

СПЕКТРОСКОПИЯ МНОГОЭЛЕКТРОННЫХ ЦЕНТРОВ В СВЕРХПРОВОДНИКАХ, НА ИХ ПОВЕРХНОСТИ И В ГЕТЕРОСТРУКТУРАХ ПОЛУПРОВОДНИК–СВЕРХПРОВОДНИК

Б.А. Волков, В.В. Тугушев

Исследуется влияние сверхпроводящего конденсата на изменение правил отбора для электронных переходов вследствие нарушения градиентной инвариантности.

1. Традиционно многозарядные центры обсуждаются в теории полупроводников, а в последнее время — в связи с поисками нетривиальных механизмов сверхпроводимости. В различных сценариях теория ВТСП базируется на представлении о квазилокальных электронных парах, как центрах с отрицательной корреляционной энергией U .

Цель настоящей работы — обратить внимание на иной аспект поведения многоэлектронных центров, связанный лишь с наличием сверхпроводящего конденсата, независимо от причины его появления. Точно так же не существенна и природа формирования U -центров (биполярон¹ или бикситон²). Обсуждаемые здесь эффекты могут быть обнаружены при спектроскопии глубоких центров в полупроводниках и должны послужить выяснению истинного механизма ВТСП.

2. Общей особенностью рассматриваемых систем является необходимость учета двух-электронной гибридизации J локализованных на центре и зонных состояний. Эта гибридизация может быть прямой или связанной с одноэлектронными переходами, скоррелированными во времени из-за межэлектронного взаимодействия.

Модельный гамильтониан задачи имеет вид:

$$\hat{H} = \hat{H}_{band} + \hat{H}_{loc} + \hat{H}_{int}, \quad (1)$$

где \hat{H}_{band} — гамильтониан зонных электронов, учитывающий возможность их сверхпроводящего спаривания. \hat{H}_{loc} — гамильтониан U -центра:

$$\hat{H}_{loc} = (\epsilon_0 - \mu)(\hat{n}_\uparrow + \hat{n}_\downarrow) + U\hat{n}_\uparrow\hat{n}_\downarrow \quad (2)$$

и \hat{H}_{int} — гамильтониан эффективной двухэлектронной гибридизации:

$$\hat{H}_{int} = J \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} b_{\uparrow}^* b_{\downarrow}^* a_{\downarrow \mathbf{k}} a_{\uparrow \mathbf{k}'} + k.c. \quad (3)$$

Здесь ϵ_0 — одноэлектронная энергия центра, μ — химический потенциал, b_{\uparrow} , a_{\uparrow} — внутрицентровый и зонный операторы уничтожения электронов со спином "вверх", \mathbf{k} — квазиимпульс, а $\hat{n}_{\uparrow(\downarrow)} = b_{\uparrow(\downarrow)}^* b_{\uparrow(\downarrow)}$ — операторы числа электронов на центре.

При наличии конечной плотности сверхпроводящего конденсата зонных электронов вблизи центра $\Psi(0) = \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} \langle a_{\mathbf{k}\uparrow} a_{\mathbf{k}'\downarrow} \rangle \neq 0$ в приближении самосогласованного поля по зонным состояниям собственные функции $|\varphi_i\rangle$ и собственные значения E_i гамильтониана пары $\hat{H}_{loc} + \hat{H}_{int}$ могут быть точно определены в базисе внутрицентровых состояний с определенным числом частиц:

$$|0\rangle, |\uparrow\rangle = b_{\uparrow}^* |0\rangle, |\downarrow\rangle = b_{\downarrow}^* |0\rangle, |\pm\rangle = b_{\downarrow}^* b_{\uparrow}^* |0\rangle. \quad (4)$$

Соответствующие выражения имеют вид:

$$\begin{aligned} E_{\uparrow, \downarrow} &\equiv E_1 = \epsilon_0 - \mu, \quad |\varphi_{\uparrow, \downarrow}\rangle = |\uparrow\rangle, |\downarrow\rangle \\ E_{\pm} &= \epsilon_0 - \mu + (U/2) \pm [(\epsilon_0 - \mu + (U/2))^2 + \Delta^2]^{1/2}, \quad \Delta = J\Psi(0) \\ |\varphi_{\pm}\rangle &= u|\pm\rangle + v|0\rangle, \quad |\varphi_{\pm}\rangle = u|0\rangle - v|\pm\rangle \\ u^2(v^2) &= 1/2 \pm (\epsilon_0 - \mu + U/2)/2[(\epsilon_0 - \mu + U/2)^2 + \Delta^2]^{1/2}. \end{aligned} \quad (5)$$

Согласно этим формулам, появление сверхпроводимости не изменяет энергии E_1 и волновой функции $|\varphi_{\uparrow, \downarrow}\rangle$ однократно заполненного U -центра, но перемещивает состояния $|0\rangle$ и $|\pm\rangle$. При $\Delta \neq 0$ в состоянии $|\varphi_{\pm}\rangle$ оказывается $2u^2$ -электронов, а в состоянии $|\varphi_{\pm}\rangle$ их $2v^2$, тогда как при $\Delta = 0$ и $\mu < \epsilon_0 + (U/2)$ состояние $|\varphi_{\pm}\rangle$ отвечало пустому центру, а $|\varphi_{\pm}\rangle$ — двукратно заполненному (при $\mu > \epsilon_0 + U/2$ — наоборот, пустым оказывается состояние $|\varphi_{\pm}\rangle$). При $U < 0$, согласно (5), состояние $|\varphi_{\pm}\rangle$ всегда является основным, поэтому центр с отрицательной корреляционной энергией стимулирует возникновение около себя сверхпроводящего конденсата $\Psi(0)$.

3. Среднее число электронов n_i на центре, находящихся в состоянии $|\varphi_i\rangle (i = \uparrow, \downarrow, \pm, -)$ при произвольной температуре T , можно вычислить двумя способами:

а) прямым усреднением:

$$n_i = W_i \langle \varphi_i | \hat{n}_{\uparrow} + \hat{n}_{\downarrow} | \varphi_i \rangle; \quad (6)$$

б) с помощью термодинамического соотношения:

$$n_i = - \frac{\partial \Omega}{\partial E_i} \frac{\partial E_i}{\partial \mu}. \quad (7)$$

Здесь $W_i = Z^{-1} \exp \{-E_i/T\}$ — вероятность возбуждения i -го уровня, $Z = \sum_i \exp \{-E_i/T\}$, а $\Omega = -T \ln Z$ — термодинамический потенциал. Естественно, эти способы дают совпадающие результаты, если при дифференцировании в (7) учесть нетривиальную (неаддитивную) зависимость энергий E_{\pm} от химического потенциала.

4. Следствием несохранения числа частиц в состояниях $|\varphi_{\pm}\rangle$ при наличии сверхпроводящего конденсата является изменение правил отбора для переходов, связанных с одно-

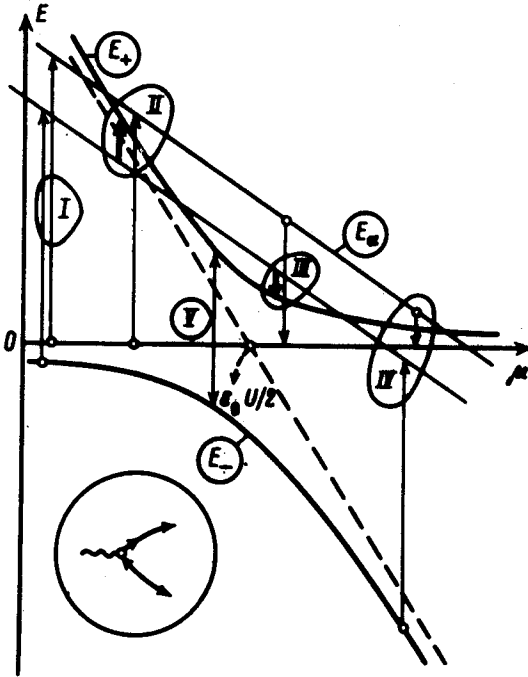
электронными операторами типа $c_{\uparrow}^{\dagger}b_{\uparrow}$, $b_{\uparrow}^{\dagger}c_{\uparrow}$, $b_{\uparrow}^{\dagger}b_{\uparrow}$. Здесь c_{\uparrow} — оператор уничтожения электрона в каком-либо (локализованном или зонном) высоковозбужденном состоянии $|\alpha\rangle = c_{\uparrow}^{\dagger}|0\rangle$ с энергией $E_{\alpha} = \epsilon_{\alpha} - \mu$. Соответствующие этим операторам амплитуды переходов легко получить с помощью формул (5):

$$c_{\uparrow}^{\dagger}\langle\varphi_{\downarrow}|b_{\uparrow}|\varphi_{\downarrow}\rangle = c_{\uparrow}^{\dagger}\langle\varphi_{\uparrow}|b_{\uparrow}|\varphi_{\uparrow}\rangle = \nu c_{\uparrow}^{\dagger} \text{ и к.с.} \quad (8)$$

$$-\langle\varphi_{\uparrow}|b_{\uparrow}^{\dagger}|\varphi_{\downarrow}\rangle c_{\uparrow} = \langle\varphi_{\uparrow}|b_{\uparrow}^{\dagger}|\varphi_{\downarrow}\rangle c_{\uparrow} = u c_{\uparrow} \text{ и к.с.} \quad (9)$$

$$\langle\varphi_{\uparrow}|b_{\uparrow}^{\dagger}b_{\uparrow}|\varphi_{\downarrow}\rangle = -uv \text{ и к.с.} \quad (10)$$

Если конденсат отсутствует, то при малых значениях уровня Ферми ($\mu < \epsilon_0 + U/2$), когда (при $U < 0$) основное состояние $|\varphi_{\downarrow}\rangle$ отвечает пустым центрам ($n_{\downarrow} = 0$), переходы (8) строго запрещены ($\nu \equiv 0$). При больших значениях энергии Ферми ($\mu > \epsilon_0 + U/2$) основному состоянию $|\varphi_{\downarrow}\rangle$ отвечают двукратно заполненные центры ($n_{\downarrow} = 2$), и строго запрещены переходы (9), ($u \equiv 0$). Переходы типа (10) при $\Psi(0) \equiv 0$ запрещены всегда. Если же конденсат есть, то в меру его плотности разрешены все переходы (8–10).



Скелетная диаграмма, отвечающая всем этим переходам, приведена на рисунке, где изображены и зависимости энергий состояний $|\varphi_{\uparrow,\downarrow}\rangle$, $|\alpha\rangle$ и вакуумного состояния $|0\rangle$ от величины химического потенциала μ . Здесь же показаны (при $U < 0$) все дополнительные переходы, возникающие в системе при наличии сверхпроводящего конденсата. Процессам (8) отвечают переходы I и II, процессам (9) — переходы III и IV, а процессу (10) — переход V. Сопряженные (обратные) переходы отличаются от изображенных на рисунке изменением направлений пар стрелок. При переходах типа I, II поглощается (выделяется) энергия:

$$\left. \begin{aligned} \Omega(\text{I}) &= E_{\alpha} + E_1 - E_- \approx \epsilon_{\alpha} + \epsilon_0 - 2\mu \\ \Omega(\text{II}) &= E_{\alpha} + E_+ - E_1 \approx \epsilon_{\alpha} + \epsilon_0 + U - 2\mu \end{aligned} \right\} \begin{aligned} \Delta &\rightarrow 0 \\ \tilde{\nu} &\rightarrow 0 \end{aligned} \quad (11)$$

при переходах III и IV:

$$\begin{aligned} \Omega(\text{IV}) &= E_+ - E_\alpha - E_1 \approx -\epsilon_\alpha - \epsilon_0 + 2\mu \\ \Omega(\text{III}) &= E_1 - E_\alpha - E_- \approx -\epsilon_\alpha - \epsilon_0 - U + 2\mu \end{aligned} \quad \left. \begin{array}{l} \Delta \rightarrow 0 \\ u \rightarrow 0 \end{array} \right\} \quad (12)$$

при переходе V:

$$\Omega(\text{V}) = E_+ - E_- = 2[(\epsilon_0 - \mu + (U/2))^2 + \Delta^2]^{1/2}. \quad (13)$$

Обратным переходам отвечают энергии противоположного знака. Все эти переходы (11–13), запрещенные при отсутствии сверхпроводимости, явным образом зависят от химического потенциала, что указывает на их природу, связанную с рождением электронных пар из конденсата. Вероятность таких переходов определяется вероятностью возбуждения (W_i) i -го уровня, а не числом электронов на нем.

5. В оптических спектрах переходы (11, 12) можно наблюдать, если отличны от нуля дипольные матричные элементы между высоковозбужденным состоянием $|\alpha\rangle$ и состояниями U -центра. Переход V (13) может быть, кроме того, обнаружен в комбинационном рассеянии. Здесь представляется весьма уместным обратить внимание на результаты работы ³, где в сверхпроводящей фазе иттрий-бариевой керамики были обнаружены новые линии в спектре катодolumинесценции.

В туннельном контакте сверхпроводник–диэлектрик–сверхпроводник наличие центров с отрицательной корреляционной энергией U внутри диэлектрика должно привести (согласно (5)) к увеличению прозрачности контакта. Кроме того, из-за переходов (11–13) появятся дополнительные резонансы в вольт-амперной характеристике контакта. В такой джозефсоновской структуре должны также возникнуть новые комбинационные частоты из-за туннелирования электрона через U -центр в диэлектрике.

Перспективным представляется использовать контакт полупроводник–сверхпроводник для исследования многоэлектронных центров в полупроводниках. Такой контакт не только позволяет наблюдать новые спектральные линии (11–13), но и управлять их положением, меняя химический потенциал полупроводника внешним воздействием. Это же справедливо для исследования структуры молекул-красителей, адсорбированных на поверхности сверхпроводника.

Следует отметить, что возможность наблюдения переходов (11–13) ограничена по частоте спектральной зависимостью сверхпроводящей щели $\Delta(\omega)$. Обычно $\Delta(\omega) \rightarrow 0$ при частотах ω , больших характерных фононных частот. Однако, если сама сверхпроводимость существенно обусловлена наличием квазилокальных электронных пар, то наряду с обычной обменной диаграммой уравнения Элиашберга содержат хартриевскую часть, не зависящую от ω . Поэтому формируется "пьедестал" в зависимости $\Delta(\omega)$. Возможно, что именно такой механизм сверхпроводимости реализуется в ВТСП. Тогда структуры типа ВТСП–полупроводник с точки зрения наблюдения обсуждаемых в данной работе эффектов окажутся наиболее перспективными.

Литература

1. Anderson P.W. Phys. Rev. Lett., 1975, 35, 953.
2. Волков Б.А., Тугушев В.В. Сб. Сверхпроводимость: Физ., Хим., Технология, ГКАЭ, 1988, № 4, 70.
3. Еременко В.В., Фуголь И.Я., Самоваров В.Н., Журавлев В.М. Письма в ЖЭТФ, 1988, 47, 529.

Физический институт им. П.Н.Лебедева
Академии наук СССР

Поступила в редакцию
31 января 1989 г.