

Сверхпроводящие кластеры в псевдощелевой области

© И.А. Чабан

Акустический институт им. акад. Н.Н. Андреева,
117036 Москва, Россия
E-mail: chaban@akin.ru

(Поступила в Редакцию 18 июня 2007 г.
В окончательной редакции 25 сентября 2007 г.)

В рамках примесного механизма высокотемпературной сверхпроводимости в предположении, что в области, прилегающей к сверхпроводящей фазе со стороны допинга, меньше оптимального (псевдощелевой области), существуют конечные сверхпроводящие кластеры, а граница сверхпроводящей фазы соответствует порогу существования бесконечного сверхпроводящего кластера, получена верхняя граница псевдощелевого состояния как функция допинга. Положение этой границы соответствует эксперименту. Выведено условие, налагаемое на величину допинга, при котором должен наблюдаться гигантский эффект близости. Оно соответствует малости толщины несверхпроводящего слоя по сравнению со средним размером сверхпроводящих кластеров.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 06-02-16196-а).

PACS: 74.70.-b, 74.72.-h

1. Введение

Высокотемпературные сверхпроводники имеют необычные свойства в пространстве $T-x$ (абсолютная температура–допинг), прилегающем к сверхпроводящей фазе со стороны допинга, меньшего оптимального (далее — псевдощелевая область). К этим особенностям относятся следующие экспериментально установленные факты: существование псевдощели и псевдощелевого состояния при $T > T_{co}$, где T_{co} — максимальная температура перехода в сверхпроводящее состояние [1,2]; существование „стеклообразного“ состояния с мелкомасштабными сверхпроводящими областями при $x < x_{\min}$ (x_{\min} — минимальный допинг, при котором еще существует сверхпроводимость) и $T < T_{co}$ [3]; гигантский эффект близости для джозефсоновских связей, в которых два сверхпроводника разделены толстым несверхпроводящим слоем из материала высокотемпературного сверхпроводника, находящегося при $T > T_c$, где T_c — критическая температура перехода в сверхпроводящее состояние [4,5]. Все эти особенности, как будет следовать из дальнейшего, имеют общий источник — присутствие сверхпроводящих кластеров в псевдощелевой области. Этим особенностям и посвящена настоящая работа. Возможность их объяснения является серьезной проверкой предлагавшихся теорий высокотемпературной сверхпроводимости при их экстраполяции на рассматриваемую область.

Псевдощелевой области посвящено немало работ. Коротко остановимся на последних. В ходе дискуссий, касающихся псевдощелевого состояния, высказывались различные мнения. Это состояние связывали со спиновыми флуктуациями, короткоранговыми спиновыми корреляциями, симметрией параметра порядка и структурой валентной полосы. В последнее время псевдощелевое

состояние чаще всего связывают с существованием сверхпроводящих кластеров. Так, в [6] появление таких кластеров пытались объяснить флуктуациями заселенности U -минус центров. В [6] методом Монте-Карло для решетки 40×40 рассчитана зависимость T_c и температуры верхней границы псевдощелевого состояния T^* от среднего размера сверхпроводящих кластеров. В [7] появление псевдощелевого состояния объяснялось взаимодействием электронов U -минус центров с электронами валентной полосы. В [8] сделана попытка объяснить псевдощелевое состояние на основе теории перколяции в предположении, что длина когерентности пропорциональна $T^* - T$. В [4] было надежно установлено, что сверхпроводящий ток может течь между двумя сверхпроводниками, разделенными толстым несверхпроводящим слоем из высокотемпературного сверхпроводящего материала, находящегося при $T > T_c$. Толщина этого несверхпроводящего слоя была во много раз больше длины когерентности в противоречие существующим теориям. В [4,5] этот гигантский эффект близости объяснялся присутствием конечных сверхпроводящих кластеров при $T > T_c$. Такие кластеры наблюдались в Bi2212 с помощью сканирующей туннельной спектроскопии [3,9].

Как следует из изложенного, необычные свойства сверхпроводящих материалов в псевдощелевой области можно рассматривать как свидетельства существования в ней сверхпроводящих кластеров. Теории, которые были бы способны объяснить появление этих кластеров, должны базироваться на предположении о присутствии локальных куперовских пар, появляющихся до возникновения сверхпроводимости. К таким теориям можно отнести в той или иной степени теорию резонансных валентных связей (RVB) Андерсона [10], работы по отрицательным U -центрам с определяющей ролью примеси Вилсона [11], работы Цэндина, Попова и Денисо-

ва [12] и Мицена и Иваненко [13,14], также посвященные отрицательным U -центрам. К этой же категории относятся развиваемый автором примесный механизм высокотемпературной сверхпроводимости [15–20]. Коротко изложим последний, поскольку на его основе будет строиться дальнейшее обсуждение.

2. Примесный механизм высокотемпературной сверхпроводимости

В оксидных высокотемпературных сверхпроводниках добавление примеси к материнской диэлектрической фазе (допинг) обычно приводит к структурным перестройкам, в результате которых появляются О-вакансии (кислородные вакансии). Они могут появиться и при структурных перестройках без добавления примеси, как это имеет место в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$, $(\text{Sm,Nd})\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$, $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$ и др. В них сами О-вакансии являются допингом.

Примесный механизм высокотемпературной сверхпроводимости строится на предположении о существовании двухуровневой системы, образованной с помощью допинга, на которой локализуется пара электронов. Так, О-вакансия может захватить электрон у иона O^{2-} и вместе с соседним ионом O^- образовать такую двухуровневую систему с локализованной на ней парой электронов. Создание такой системы облегчается близостью энергий электронов на О-вакансии и O^- -ионе. Такой механизм создания двухуровневой системы с локализованной на ней парой электронов для перечисленных купратов кажется наиболее вероятным. Тем не менее вопрос о механизме образования двухуровневых систем в различных типах высокотемпературных сверхпроводников надо считать дискуссионным.

Нижний уровень этой двухуровневой системы E_2 соответствует синглетному состоянию, а верхний E_1 — триплетному. Уровни E_1 и E_2 этой двухуровневой системы близки. При перекрытии волновых функций электронов, соответствующих E_1 или E_2 , образуются полосы (зоны) с ширинами W_1 и W_2 соответственно. Ширины W_1 и W_2 зависят от концентрации двухуровневых систем, которая задается допингом.

При высоких концентрациях допинга (при больших x и, следовательно, больших W_1 и W_2) образуется единая примесная полоса, заполненная примерно наполовину. С уменьшением концентрации допинга эта примесная полоса расщепляется на две, соответствующие уровням E_1 и E_2 . При достаточно низких температурах нижняя полоса окажется заполненной, а верхняя — пустой. Уровень Ферми будет располагаться посередине между этими полосами, как в собственных полупроводниках. Нижняя полоса будет находиться недалеко от верхнего края валентной зоны, обусловленного кислородом, поскольку она имеет также кислородное происхождение. Сверхпроводимость возникает, когда щель между

полосами становится больше тепловой энергии $k_B T$ (k_B — постоянная Больцмана). Такая картина возможна лишь в том случае, если полосы будут достаточно узкими в области существования сверхпроводимости (перекрытие волновых функций электронов будет слабым).

Куперовскими парами являются пары электронов с противоположно направленными спинами на нижних уровнях этих двухуровневых систем. При $T < T_c$ пары будут двигаться резонансно и кооперативно (когерентно), поскольку все двухуровневые системы идентичны и полосы узки. Таким образом, сверхпроводимость возникает вследствие резонансного движения куперовских пар, находящихся на нижних уровнях двухуровневых систем, когда расстояние между уровнями становится больше $k_B T$ и концентрация двухуровневых систем достаточно велика.

Размер двухуровневой системы является длиной когерентности (минимальной). Критическая температура определяется соотношением

$$T_c = bk_B^{-1}[E_1 - E_2 - 0.5(W_1 + W_2)], \quad (1)$$

где b — постоянная порядка единицы.

При $T > T_c$ щель между полосами не исчезает, что объясняет появление псевдощели и многих свойств нормального состояния. В этом состоянии проводимость в большинстве случаев оказывается дырочной, как это обычно имеет место в собственных полупроводниках.

Поскольку критическая температура T_c зависит от ширины уровней, расстояние между соседними двухуровневыми системами (концентрация допинга) играет определяющую роль. С увеличением этого расстояния ширины полос уменьшаются и T_c увеличивается. При оптимальном допинге (x_0) T_c становится максимальной. При дальнейшем уменьшении допинга появляются бесконечный несверхпроводящий кластер (кластер из двухуровневых систем с неперекрывающимися волновыми функциями) и конечные сверхпроводящие кластеры. Граница существования сверхпроводящей фазы при $x < x_0$ является порогом существования бесконечного сверхпроводящего кластера. Появление конечных сверхпроводящих кластеров в сверхпроводящей области приводит к увеличению W_1 и W_2 за счет зависимости T_c от плотности кластера (концентрации двухуровневых систем в нем) и его величины и влечет за собой уменьшение T_c . Так объясняется параболическая зависимость T_c от допинга.

Любое воздействие (изменение допинга, давление, беспорядок, включения и т.д.), меняющее расстояние между двухуровневыми системами, а следовательно, и степень перекрытия волновых функций пар соседних двухуровневых систем, должно сильно влиять на сверхпроводящие свойства. Целый ряд свойств высокотемпературных сверхпроводников удастся объяснить, используя это утверждение.

Примесный механизм объясняет многие свойства высокотемпературных сверхпроводников: малую плотность

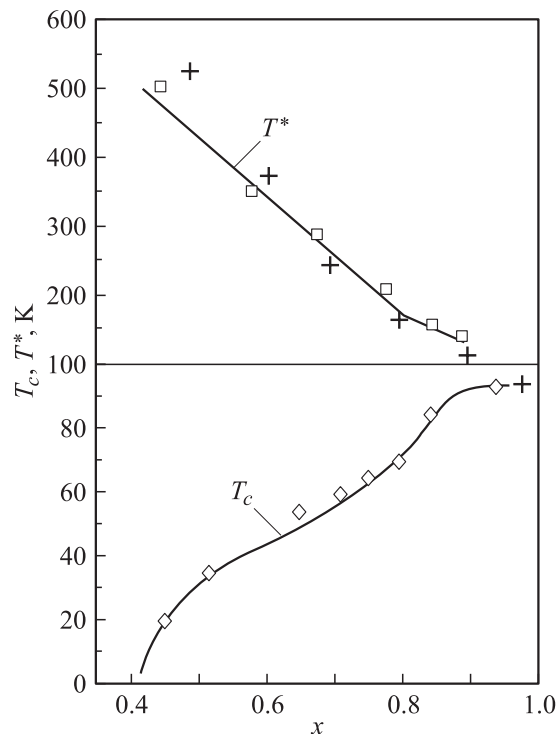
носителей заряда, малую длину когерентности, анизотропию сверхпроводящих свойств, появление псевдощели, появление узкой полосы с максимумом плотности состояний при $0.05\text{--}0.1\text{ eV}$ ниже уровня Ферми (это нижняя полоса двухуровневых систем), эффект давления [15], особенности инфракрасных спектров [16], транспортных характеристик в нормальном состоянии [17], теплоемкости [18], магнитных свойств [19] и др. [20].

3. Средний размер сверхпроводящих кластеров в псевдощелевой области как функция температуры и допинга

Далее будем рассматривать недодопированную область, $x < x_0$. Как было отмечено в разделе 2, в этой области появляются бесконечный несверхпроводящий кластер и конечные сверхпроводящие кластеры. Свойства этих кластеров зависят от температуры. Плотные сверхпроводящие кластеры имеют меньшую сверхпроводящую щель и с ростом температуры теряют сверхпроводимость. Поэтому при приближении по температуре к границе существования сверхпроводящей фазы сверхпроводящие кластеры оказываются все более рыхлыми. При пересечении этой границы со стороны сверхпроводящей фазы бесконечный сверхпроводящий кластер перестает существовать или, что эквивалентно, размер ячеек сетки бесконечного несверхпроводящего кластера оказывается бесконечным. Наоборот, при подходе к этой границе со стороны псевдощелевой области на ней появится бесконечный сверхпроводящий кластер и размер ячеек несверхпроводящего кластера становится конечным. Это свойство границы не отменяет тот факт, что она определяется условием: разность энергий между дном верхней полосы и верхом нижней полосы двухуровневой системы равна $b^{-1}k_B T$ (1). Средний размер сверхпроводящего кластера в псевдощелевой области в соответствии с теорией протекания (перколяции) [21] дается выражением

$$\rho = \rho_0(1 - p/p_c)^{-\nu}, \quad (2)$$

где p — число связей на узел, p_c — критическое значение этого числа. Под узлом в рассматриваемой нами задаче надо понимать двухуровневую систему, а под связью — перекрытие волновых функций ближайших двухуровневых систем. Под ρ_0 надо понимать минимальный размер сверхпроводящего кластера, т.е. величину порядка размера двухуровневой системы (минимальной длины когерентности, $1\text{--}3\text{ nm}$). Критический индекс ν , согласно [21], для различных решеток находится в интервале $1\text{--}0.8$. Далее будем считать $\nu = 1$. При возникновении бесконечного сверхпроводящего кластера средний размер сверхпроводящего кластера становится бесконечным. Точнее говоря, формула (2) дает радиус корреляции соответствующих флуктуаций. При расчете p следовало бы учесть, что плотные сверхпроводящие



Критическая температура перехода в сверхпроводящее состояние T_c и верхняя граница псевдощелевого состояния T^* как функции допинга x в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$. Квадраты и ромбы — экспериментальные точки. Линии проведены по экспериментальным точкам. Крестики — значения $T^*(x)$, рассчитанные по формуле (9).

кластеры теряют сверхпроводящие свойства начиная с некоторой температуры. Однако удобнее учесть этот факт в величине p_c . В таком случае p_c будет зависеть от температуры.

Отношение p/p_c найдем из следующих соображений. Как известно, границу сверхпроводящей области можно грубо описать параболой

$$T_c = T_{c0} [1 - A(x_c - x_0)^2], \quad (3)$$

где T_c — температура перехода в сверхпроводящее состояние при допинге x_c ; A — постоянная, определяющаяся из граничных условий: при $T < T_c$ она определяется из условия $T_c = 0$ при $x_0 = x_{\min}$ и равна $(x_0 - x_{\min})^{-2}$. Для $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ T_c как функция x_c показана на рисунке, взятом из [6,22]. На том же рисунке показана T^* — граница существования псевдощелевого состояния, взятая из [6,23]. Выражая x_c из (3), находим

$$x_c = x_0 + [(1 - T_c/T_{c0})/A]^{1/2}. \quad (4)$$

Количество допинга (для $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ — добавочного кислорода) пропорционально x . Поскольку двухуровневые системы образуются с помощью допинга, величина p в (2) также пропорциональна x , и отношение p/p_c можно заменить на x/x_c . Соответственно выражение (2)

примет следующий вид:

$$\rho = \rho_0 \left[1 - \frac{x}{x_0 + \frac{1}{\sqrt{A}} \sqrt{1 - \frac{T}{T_{co}}}} \right]^{-1}. \quad (5)$$

Мы опустили индекс у T_c , понимая под T_c выбранное значение температуры T . Это выражение дает средний размер сверхпроводящих кластеров при $T < T_{co}$.

Для того чтобы найти средний размер сверхпроводящих кластеров при $T > T_{co}$, воспользуемся следующим известным фактом: радиус корреляции, а также теплоемкость и другие величины, от него зависящие, меняются с температурой однотипно по обе стороны от точки фазового перехода второго рода, с той лишь разницей, что отклонение температуры от критической меняет знак и несколько изменяются коэффициенты. Подобная ситуация, например, имеет место по обе стороны от точки перехода He^4 в сверхтекучее состояние (λ -точки). Поскольку фазовые переходы второго рода хорошо описываются теорией протекания и указанная однотипность многократно подтверждена экспериментально для различных систем, в рассматриваемом случае выражение для ρ при $T > T_{co}$ можно записать в виде

$$\rho = \rho_0 \left[1 - \frac{x}{x_0 + \frac{1}{\sqrt{A_1}} \sqrt{\frac{T}{T_{co}} - 1}} \right]^{-1}. \quad (6)$$

Величина A_1 в (6), вообще говоря, не должна совпадать с A в (5). Далее A_1 будет найдена из граничного условия на кривой $T^*(x)$. При $T = T_{co}$ выражения (5) и (6) дают одни и те же значения (переход от (5) к (6) непрерывен).

4. Верхняя граница псевдощелевого состояния T^* как функция допинга

Прежде всего следует отметить, что есть неопределенность в положении $T^*(x)$, связанная со способом ее определения: по магнитной восприимчивости, по теплоемкости, по исчезновению линейной зависимости сопротивления от температуры и т.д. [24]. На рисунке показана $T^*(x)$, определенная по исчезновению линейной зависимости сопротивления от температуры. Некоторая неопределенность будет присутствовать и в дальнейшем расчете, а именно: будем считать, что на верхней границе псевдощелевого состояния $\rho = 100\rho_0$. Этому условию соответствует, как следует из (6), выражение

$$\frac{x}{x_0 + \frac{1}{\sqrt{A_1}} \sqrt{\frac{T}{T_{co}} - 1}} = 0.99. \quad (7)$$

Выражая из (7) T как функцию x , получаем

$$T^*(x) = T_{co} [1 + 1.02A_1(0.99x_0 - x)^2]. \quad (8)$$

Для $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ $x_0 = 1$, $T_{co} = 90$ К, и выражение (8) принимает вид

$$T^* = 90 [1 + 1.02A_1(0.99 - x)^2], \quad (9)$$

где T^* выражена в градусах Кельвина. Из (9), полагая $A_1 = 19.6$ ($1.02A_1 = 20$), находим: при $x = 0.99$ $T^* = 90$ К, при $x = 0.89$ $T^* = 108$ К, при $x = 0.79$ $T^* = 123$ К, при $x = 0.69$ $T^* = 252$ К, при $x = 0.59$ $T^* = 378$ К, при $x = 0.49$ $T^* = 540$ К.

В соответствии с экспериментом T^* растет с уменьшением x . Рассчитанные значения T^* показаны на рисунке крестиками. Они неплохо ложатся на экспериментальную кривую $T^*(x)$. Это можно рассматривать как проверку формулы (6).

5. Гигантский эффект близости

Как отмечалось во Введении, в [4] было надежно установлено, что сверхпроводящий ток может течь между двумя сверхпроводниками, разделенными толстым несверхпроводящим слоем N' из высокотемпературного сверхпроводящего материала, находящегося при температуре выше критической ($SN'S$ — джозефсоновская связь). Толщина этого несверхпроводящего слоя была во много раз больше длины когерентности. Это противоречило стандартной теории [25] для низкотемпературных сверхпроводников и ее усовершенствованным вариантам. В [4,5] для объяснения гигантского эффекта близости было выдвинуто предположение о том, что в слое N' существуют сверхпроводящие кластеры и ток течет благодаря резонансному туннелированию куперовских пар через систему таких кластеров. Это предположение будет заменено более обоснованным.

Используя проведенные расчеты, выведем условие, которое необходимо для того, чтобы наблюдался гигантский эффект близости. Это условие можно сформулировать следующим образом: толщина d несверхпроводящего слоя N' должна быть меньше среднего размера сверхпроводящих кластеров. Этот размер при $T < T_{co}$ выражается формулой (5). Итак, при $T < T_{co}$ получаем условие

$$\rho_0 \left[1 - \frac{x}{x_0 + \frac{1}{\sqrt{A}} \sqrt{1 - \frac{T}{T_{co}}}} \right]^{-1} > d. \quad (10)$$

При заданной температуре T слоя N' условие, накладываемое на величину допинга, имеет следующий вид:

$$x > \left(1 - \frac{\rho_0}{d}\right) \left[x_0 + \frac{1}{\sqrt{A}} \sqrt{1 - \frac{T}{T_{co}}}\right]. \quad (11)$$

Только при таких значениях допинга x может наблюдаться гигантский эффект близости. Интересно было бы экспериментально проверить справедливость этого условия, варьируя толщину несверхпроводящего слоя d и его температуру T .

Дальнейшее уточнение полученных формул должно состоять в учете анизотропии: средний размер сверхпроводящих кластеров может быть различным в различных направлениях.

В [26] было предложено объяснение гигантского эффекта близости, основанное на биполярной теории высокотемпературной сверхпроводимости и решении уравнения Гросса–Питаевского для туннелирования в Бозе-конденсате.

6. Заключение

В рамках примесного механизма высокотемпературной сверхпроводимости, считая, что в области, прилегающей к сверхпроводящей фазе со стороны допинга, меньшего оптимального (псевдощелевой области), существуют конечные сверхпроводящие кластеры, а граница сверхпроводящей фазы соответствует порогу существования бесконечного сверхпроводящего кластера, мы получили верхнюю границу псевдощелевого состояния как функцию допинга. Положение этой границы соответствует эксперименту. Указанное свойство границы сверхпроводящей фазы не отменяет тот факт, что она определяется условием: разность энергий между дном верхней полосы и верхом нижней полосы двухуровневой системы равна $b^{-1}k_B T$ (1). Выведено условие, накладываемое на величину допинга, при котором должен наблюдаться гигантский эффект близости. Оно соответствует малости толщины несверхпроводящего слоя (из высокотемпературного сверхпроводящего материала), находящегося между двумя сверхпроводниками, по сравнению со средним размером сверхпроводящих кластеров в псевдощелевой области.

Список литературы

- [1] E.V.L. de Mello, M.T.D. Orlando, Y.L. Gonzalez, E.S. Caixeiro, E. Baggio-Saitovich. Phys. Rev. B **66**, 092 504 (2002).
- [2] Yu.N. Ovchinnikov, S.A. Wolf, V.Z. Kresin. Phys. Rev. B **63**, 064 524 (2001).
- [3] K. Lang, V. Madhavan, J.E. Hoffman, E.W. Hudson, H. Eisaki, S. Uchida, J.C. Davis. Nature (London) **415**, 412 (2002).
- [4] I. Bozovic, G. Logvenov, M.A.J. Verhoeven, P. Capito, E. Goldobin, M.R. Reasley. Phys. Rev. Lett. **93**, 157 002 (2004).
- [5] G. Alvarez, M. Mayr, A. Moreo, E. Dagotto. Phys. Rev. B **71**, 014 514 (2005).
- [6] К.В. Мицен, О.М. Иваненко. Сб. тр. конф. „Фундаментальные проблемы высокотемпературной сверхпроводимости“. ФИАН, М. (2006). С. 71.
- [7] К.Д. Цендин, Д.В. Денисов, Б.П. Попов. Там же. С. 88.
- [8] A. Abrikosov. Phys. Rev. B **74**, 180 505 (2006).
- [9] Y. Kohsaka, K. Iwaya, S. Satow, T. Hunaguic, M. Azuma, M. Takano, H. Takagi. Phys. Rev. Lett. **93**, 097 004 (2004).
- [10] P.W. Anderson. Theory of superconductivity in high- T_c cuprates. Princeton Univ. Press, N. Y. (1997).
- [11] Y.A. Wilson. J. Phys.: Cond. Matter **13**, 945 (2001).
- [12] K.D. Tsendin, B.P. Popov. Supercond. Sci. Technol. **12**, 255 (1999).
- [13] К.В. Мицен, О.М. Иваненко. УФН **174**, 545 (2004).
- [14] К.В. Мицен, О.М. Иваненко. ЖЭТФ **127**, 1230 (2005).
- [15] I.A. Chaban. J. Supercond. **11**, 239 (1998).
- [16] И.А. Чабан. Опт. и спектр. **73**, 317 (1992).
- [17] I.A. Chaban. J. Supercond. **6**, 351 (1993).
- [18] I.A. Chaban. J. Supercond. **8**, 279 (1995).
- [19] I.A. Chaban. J. Supercond. **9**, 33 (1996).
- [20] I.A. Chaban. J. Supercond. Nov. Mag. **19**, 111 (2006).
- [21] Б.И. Шкловский, А.Л. Эфрос. УФН **117**, 401 (1975).
- [22] K. Segawa, Y. Ando. Phys. Rev. B **69**, 104 521 (2004).
- [23] T. Ito, K. Takenaka, S. Uchida. Phys. Rev. Lett. **70**, 3995 (1993).
- [24] M. Hashimoto, T. Yoshida, K. Tanaka, A. Fujimori, M. Okusawa, S. Wakimoto, K. Yamada, T. Kakeshita, H. Eisaki, S. Uchida. Phys. Rev. B **75**, 140 503 (R) (2007).
- [25] P.G. De Gennes. Rev. Mod. Phys. **36**, 225 (1964).
- [26] A.S. Alexandrov. Phys. Rev. B **75**, 132 501 (2007).