

Механизм генерации носителей и природа псевдощелевой и 60 К-фаз в YBCO

К. В. Мицен¹⁾, О. М. Иваненко

Физический институт им. П. Н. Лебедева РАН, 119991 Москва, Россия

Поступила в редакцию 16 мая 2005 г.

После переработки 20 июня 2005 г.

В рамках модели, предполагающей формирование в ВТСП при допировании отрицательных U центров (NUC), рассмотрен механизм генерации дырочных носителей. Рассчитаны зависимости концентрации носителей от уровня допирования и температуры, которые находятся в количественном согласии с экспериментом. Предложено объяснение псевдощелевой и 60 К-фаз в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$. Предполагается, что псевдощель имеет сверхпроводящую природу и возникает при температуре $T^* > T_{c\infty} > T_c$ в малых неперколирующих кластерах в результате больших флуктуаций заселенности NUC ($T_{c\infty}$ и T_c – температуры сверхпроводящего перехода бесконечного и конечного кластеров NUC, соответственно). Рассчитаны зависимости $T^*(\delta)$ и $T_c(\delta)$ для $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$, которые согласуются с экспериментом. Область между $T^*(\delta)$ и $T_c(\delta)$, согласно модели, – это область флуктуаций, в которой конечные неперколяционные кластеры флуктуируют между сверхпроводящим и нормальным состояниями за счет флуктуаций заселенности NUC.

PACS: 74.20.Mn, 74.40.+k

Введение. Ранее [1–3] мы предложили механизм формирования в ВТСП двухатомных отрицательных U центров (NUC) и показали, что многие аномальные свойства ВТСП могут являться следствием взаимодействия электронов кислородной зоны с этими NUC [2]. Это взаимодействие приводит к сильной перенормировке эффективного межэлектронного взаимодействия при учете процессов рассеяния с промежуточными виртуальными связанными состояниями [4–13]. NUC, к тому же, играют роль парных акцепторов, приводя к генерации дырочных носителей в CuO_2 -плоскости. Как следует из модели, именно эти носители, в отличие от локализованных допированных зарядов, обеспечивают проводимость в нормальном состоянии. Здесь, на примере $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$, мы хотим показать, что предлагаемая модель [1–3] позволяет с единых позиций объяснить зависимости концентрации дырочных носителей от уровня допирования δ и температуры, а также зависимости температуры сверхпроводящего перехода T_c и температуры открытия псевдощели T^* от уровня допирования.

1. Формирование NUC и генерация дырочных носителей. Согласно [1–3] в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$ NUC образуется на какой-либо данной паре ионов Cu в CuO_2 -плоскости при наличии в CuO_3 -цепочке над (под) этой парой ионов трех заполненных кислород-

ных позиций подряд (рис.1а). Суммарная концентрация таких кислородных “троек” при случайном рас-

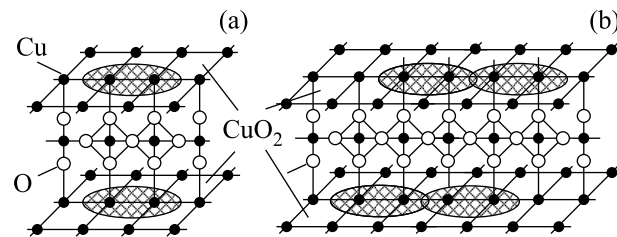


Рис.1. (а) В $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$ NUC (заштрихован) образуется на какой-либо данной паре ионов Cu в CuO_2 -плоскости при наличии в CuO_3 -цепочке над (под) этой парой ионов трех заполненных кислородных позиций подряд; (б) формирование кластеров NUC в CuO_2 плоскостях последовательностью кислородных ионов в цепочках

пределении кислородных ионов в цепочках равна δ^3 в расчете на одну элементарную ячейку $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$.

Изолированная тройка кислородных ионов в цепочке формирует 2 NUC, по одному NUC в каждой из двух CuO_2 -плоскостей (рис.1а). Однако в последовательности, состоящей из $N_O > 3$ кислородных ионов в цепочке, лишь каждая вторая тройка может формировать отдельные NUC (не имеющие общих ионов Cu) в каждой из CuO_2 -плоскостей (рис.1б). Можно считать поэтому, что для $N_O > 3$ каждая “тройка” формирует NUC, но только в одной CuO_2 плоскости (рис.1б).

¹⁾e-mail: mitsen@sci.lebedev.ru

Мы будем считать, что несколько NUC, лежащих на одной прямой в CuO_2 -плоскости, принадлежат одному одномерному (1D) кластеру, если ионы меди, на которых они сформированы, образуют непрерывный узельный 1D кластер в данной CuO_2 -плоскости. Соответственно, формирующие данный 1D кластер NUC ионы кислорода в цепочках будут образовывать непрерывный кислородный 1D кластер в плоскости цепочек.

Итак, каждому 1D кластеру NUC в CuO_2 -плоскости соответствует непрерывный образующий кластер кислородных ионов в CuO_3 -цепочке. Будем считать, что непрерывные последовательности кислородных ионов, относящиеся к соседним цепочкам, образуют единый двумерный (2D) кластер NUC, если они "перекрываются" по 3-м или более ионам кислорода в соседних цепочках (то есть имеет место перколяция по NUC). Это будет соответствовать образованию непрерывных 2D кластеров NUC в CuO_2 -плоскостях. Перколяция по NUC наступает при некоторой пороговой концентрации кислорода $\delta = \delta_c$, которая может быть определена для случайного распределения кислородных ионов в цепочках методом Монте-Карло. На рис.2 приведены получен-

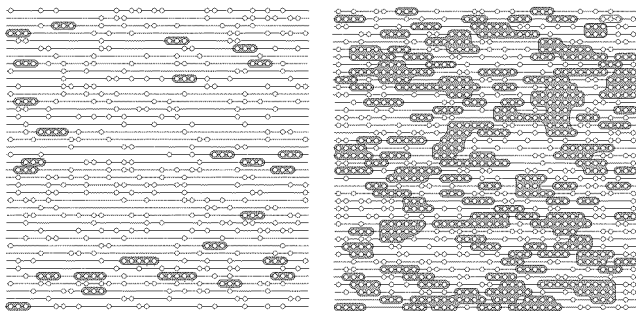


Рис.2. Кластеры кислородных ионов в цепочках, формирующие конечные кластеры NUC, для случайного распределения (a) – $\delta = 0.3$ и (b) – $\delta = 0.6$. Светлые символы – ионы кислорода в цепочках; кластеры кислородных ионов с $N_O \geq 3$ – заштрихованы

ные таким методом для решетки 40×40 картины случайного распределения кислородных ионов в цепочках для $\delta = 0.3$ и $\delta = 0.6$.

Суммарное (для обеих CuO_2 -плоскостей) количество NUC в кластерах в расчете на одну элементарную ячейку $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$ при случайном распределении кислородных ионов равно $N_U = \delta^3 + N_3(\delta)$, где $N_3(\delta)$ – зависящее от δ количество изолированных "троек" кислородных ионов в цепочках, которое равно $N_3(\delta) = \delta^3(1 - \delta)^2$. Соответственно,

$$N_U(\delta) = \delta^3 \{1 + (1 - \delta)^2\}. \quad (1)$$

То есть $N_U(\delta) \rightarrow \delta^3$ при $\delta \rightarrow 1$, когда основная масса NUC принадлежит большим кластерам (см. рис.2). Из (1) следует, что уже для $\delta > 0.7$ $N_U(\delta) \approx \delta^3$ с точностью, лучшей, чем 10%. При $\delta < \delta_c$ NUC образуют конечные кластеры различного размера. Внутри каждого кластера числа заполнения NUC η , а, следовательно, и концентрация дырок, возникающих в CuO_2 -плоскости, в расчете на один NUC зависят от температуры и равны [1, 2]

$$\eta = 2T/(T + T_0), \quad (2)$$

где T_0 – не зависящая от T постоянная, которая может быть определена из холловских измерений. Как следует из (1), при $\delta > 0.7$ объемная концентрация NUC $P = N_U/V_{UC} = \delta^3/V_{UC}$, где $V_{UC} = 173 \text{ \AA}^3$ – объем элементарной ячейки $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$. Соответственно, объемная концентрация дырочных носителей n , генерируемых в CuO_2 -плоскостях при заполнении NUC электронами, равна $n = \eta P = \eta \delta^3/V_{UC} = 2(\delta^3/V_{UC})T/(T + T_0)$, а постоянная Холла

$$R_H(\delta, T) = 1/ne = (1/2e)(V_{UC}/\delta^3)(T + T_0)/T, \quad (3)$$

где e – заряд электрона. На рис.3а приведена темпе-

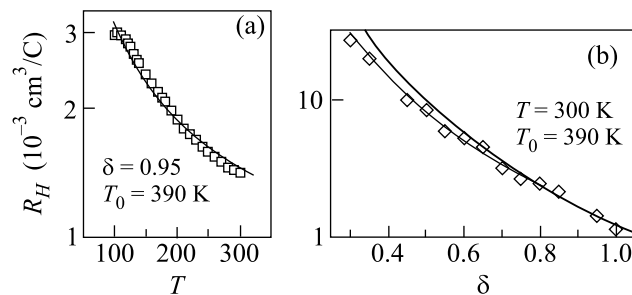


Рис.3. Зависимости константы Холла в однодоменном монокристалле $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$ от температуры и допирования. (a) светлые квадраты – $R_H(T)$ для $\delta = 0.95$ [14]; (b) светлые ромбы – $R_H(\delta)$ при $T = 300 \text{ K}$ [14]. Жирные кривые на обоих рисунках – зависимость (3) с $T_0 = 390 \text{ K}$ и $T_{c\infty} = 92 \text{ K}$. Тонкая кривая – зависимость $R_H(\delta)$, полученная с учетом дополнительного вклада от изолированных "троек" кислородных ионов в цепочках

ратурная зависимость холловской постоянной в монокристалле $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.95}$ из работы [14], в которой благодаря использованию бездвойниковых однодоменных монокристаллов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$ с различными δ удалось разделить вклады в холловскую постоянную от CuO_2 -плоскостей и цепочек. Как видно из рис.3, эти данные могут быть с хорошей точностью описаны уравнением (3) с $T_0 \approx 390 \text{ K}$.

На рис.3б приведена экспериментальная зависимость $R_H(\delta)$ для $T = 300 \text{ K}$, полученная в той же

работе [14]. Видно, что экспериментальные данные хорошо описываются зависимостью (3) с $T_0 = 390$ К в диапазоне $0.7 < \delta < 1$. При $\delta < 0.7$, согласно вышеприведенному рассмотрению, становится существенным вклад от изолированных “троек”, который при малых δ становится определяющим. Поэтому для описания поведения $R_H(\delta)$ во всем интервале изменения δ следует воспользоваться соотношением (1) для N_U . Эксперимент (рис.3b) полностью подтверждает это заключение. Отметим, что рассчитанные кривые на рис.3 не содержат масштабных подгоночных параметров. Единственный подгоночный параметр, T_0 , который лишь описывает температурную зависимость $R_H(T)$, позволяет с хорошей точностью рассчитать абсолютные значения R_H во всей области изменения δ и T . Тот факт, что концентрация дырок растет с уровнем допирования δ как δ^3 , может служить весомым аргументом в пользу существования в $YBa_2Cu_3O_{6+\delta}$ двухатомных NUC указанного типа и подтверждением предложенного механизма генерации дырочных носителей в ВТСП.

2. Флуктуации и природа “псевдощелевой” фазы. Ранее в работах [1,2] мы предположили, что наблюдаемая в различных экспериментах псевдощель является ни чем иным, как той же сверхпроводящей щелью, но возникающей при температуре $T > T_c$ в результате больших флуктуаций числа частиц из-за переходов электронов между парным уровнем NUC и кислородной зоной. Дело в том, что в отличие от обычного сверхпроводника с электрон-фононным взаимодействием, где сверхпроводящая щель закрывается за счет тепловых возбуждений над поверхностью Ферми, уменьшающих число состояний, куда могут рассеиваться электронные пары, в нашем случае механизм, приводящим к подавлению щели, является заполнение NUC реальными электронами. Поэтому флуктуационное уменьшение заселенности парного электронного уровня будет способствовать увеличению сверхпроводящего взаимодействия и может приводить к флуктуационному “включению” сверхпроводимости при $T^* > T > T_{c\infty}$ (здесь $T_{c\infty}$ – равновесное значение T_c для бесконечного кластера из NUC). В то же время флуктуационное увеличение заселенности парного уровня будет приводить к уменьшению сверхпроводящего взаимодействия и к флуктуационному “выключению” сверхпроводимости при $T_c < T < T_{c\infty}$. Большие флуктуации заселенности NUC, соответствующие существенному отклонению T^* и T_c от $T_{c\infty}$, возможны в недодопированных образцах, когда значительная часть NUC принадлежит конечным кластерам. С уменьшением допирования средний размер конечных кластеров уменьшает-

ся и относительные флуктуации заселенности NUC в этих кластерах нарастают (то есть T^* растет, а T_c падает). В тоже время, в “передопированном” образце, который можно рассматривать как единый бесконечный проводящий кластер, большие флуктуации становятся невозможны. Исходя из предложенной модели, можно определить зависимости T^* и T_c от уровня допирования δ для конкретного соединения $YBa_2Cu_3O_{6+\delta}$. Мы будем считать, что при $\delta < \delta_c$, когда NUC образуют конечные кластеры различного размера, образец представляет собой джозефсоновскую среду, где сверхпроводимость во всем объеме достигается за счет джозефсоновской связи между сверхпроводящими кластерами. За размер S кластера NUC в CuO_2 -плоскости мы будем принимать количество ионов Cu, находящихся внутри этого кластера. При этом за минимальный размер кластера S_{min} , в котором возможна сверхпроводимость указанного типа, следует принять $S_{min} = 3$, поскольку внутри меньшего кластера с $S = 2$ невозможно говорить о сверхпроводящем переносе.

Рассмотрим кластер в CuO_2 -плоскости, объединяющий некоторое число NUC и включающий $S \geq 3$ медных ионов. Тогда, согласно (2), число электронов на NUC в данном кластере при температуре T равно $N = TS/(T + T_0)$. В результате флуктуаций число электронов на NUC в данном кластере может изменяться на $\pm\sqrt{N} = \pm(TS/(T + T_0))^{1/2}$. Условие для флуктуационного “включения” (“выключения”) сверхпроводимости в данном кластере при температуре $T^*(T_c)$ можно записать как $N(T) \pm \sqrt{N(T)} = N_c$, где $N_c = T_{c\infty}S/(T_{c\infty} + T_0)$ – число электронов на NUC в точке сверхпроводящего перехода бесконечного кластера. Таким образом

$$TS/(T + T_0) \pm (TS/(T + T_0))^{1/2} = T_{c\infty}S/(T_{c\infty} + T_0), \quad (4)$$

причем знак минус соответствует $T = T^*$, а знак плюс – $T = T_c$. Решая уравнения (4) и полагая $T_0 = 390$ К и $T_{c\infty} = 92$ К, найдем T^* и T_c как функции S (рис.4). Как видно из рис.4, с увеличением размера кластера влияние флуктуаций на T_c уменьшается и становится пренебрежимо малым в кластерах NUC, содержащих более 1500 ионов Cu, что соответствует размеру ~ 150 Å. Так называемое 60 К-плато на кривой $T_c(\delta)$, где T_c в интервале $0.6 < \delta < 0.8$ изменяется от 50 К до 70 К, соответствует изменению S на порядок (с ~ 10 до ~ 100). Отметим, что существует минимальное значение S , при котором кластер при $T \rightarrow 0$ может оставаться все время сверхпроводящим при наличии флуктуаций заселенности NUC. Поскольку заселенность NUC при $T = T_{c\infty}$ равна

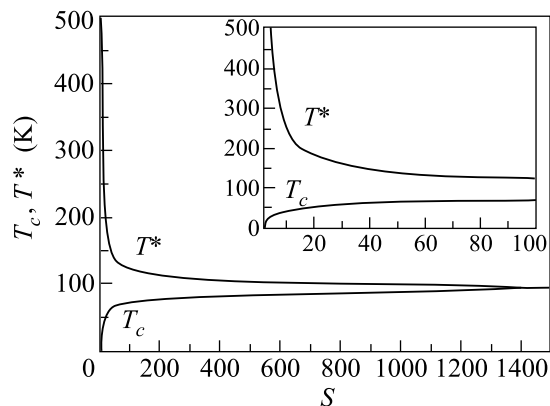


Рис.4. Зависимости температур T^* и T_c от размера кластера S на интервале $3 < S < 1500$. На вставке: то же, но на интервале $3 < S < 100$. 60 К-плато на кривой $T_c(\delta)$, где T_c изменяется от 50 до 70 К, соответствует изменению S на порядок ($c \sim 10$ до ~ 100)

$\eta \approx 2/5$, то для кластера с $S < 5$ любая флуктуация, увеличивающая на два число электронов на NUC, будет приводить к разрушению сверхпроводящего состояния.

Для определения зависимостей $T^*(\delta)$ и $T_c(\delta)$ нам нужно знать порог перколяции по NUC и статистику конечных кластеров NUC в зависимости от δ . Порог перколяции по кластерам NUC для случайного распределения кислородных атомов в цепочках, а также статистика конечных кластеров могут быть определены методом Монте-Карло. В соответствии с предложенным механизмом формирования NUC будем считать, что: 1) каждый 1D кластер кислородных ионов в цепочке, включающий $N_O \geq 4$ ионов кислорода, формирует 1D кластеры NUC в каждой из CuO_2 -плоскостей со средним размером $S = N_O - 1$, то есть содержащие $N_O - 1$ ионов Cu; 2) размер 2D кластера NUC в CuO_2 -плоскости равен сумме размеров составляющих его 1D кластеров NUC. Найденное нами таким методом значение $\delta_c = 0.80 \pm 0.02$. Это означает, что при $\delta > \delta_c$ мы должны были бы иметь $T_c = T_{c\infty}$. В эксперименте, однако, T_c выходит на плато при $x > 0.85$ [15, 16]. Повышение порога перколяции, как мы полагаем, может быть связано с наличием в цепочках медных вакансий и с отталкиванием атомов кислорода из соседних цепочек [17], что препятствует объединению 1D кластеров. Эти факторы будут приводить к повышению порога перколяции по кластерам NUC по сравнению со значением, ожидаемым исходя из предположения о случайном распределении кислорода по позициям в цепочках.

Далее, для упрощения определения зависимостей $T^*(\delta)$ и $T_c(\delta)$ мы предположим, что все конечные

кластеры имеют одинаковый размер, равный некоторому среднему размеру кластера. Понятие среднего размера кластера S_m (mean cluster size) используется в теории протекания и определяется как взвешенное среднее $S_m = \sum n_i S_i^2 / \sum n_i S_i$. Как следует из определения, основной вклад в S_m вносят большие кластеры. И именно таким образом определенную величину $S_m(\delta)$ следует подставлять в (4) для определения зависимости $T_c(\delta)$, поскольку за T_c мы должны принять температуру сверхпроводящего перехода больших кластеров с более высокой T_c , шунтирующих малые кластеры и обеспечивающих основной вклад в проводимость и диамагнитный отклик. В то же время, для определения $T^*(\delta)$ лучше использовать обычное среднее $\bar{S} = \sum n_i S_i / \sum n_i$, поскольку вклад во флуктуационное “включение” сверхпроводимости вносят конечные (неперколяционные) кластеры. На рис.5 приведены полученные нами результаты опре-

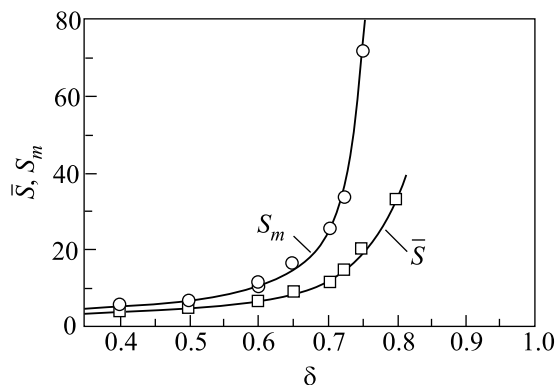


Рис.5. Зависимость средних размеров конечных кластеров NUC S_m и от \bar{S} для $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$. Светлые кружки и квадраты – результаты определения, соответственно, S_m и \bar{S} по методу Монте-Карло для решетки 40×40 . Кривые проведены “на глаз”

деления S_m и \bar{S} по методу Монте-Карло для решетки 40×40 . Видно, что при приближении к порогу перколяции S_m стремится к бесконечности, а \bar{S} остается конечной и при $\delta \geq \delta_c$.

Подставляя полученные значения $S_m(\delta)$ и $\bar{S}(\delta)$ в квадратное уравнение (4), получим в качестве двух его решений зависимости $T_c(\delta)$ и $T^*(\delta)$ для $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$. Оба решения показаны на рис.6 темными треугольниками (вершинами вверх и вниз, соответственно). Сплошные линии проведены на глаз. Как следует из модели, область между этими кривыми – это область флуктуаций, в которой конечные неперколяционные кластеры флуктуируют между сверхпроводящим и нормальным состояниями за счет флуктуаций заселенности NUC. Пунктирная часть кривой $T_c(\delta)$ при $\delta < 0.5$ соответствует облас-

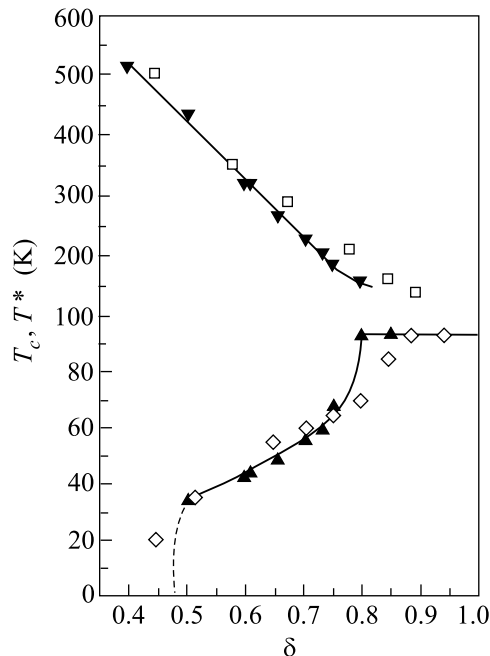


Рис. 6. Сравнение рассчитанных зависимостей температур T^* (\blacktriangledown) и T_c (\blacktriangle) от кислородного содержания δ для $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$. \square – результаты измерений T^* для монокристаллов [18] где T^* определялась по отклонению температурной зависимости сопротивления $R_{ab}(T)$ от линейной. \diamond – результаты магнитных измерений T_c для монокристаллов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$ [16]. Сплошные линии проведены “на глаз”. Пунктирная часть кривой $T_c(\delta)$ при $\delta < 0.5$ соответствует области, где средний размер кластера NUC $\bar{S} < 5$ и флуктуации эффективно разрушают сверхпроводимость

ти, где средний размер кластера NUC $\bar{S} < 5$. Как отмечалось выше, флуктуации будут эффективно разрушать сверхпроводимость в этих кластерах. Для сравнения на рис.6 приведены результаты экспериментов, где для монокристаллов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$ определялись зависимости $T^*(\delta)$ и $T_c(\delta)$. Светлые квадраты – данные работ [18], где температура открытия псевдощели T^* определялась по отклонению температурной зависимости сопротивления $R_{ab}(T)$ от линейного поведения. Светлые ромбы – температура сверхпроводящего перехода T_c , измеренная магнитным методом $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$ в работе [16]. Как видно из сравнения рассчитанных зависимостей $T_c(\delta)$ и

$T^*(\delta)$ с экспериментальными, согласие следует считать хорошим, несмотря на все условности в их определении.

Заключение. Таким образом, полученные результаты можно рассматривать как весомые аргументы в пользу модели ВТСП, в основе которой лежит предложенный в [1–3] механизм формирования NUC в этом классе соединений.

Авторы благодарят С. Г. Овчинникова за обсуждение результатов настоящей работы. Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект # 05-02-16706).

1. К. В. Мицен, О. М. Иваненко, *ЖЭТФ* **118**, 666 (2000).
2. К. В. Мицен, О. М. Иваненко, *УФН* **174**, 545 (2004).
3. К. В. Мицен, О. М. Иваненко, *ЖЭТФ* **100**, 1082 (2005).
4. E. Simanek, *Solid State Commun.* **32**, 731 (1979).
5. C. S. Ting, D. N. Talwar, and K. L. Ngai, *Phys. Rev. Lett.* **45**, 1213 (1980).
6. H.-B. Schuttler, M. Jarrell, and D. J. Scalapino, *Phys. Rev. Lett.* **58**, 1147 (1987).
7. J. Yu, S. Massida, A. J. Freeman et al., *Phys. Lett. A* **122**, 203 (1987).
8. Б. А. Волков, В. В. Тугушев, *Письма в ЖЭТФ* **46**, 193 (1987).
9. Г. М. Элиашберг, *Письма в ЖЭТФ* **46** (приложение), 94 (1987).
10. И. О. Кулик, *ФНТ* **8**, 879 (1987).
11. П. И. Арсеев, *ЖЭТФ* **101**, 1246 (1992).
12. J. Ranninger and A. Romano, *Phys. Rev. B* **66**, 94508 (2002).
13. M. Francois, A. Junod, K. Yvon et al., *Solid State Commun.* **66**, 1117 (1988).
14. K. Segawa and Y. Ando, *Phys. Rev. B* **69**, 104521 (2004).
15. A. J. Jacobson, J. M. Newsam, D. C. Johnston et al., *Phys. Rev. B* **39**, 254 (1989).
16. K. Segawa and Y. Ando, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 4907 (2001).
17. R. McCormack, D. de Fontaine, and G. Ceder, *Phys. Rev. B* **45**, 12976 (1992).
18. T. Ito, K. Takenaka, and S. Uchida, *Phys. Rev. Lett.* **70**, 3995 (1993).