

УДК 538.945

ГЕНЕРАЦИЯ НОСИТЕЛЕЙ И ПРИРОДА “ПСЕВДОЩЕЛЕВОЙ” И “60 К” ФАЗ В $YBa_2Cu_3O_{6+\delta}$

К. В. Мицен, О. М. Иваненко

В рамках модели, предполагающей формирование в ВТСП при допировании отрицательных U -центров (NUS), рассчитаны зависимости концентрации носителей в $YBa_2Cu_3O_{6+\delta}$ от уровня допирования δ и температуры. Дано объяснение природы “псевдощелевой” и “60 К” фаз в этом соединении и рассчитаны зависимости температуры открытия псевдощели $T^(\delta)$ и температуры сверхпроводящего перехода $T_c(\delta)$. Результаты расчетов находятся в отличном согласии с экспериментом.*

Ранее [1 – 3] мы предложили механизм формирования в ВТСП двухатомных отрицательных U -центров (NUS) и показали, что многие аномальные свойства ВТСП могут являться следствием взаимодействия электронов кислородной зоны с этими NUS [2]. Это взаимодействие приводит к сильной перенормировке эффективного межэлектронного взаимодействия при учете процессов рассеяния с промежуточными виртуальными связанными состояниями [4 – 12]. NUS, 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 $YBa_2Cu_3O_{6+\delta}$, 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.

Формирование отрицательных U -центров и генерация дырочных носителей. Согласно [1 – 3], в $YBa_2Cu_3O_{6+\delta}$ NUS 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 (рис. 1а). Суммарная концентрация таких кислородных “троек” при случайном распределении кислородных ионов в цепочках равна δ^3 в расчете на одну элементарную ячейку $YBa_2Cu_3O_{6+\delta}$.

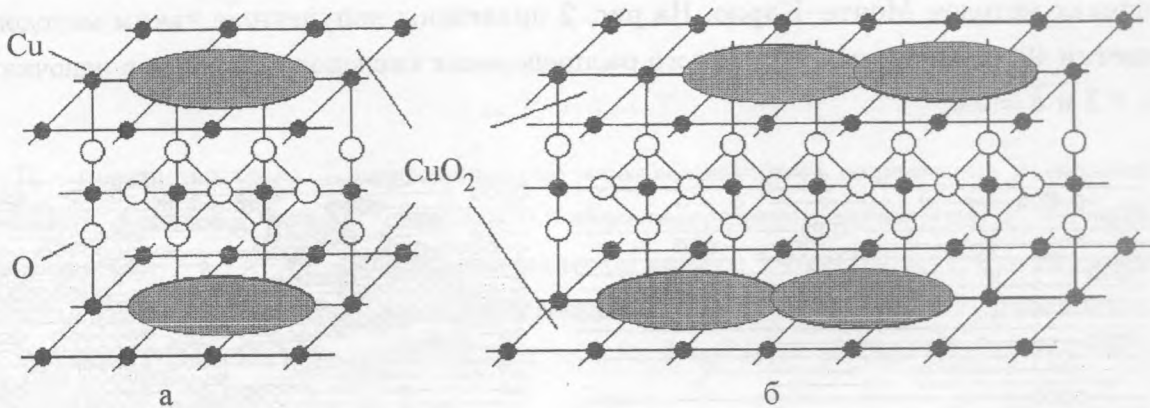


Рис. 1. а) В $YBa_2Cu_3O_{6+\delta}$ отрицательный U -центр (заштрихован) образуется на какой-либо данной паре ионов Cu в CuO_2 плоскости при наличии в CuO_3 -цепочке над (под) этой парой ионов трех заполненных кислородных позиций подряд; б) формирование кластеров отрицательных U -центров в CuO_2 плоскостях последовательностью кислородных ионов в цепочках.

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 Cu ионов) 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).

Мы будем считать, что несколько NUC, лежащих на одной прямой в CuO_2 плоскости, принадлежат одному $1D$ -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 2D-кластер NUC, если они “перекрываются” по 3-м или более ионам кислорода в соседних цепочках (т.е. 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 полученные таким методом для решетки 40×40 картины случайного распределения кислородных ионов в цепочках для $\delta = 0.3$ и $\delta = 0.6$.

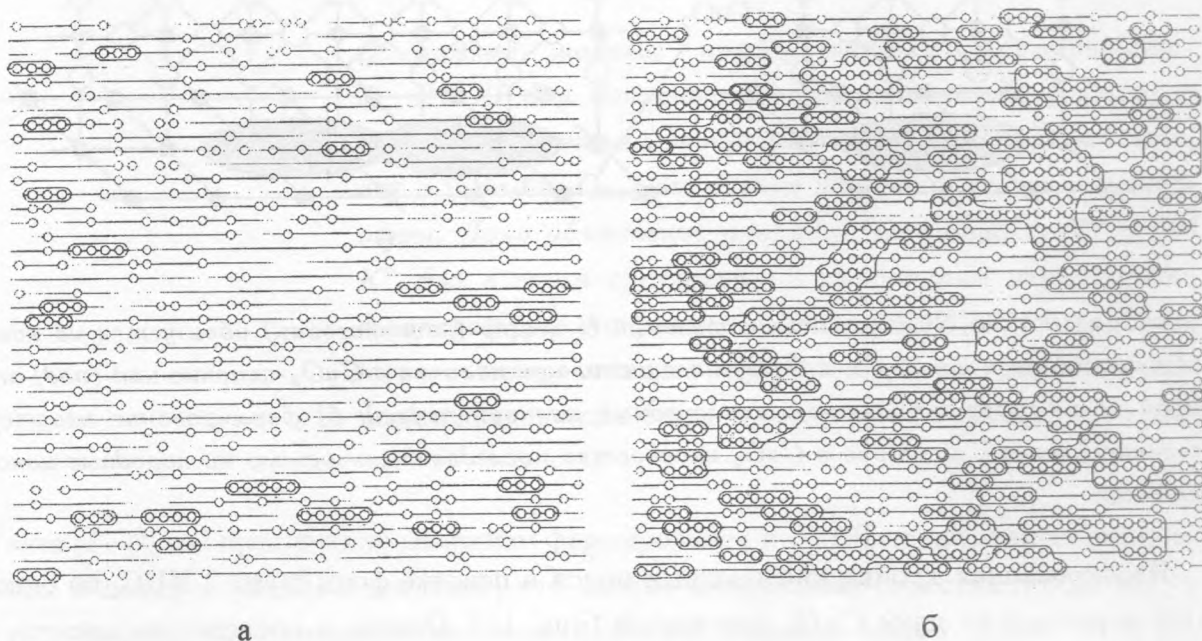


Рис. 2. Кластеры кислородных ионов в цепочках, формирующие конечные кластеры NUC, для случайного распределения (а) – $\delta = 0.3$ и (б) – $\delta = 0.6$. Открытые кружки – ионы кислорода в цепочках; кластеры кислородных ионов с $N_O \geq 3$ – обведены.

Суммарное (для обеих CuO_2 плоскостей) количество NUC в кластерах в расчете на одну элементарную ячейку $YBa_2Cu_3O_{6+\delta}$ 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 $N_3(\delta) = \delta^3(1 - \delta)^2(1 - \delta^3)$. Соответственно,

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

Анализ показывает, что $N_U(\delta) \approx \delta^3$ для $\delta > 0.6$, когда основная масса NUC принадлежит большим кластерам (см. рис. 2).

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 – независимая от T постоянная, которая может быть определена из холловских измерений. Как следует из (1), при $\delta > 0.6$ объемная концентрация NUC $P = N_U/V_{UC} = \delta^3/V_{UC}$, где $V_{UC} = 173 \text{ \AA}^3$ – объем элементарной ячейки $YBa_2Cu_3O_{6+\delta}$. 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 температурная зависимость холловской постоянной в монокристалле $YBa_2Cu_3O_{6.95}$, из работы [14], в которой, благодаря использованию бездвойниковых однодоменных монокристаллов $YBa_2Cu_3O_{6+\delta}$ с различными δ , удалось впервые 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 $T_0 = 390 \text{ K}$ в диапазоне $0.6 < \delta < 1$. При $\delta < 0.6$, 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. 4б) полностью подтверждает это заключение. Отметим, что рассчитанные кривые на рис. 3а, б 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

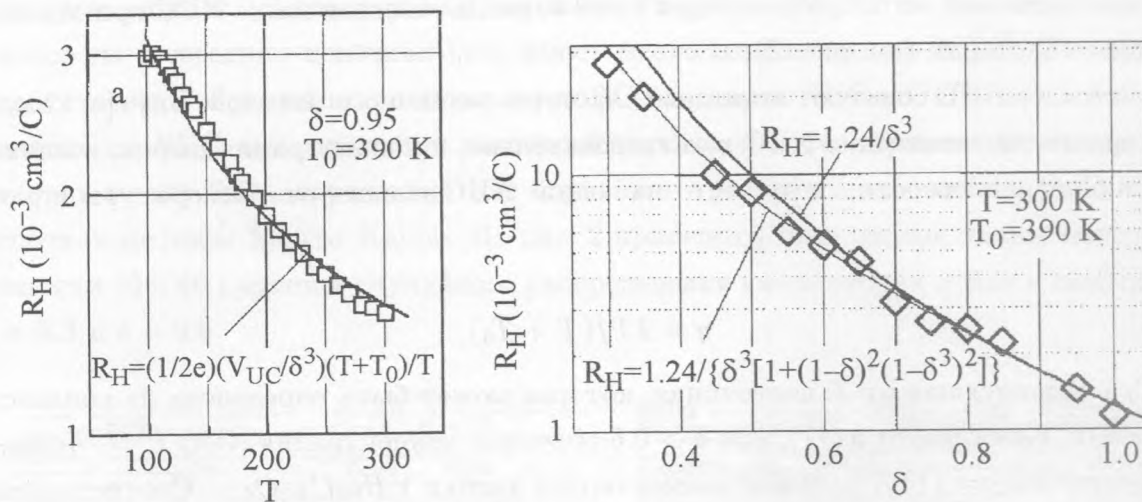


Рис. 3. Зависимости константы Холла в однодоменном монокристалле $YBa_2Cu_3O_{6+\delta}$ от температуры и допирования. (а) незакрашенные квадраты – $R_H(T)$ для $\delta = 0.95$ [14]; (б) незакрашенные ромбы – $R_H(\delta)$ при $T = 300 \text{ K}$ [14]. Жирные кривые на обоих рисунках – зависимость (3) с $T_0 = 390 \text{ K}$. Тонкая кривая – зависимость $R_H(\delta)$, полученная с учетом дополнительного вклада от изолированных “троек” кислородных ионов в цепочках.

$YBa_2Cu_3O_{6+\delta}$ двухатомных NUC указанного типа и подтверждением предложенного механизма генерации дырочных носителей в ВТСП.

Флуктуации и природа “псевдощелевой” фазы. Ранее в работах [1, 2] мы предположили, что наблюдаемая в различных экспериментах псевдощель является не 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 механизмом, 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 взаимо-

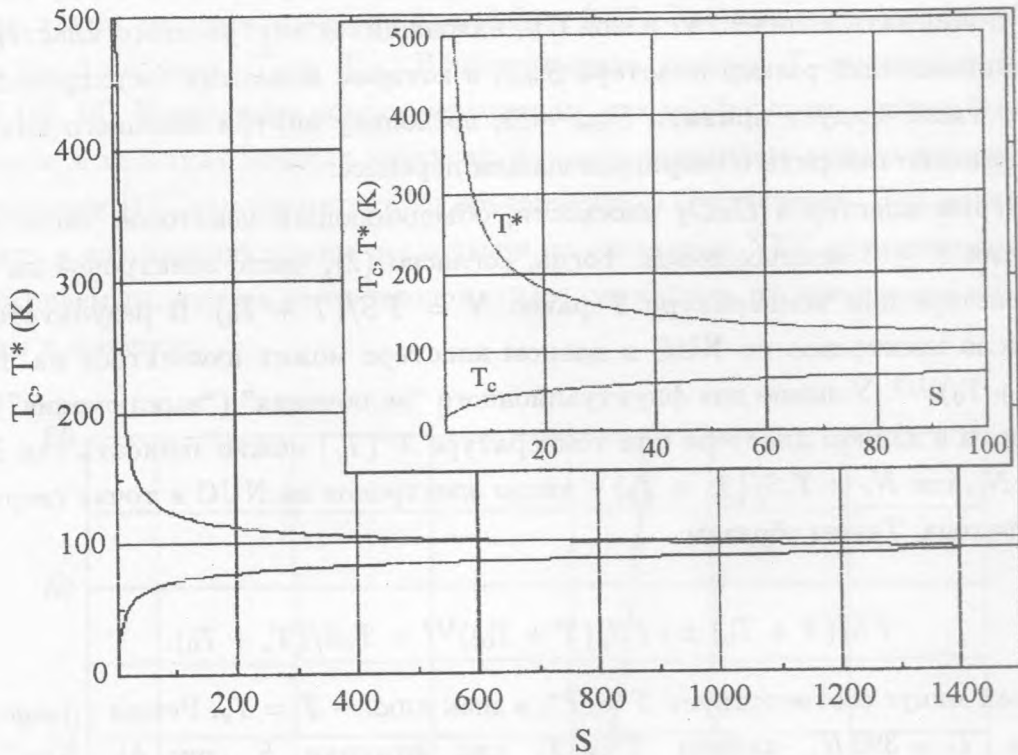


Рис. 4. Зависимости температур T^* и T_c от размера кластера S на интервале $3 < S < 1500$. На вставке: то же, но на интервале $3 < S < 100$. "60 K"-плато на кривой $T_c(\delta)$, где T_c изменяется от 50 до 70 K, соответствует изменению S на порядок (с ~ 10 до ~ 100).

действия 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 уменьшается и относительные флуктуации заселенности NUC в этих кластерах нарастают (т.е. T^* растет, а T_c падает). С другой стороны, 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 свехпроводимость 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 $N_c = T_c S/(T_c + T_0)$ – число электронов на NUC в точке сверхпроводящего перехода. Таким образом

$$TS/(T + T_0) \pm (TS/(T + T_0))^{1/2} = T_c S/(T_c + T_0). \quad (4)$$

Причем знак минус соответствует $T = T^*$, а знак плюс – $T = T_c$. Решая уравнения (4) и полагая $T_0 = 390 K$, 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 Cu ионов, что соответствует размеру $\sim 150 \text{ \AA}$. Так называемое “60K”-плато на кривой $T_c(\delta)$, где T_c в интервале $0.6 < \delta < 0.8$ изменяется от 50 до 70 K, 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 $T = T_c$ равна $\eta \approx 2/5$, 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 $S = N_O - 1$, т.е. 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 $\delta > 0.85$ [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.

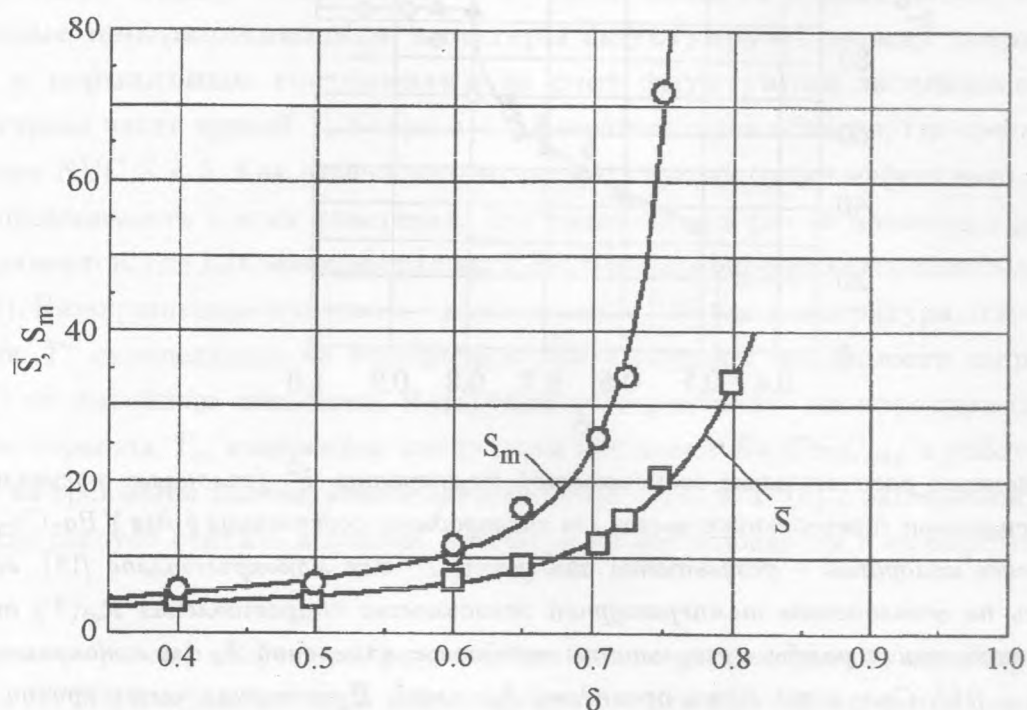


Рис. 5. Зависимость средних размеров конечных кластеров NUC S_m и \bar{S} от δ для $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$. Незакрашенные кружки и квадраты – результаты определения, соответственно, S_m и \bar{S} по методу Монте-Карло для решетки 40×40 . Кривые проведены “на глаз”.

Далее, для упрощения определения зависимостей $T^*(\delta)$ и $T_c(\delta)$ мы предположим, что все конечные кластеры имеют одинаковый размер, равный некоему 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

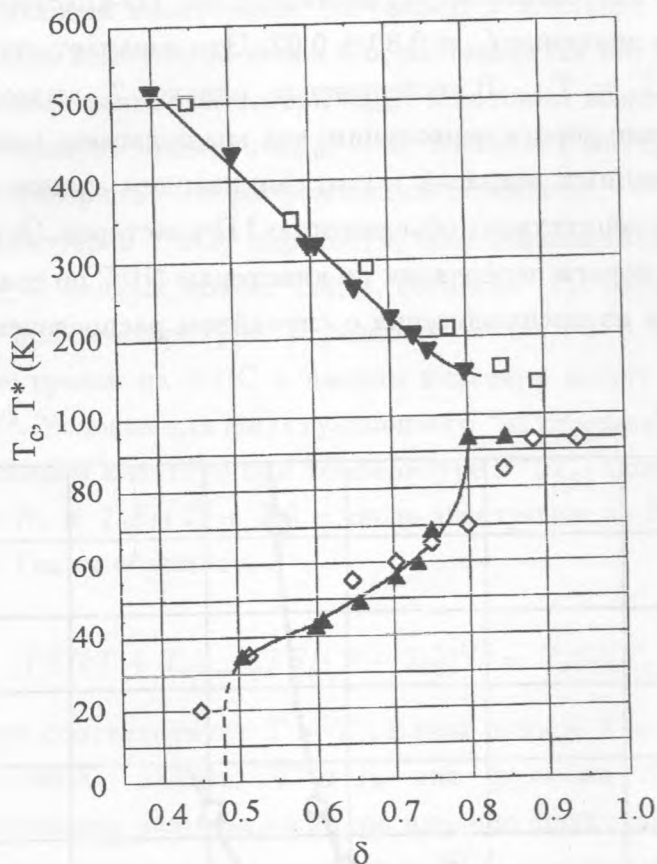


Рис. 6. Сравнение рассчитанных зависимостей температур T^* (сплошные треугольники вниз) и T_c (сплошные треугольники вверх) от кислородного содержания δ для $YBa_2Cu_3O_{6+\delta}$. Незакрашенные квадраты – результаты измерений T^* для монокристаллов [18], где T^* определялась по отклонению температурной зависимости сопротивления $R_{ab}(T)$ от линейной. Незакрашенные ромбы – результаты магнитных измерений T_c для монокристаллов $YBa_2Cu_3O_{6+\delta}$ [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.

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. С другой стороны, 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 определения 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 $YBa_2Cu_3O_{6+\delta}$. Оба этих решения показаны на рис. 6 сплошными 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 области, 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 $YBa_2Cu_3O_{6+\delta}$ определялись зависимости $T^*(\delta)$ и $T_c(\delta)$. Незакрашенные квадраты – данные работ [18], где температура открытия псевдощели T^* определялась по отклонению температурной зависимости сопротивления $R_{ab}(T)$ от линейного поведения. Незакрашенные ромбики – температура сверхпроводящего перехода T_c , измеренная магнитным методом $YBa_2Cu_3O_{6+\delta}$ 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.

Таким образом, полученные результаты можно рассматривать как подтверждение модели ВТСП, в основе которой лежит предложенный в [1 – 3] механизм формирования NUC 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).

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Мицен К. В., Иваненко О. М. ЖЭТФ, 118, 666 (2000).

- [2] Мицен К. В., Иваненко О. М. УФН, **174**, 545 (2004).
- [3] Мицен К. В., Иваненко О. М. ЖЭТФ, **127**, N 6, 1230 (2005).
- [4] Simanek E. Solid State Commun., **32**, 731 (1979).
- [5] Ting C. S., Talwar D. N., and Ngai K. L. Phys. Rev. Lett., **45**, 1213 (1980).
- [6] Schuttler H. - B., Jarrell M., and Scalapino D. J. Phys. Rev. Lett., **58**, 1147 (1987).
- [7] Yu. J., Massida S., Freeman A. J., et al. Phys. Lett., **A 122**, 203 (1987).
- [8] Волков Б. А., Тугушев В. В. Письма в ЖЭТФ, **46**, 193 (1987).
- [9] Элиашберг Г. М. Письма в ЖЭТФ, **46** (приложение), 94 (1987).
- [10] Кулик И. О. ФНТ, **8**, 879 (1987).
- [11] Арсеев П. И. ЖЭТФ, **101**, 1246 (1992).
- [12] Ranninger J. and Romano A. Phys. Rev., **B 66**, 94508 (2002).
- [13] Francois M., Junod A., Yvon K., et al. Solid State Commun., **66**, 1117 (1988).
- [14] Segawa K. and Ando Y. Phys. Rev., **B 69**, 104521 (2004).
- [15] Jacobson A. J., Newsam J. M., Johnston D. C., et al. Phys. Rev., **B 39**, 254 (1989).
- [16] Segawa K. and Ando Y. Phys. Rev. Lett., **86**, 4907 (2001).
- [17] McCormack R., de Fontaine D., and Ceder G. Phys. Rev., **B 45**, 12976 (1992).
- [18] Ito T., Takenaka K., and Uchida S. Phys. Rev. Lett., **70**, 3995 (1993).

Поступила в редакцию 18 мая 2005 г.