** 3296 (2008)
7. Oka T et al. *Phys. Rev. Lett.* **108** 047001 (2012)
8. Li Z et al. *Phys. Rev. B* **86** 180501(R) (2012)

9. Sun Y et al. *AIP Adv.* **3** 102120 (2013)
10. Segawa K, Ando Y *Phys. Rev. B* **69** 104521 (2004)
11. Rullier-Albenque F et al. *Phys. Rev. Lett.* **103** 057001 (2009)
12. Fang L et al. *Phys. Rev. B* **80** 140508(R) (2009)
13. Haskel D, Polinger V, Stern E A *AIP Conf. Proc.* **483** 241 (1999)
14. Hammel P C et al. *Phys. Rev. B* **57** R712 (1998)
15. Wadati H, Elfmov I, Sawatzky G A *Phys. Rev. Lett.* **105** 157004 (2010)
16. Berlijn T et al. *Phys. Rev. Lett.* **108** 207003 (2012)
17. Levy G et al. *Phys. Rev. Lett.* **109** 077001 (2012)
18. Singh D J, Du M-H *Phys. Rev. Lett.* **100** 237003 (2008)
19. Singh D J *Phys. Rev. B* **78** 094511 (2008)
20. Садовский М В *УФН* **178** 1243 (2008); Sadovskii M V *Phys. Usp.* **51** 1201 (2008)
21. Мицен К В, Иваненко О М *УФН* **174** 545 (2004); Mitsen K V, Ivanenko O M *Phys. Usp.* **47** 493 (2004)
22. Mitsen K V, Ivanenko O M *Eur. Phys. J. B* **52** 227 (2006)
23. Jacobsen J L J. *Phys. A* **47** 135001 (2014)
24. Roccia N et al. *Appl. Phys. Lett.* **104** 221903 (2014)
25. Roccia N, Lankhorst M, Golubov A A *Physica C* **503** 82 (2014)
26. Takagi H et al. *Phys. Rev. Lett.* **68** 3777 (1992)
27. Мицен К В, Иваненко О М *ЖЭТФ* **134** 1153 (2008); Mitsen K V, Ivanenko O M *JETP* **107** 984 (2008)
28. Nagano T et al. *Phys. Rev. B* **48** 9689 (1993)
29. Slater J C J. *Chem. Phys.* **41** 3199 (1964)
30. Uemura Y J *Physica B* **404** 3195 (2009)
31. Kuhler A, Behr G *MRS Proc.* **1254** 1254-L01-04 (2010)
32. Matusiak M, Wolf T *Phys. Rev. B* **92** 214515 (2015)
33. Harshman D R, Mills A P (Jr.) *Phys. Rev. B* **45** 10684 (1992)
34. Eliashberg G М *Письма в ЖЭТФ* **46** S94 (1987); *JETP Lett.* **46** S81 (1987)
35. Kulik I O *ФНТ* **13** 879 (1987); *Sov. J. Low Temp. Phys.* **13** 505 (1987)
36. Мицен К В, Иваненко О М *Письма в ЖЭТФ* **82** 144 (2005); Mitsen K V, Ivanenko O M *JETP Lett.* **82** 129 (2005)
37. Волков Б А, Тугушев В В *Письма в ЖЭТФ* **46** 193 (1987); Volkov B A, Tugushev V V *JETP Lett.* **46** 245 (1987)
38. Арсеев П И *ЖЭТФ* **101** 1246 (1992); Arseev P I *Sov. Phys. JETP* **74** 667 (1992)
39. Simanek E *Solid State Commun.* **32** 731 (1979)
40. Ting C S, Talwar D N, Ngai K L *Phys. Rev. Lett.* **45** 1213 (1980)
41. Schüttler H-B, Jarrell M, Scalapino D J *Phys. Rev. Lett.* **58** 1147 (1987)
42. Little W A *Phys. Rev. A* **134** A1416 (1964)
43. Гинзбург В Л *ЖЭТФ* **47** 2318 (1964); Ginzburg V L *Sov. Phys. JETP* **20** 1549 (1965)

Superconducting phase diagrams of cuprates and pnictides as a key to understanding the HTSC mechanism

K.V. Mitsen, O.M. Ivanenko

*Lebedev Physical Institute, Russian Academy of Sciences,
Leninskii prosp. 53, 119991 Moscow, Russian Federation
E-mail: mitsen@sci.lebedev.ru*

This paper reviews the experimental phase diagrams of cuprates and pnictides to demonstrate that specific features of the superconducting phase diagrams in both HTSC families can be understood within the framework of the proposed approach which assumes the formation, at heterovalent doping, of localized trion complexes consisting of a doped carrier and charge transfer (CT) excitons. The geometry of such cells containing CT excitons (CT plaquettes) in the basal plane of the crystal is determined by its crystal structure and the type of the dopant so that the dopant concentration range corresponding to the existence of a percolation cluster of CT plaquettes can be readily determined for each particular compound. These dopant concentration ranges coincide to good accuracy with the experimental ranges of superconducting domes on the phase diagrams of the HTSC compounds considered. The emergence of free carriers and the mechanism of superconducting pairing is in this pattern related to biexciton complexes (Heitler–London centres) emerging on neighboring CT plaquettes.

Keywords: superconducting phase diagram, cuprates, pnictides, charge transfer exciton, mechanism of high- T_c superconductivity

PACS numbers: 74.20.Mn, 74.25.Dw, **74.72. – h**, **74.70. – b**

Bibliography — 43 references

Received 11 November 2016, revised 5 December 2016

Uspekhi Fizicheskikh Nauk **187** (4) 431–441 (2017)

Physics – Uspekhi **60** (4) (2017)

DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNr.2016.12.038000>

DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNe.2016.12.038000>