

ВЛИЯНИЕ U -МИНУС-ЦЕНТРОВ НА ТЕМПЕРАТУРНУЮ ЗАВИСИМОСТЬ КОНЦЕНТРАЦИИ НОСИТЕЛЕЙ В НОРМАЛЬНОЙ ФАЗЕ ВТСП

К. Д. Цэндин, И. А. Барыгин, А. И. Капустин, Б. П. Попов*

*Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе Российской академии наук
194021, Санкт-Петербург, Россия*

*Санкт-Петербургский государственный политехнический университет
195251, Санкт-Петербург, Россия*

Поступила в редакцию 13 декабря 2006 г.

В рамках модели U -минус-центров рассмотрена температурная зависимость концентрации дырок в высокотемпературных сверхпроводниках. Показано, что эта зависимость может оказаться немонотонной вследствие взаимодействия электронных подсистем валентной зоны и U -минус-центров, и установлены необходимые для этого условия. Полученные результаты сопоставлены с экспериментальными данными по коэффициенту Холла в купратах.

PACS: 74.25.Jb, 74.72.-h

1. ВВЕДЕНИЕ

Со времени открытия высокотемпературной сверхпроводимости (ВТСП) в 1986 г. [1] сформировалось несколько основных подходов к объяснению этого явления, но единая модель, объясняющая все наблюдаемые свойства ВТСП-материалов, пока не существует. В настоящей работе описание свойств высокотемпературных сверхпроводников проведено в рамках модели, предложенной ранее [2]. В этой модели используется концепция центров с отрицательной эффективной корреляционной энергией (U -минус-центров). Сверхпроводящие свойства связываются с бозе-конденсацией в зонах D^+ и D^- U -минус-центров, а транспортные свойства нормальной фазы определяются переносом дырок по валентной зоне. В работах [3, 4] было показано, что благодаря такому разделению псевдощелевые особенности проводимости могут быть объяснены обменом дырками между валентной зоной и системой U -минус-центров.

При этом оказалось, что важным параметром, определяющим свойства материала, является положение уровня Ферми относительно верхней границы

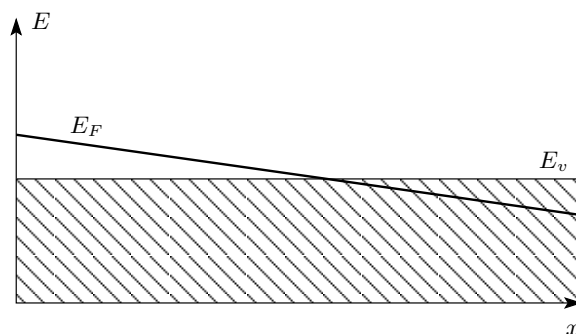


Рис. 1. Качественный ход уровня Ферми с ростом допирования. Валентная зона заштрихована

валентной зоны (рис. 1). В частности, от него зависит характер проводимости — полупроводниковый или металлический. В работе [3] было показано, что если уровень Ферми находится выше валентной зоны, то концентрация дырок увеличивается с ростом температуры и характер проводимости является полупроводниковым. В случае же, когда уровень Ферми лежит в валентной зоне, было показано [4], что возможно возникновение добавочной проводимости за счет прихода дырок в валентную зону из системы U -минус-центров с понижением температуры. При

*E-mail: tsendin@mail.ioffe.ru

этом была получена монотонная зависимость концентрации от температуры. В настоящей работе мы хотим обратить внимание на то, что в последнем случае, т. е. когда уровень Ферми лежит в валентной зоне, возможна немонотонная зависимость концентрации дырок от температуры.

2. U -МИНУС-ЦЕНТРЫ

В ранней работе [5] Огг, по-видимому впервые, заметил, что в системе U -минус-центров возможно возникновение сверхпроводимости. Затем идея U -минус-центров была предложена Андерсоном в 1975 г. при рассмотрении свойств халькогенидных стеклообразных полупроводников [6]. Впоследствии эта идея получила развитие в работах [7, 8].

Кулик и Педан [9] рассмотрели в приближении среднего поля сверхпроводящие свойства системы U -минус-центров (или, по-другому, системы локализованных пар). В работе [2] Цэндин и Попов применили результаты Кулика и Педана к системе $YBa_2Cu_3O_x$, предложив объяснение зависимости критической температуры от степени допирования. В модели работы [2] сверхпроводящие свойства связывались с бозе-конденсацией в зонах U -минус-центров D^+ и D^- , а транспортные свойства нормальной фазы определялись переносом дырок по валентной зоне. Благодаря этому в работах [3, 4] удалось объяснить псевдощелевые особенности проводимости как в недодопированных, так и в передопированных ВТСП.

Ряд исследователей для описания ВТСП использует модели, основанные на применении модифицированной теории Бардина–Купера–Шриффера. Подчеркнем основные различия этих подходов и подхода, использованного при создании модели работы [2]. В модели сверхпроводимости, основанной на U -минус-центрах [2], спаривание носителей происходит при достаточно высоких температурах (в частности, при комнатной; это связано с достаточно большой абсолютной величиной эффективной корреляционной энергии), а сверхпроводимость возникает в системе уже существующих пар. Кроме того, псевдощелевые особенности в нормальной фазе связываются не с возникновением сверхпроводимости, а с изменением концентрации носителей (дырок в валентной зоне) из-за термодинамического взаимодействия электронов из системы U -минус-центров с валентной зоной.

Возникновение центров с отрицательной корреляционной энергией (U -минус-центров) возможно при наличии сильного электрон-фононного взаимо-

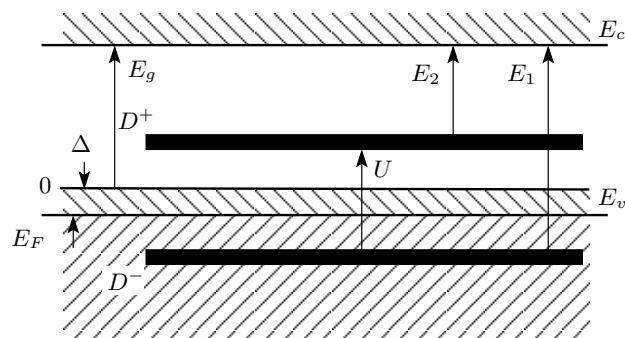


Рис. 2. Энергетический спектр рассматриваемой модели

действия. Рассмотрим центр, на котором находятся два электрона. Если энергия E_1 первой ионизации оказывается больше энергии E_2 второй ионизации, то эффективная корреляционная энергия $-U = E_2 - E_1$ отрицательна. Это происходит, если при одновременном нахождении двух электронов на центре выигрыш в энергии, связанный с электрон-фононным взаимодействием, превышает энергию кулоновского отталкивания. Таким образом, реакция распада пар центров с одним электроном (D^0) на центры без электронов (D^+) и с двумя электронами (D^-) оказывается экзотермической:



Возможность объяснения эффектов в ВТСП при помощи U -минус-центров рассматривалась во многих работах [10]. Вопрос о природе U -минус-центров является открытым. Различные предположения об их структуре были выдвинуты в работах [11–14].

3. МОДЕЛЬ

Будем отсчитывать энергию от верха валентной зоны, т. е. положим $E_v = 0$. Пусть Δ — расстояние от верха валентной зоны до уровня Ферми (ситуация, когда уровень Ферми находится в валентной зоне, соответствует положительному знаку Δ). Ширина запрещенной зоны равна E_g (рис. 2). Статистическая сумма системы равна [4]

$$Z = \left\{ 1 + 2 \exp \left[\frac{-(E_g - E_2) + \mu}{T} \right] + \exp \left[\frac{-2(E_g - E_2) + U + 2\mu}{T} \right] \right\}^D \times \prod_{k,\sigma} \left\{ 1 + \exp \left[-\frac{\epsilon(k) - \mu}{T} \right] \right\},$$

где D — число U -минус-центров, μ — химический потенциал. Первый множитель соответствует U -минус-центрам, остальные — электронам в валентной зоне с волновым вектором k и энергией $\epsilon(k)$. Полное число электронов в системе вычисляется как

$$N = -\frac{\partial}{\partial \mu}(-T \ln Z). \quad (1)$$

Скомбинируем эти выражения, переходя от электронов к дыркам и заменяя суммирование по k интегрированием. Кроме того, пренебрежем количеством U -минус-центров в состоянии D^0 (что обоснованно при $T \ll U$) и будем считать закон дисперсии в валентной зоне изотропным и квадратичным. В результате всех этих преобразований получим

$$\chi = \frac{1}{1 + \exp\left[\frac{-2(\Delta + \mu)}{T}\right]} + A \int_{-\infty}^0 \frac{\sqrt{-\epsilon} d\epsilon}{1 + \exp[(\mu - \epsilon)/T]} = 0, \quad (2)$$

где

$$\chi = \frac{N - N_0}{2D}, \quad A = \frac{m^{*3/2}V}{\sqrt{2D}\pi^2\hbar^3},$$

N_0 — полное число состояний в валентной зоне, m^* — эффективная масса дырки, V — объем образца. Уравнение (2) позволяет определить зависимость $\mu(T)$. После этого число дырок определяется как

$$p = 2AD \int_{-\infty}^0 \frac{\sqrt{-\epsilon} d\epsilon}{1 + \exp[(\mu - \epsilon)/T]}. \quad (3)$$

Оказывается, что существуют значения параметров, при которых число дырок монотонно растет с температурой. Однако при некоторых условиях, а именно, если

$$\xi = \chi + \frac{2}{3}A\Delta^{3/2} > \frac{1}{2},$$

зависимость $p(T)$ оказывается немонотонной — при достаточно низких температурах концентрация носителей убывает, а затем, пройдя через минимум, начинает возрастать. Параметр ξ характеризует степень заполнения U -минус-центров при $T = 0$, равную отношению концентрации отрицательно заряженных центров к общей концентрации U -минус-центров D и связанную со степенью допирования материала. Величина $\Theta = (2/3)A\Delta^{3/2}$ равна отношению числа дырок в валентной зоне при $T = 0$ к $2D$.

4. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для сравнения с полученными результатами рассмотрим экспериментально известные температурные зависимости концентрации носителей. Будем использовать концентрацию носителей, полученную из экспериментов по исследованию эффекта Холла. Известно, что в ВТСП наблюдаются некоторые особенности эффекта Холла, а именно, смена знака носителей в нормальной фазе и несоответствие знаков носителей в нормальной фазе и в смешанном состоянии.

Рассмотрим вначале данные о нормальной фазе. Обычно знак носителей в нормальной фазе соответствует дырочной проводимости [15], однако при увеличении степени легирования константа Холла уменьшается и становится практически температурно-независимой. Поведение коэффициента Холла разбиралось в t - J -модели в работе [16], где было показано, что при определенных соотношениях между обменным интегралом и интегралом переноса и при определенных степенях легирования коэффициент Холла может стать температурно-независимым и даже поменять знак. Экспериментальные данные об изменении знака носителей в нормальной фазе существуют только для системы $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-\delta}$, которая легируется не дырками, а электронами. В случае же легирования дырками выраженной смены знака константы Холла не наблюдается [15]. В нашей модели существуют три типа носителей: дырки в валентной зоне и связанные пары носителей в зонах D^+ и D^- . Мы рассматриваем вклад в эффект Холла, связанный только с дырками валентной зоны, поскольку целью работы было показать немонотонную температурную зависимость их концентрации.

Мы не рассматриваем аномалии знака коэффициента Холла в смешанном состоянии [17] и пользуемся формулой $R_H = 1/pe$. Так как зависимость полученной нами концентрации дырок от температуры немонотонна, коэффициент Холла, рассчитанный по этой формуле, также должен немонотонно зависеть от температуры. Подобное поведение R_H наблюдалось экспериментально в системах $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ [18] (рис. 3) и $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$.

На рис. 4 приведены экспериментальные зависимости концентрации дырок, рассчитанные из данных работы [19], и теоретические, рассчитанные для параметров, указанных в табл. 1. Хорошее совпадение теоретических и экспериментальных кривых наблюдается только в том случае, когда эффективная масса дырок в валентной зоне принимается равной 30–70 масс свободного электрона m_0 .

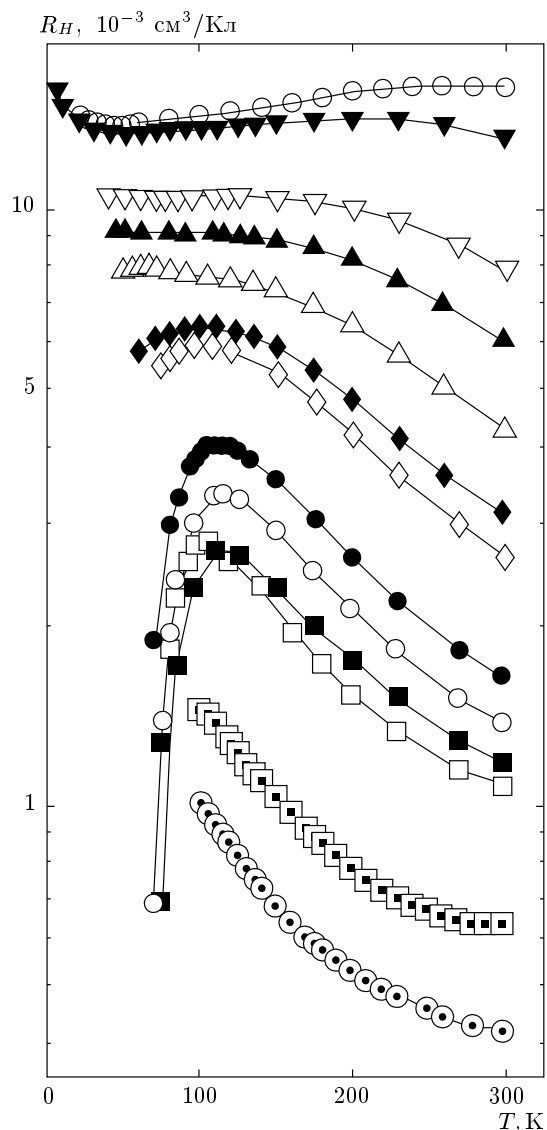


Рис. 3. Температурные зависимости коэффициента Холла в $YBa_2Cu_3O_y$ [18] при $y = 6.30, 6.35, 6.45, 6.50, 6.55, 6.60, 6.65, 6.70, 6.75, 6.80, 6.85, 6.95, 7.00$ (кривые сверху вниз)

Таблица 1

x	Δ , мэВ	m^*/m_0	χ	D/V , cm^{-3}
0.10	17.0	36.8	0.906	$1.25 \cdot 10^{22}$
0.15	21.7	40.1	0.800	$1.84 \cdot 10^{22}$
0.20	21.1	67.2	0.735	$2.64 \cdot 10^{22}$

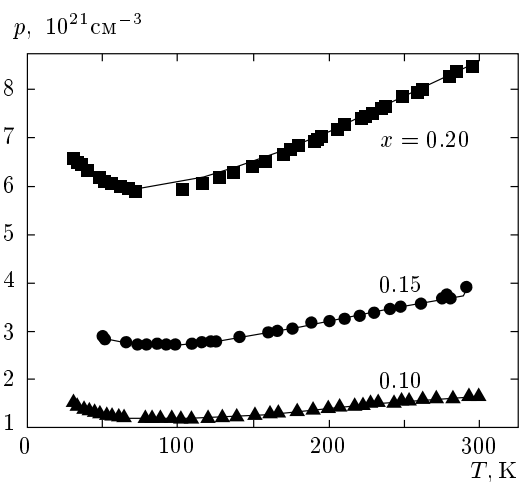


Рис. 4. Модельная (для параметров из табл. 1) и рассчитанная из экспериментальных данных работы [19] температурные зависимости концентрации дырок в $La_{2-x}Sr_xCuO_4$. Экспериментальные данные — точки, расчет — сплошные кривые

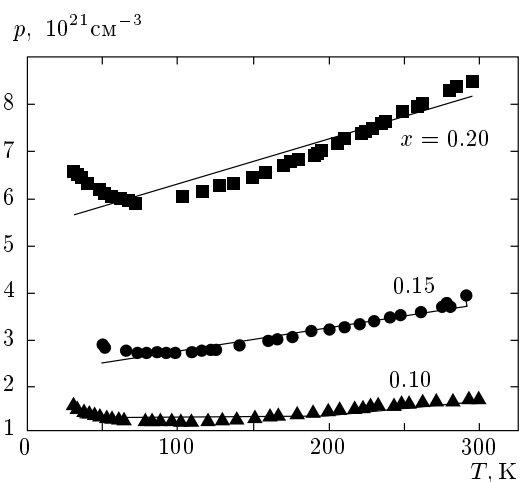


Рис. 5. То же, что на рис. 4. Теоретические кривые получены для значений из табл. 2

Таблица 2

x	Δ , мэВ	m^*/m_0	χ	D/V , cm^{-3}
0.10	38.8	11.8	0.714	$4.3 \cdot 10^{22}$
0.15	47.4	12.9	-0.170	$0.4 \cdot 10^{22}$
0.20	64.7	17.2	-0.038	$1.5 \cdot 10^{22}$

Для сравнения на рис. 5 приведены экспериментальные данные вместе с теоретическими зависимостями для меньших значений m^* (см. табл. 2).

Необходимость приписывать дыркам столь большую эффективную массу может быть связана с тем, что, как уже говорилось выше, мы не рассматривали вклад в эффект Холла от тяжелых носителей в зонах D^+ и D^- . С одной стороны, они могут давать непосредственный вклад в эффект Холла, с другой стороны, их взаимодействие с дырками может существенно увеличивать эффективную массу последних.

Полученные величины концентрации U -минус-центров свидетельствуют о том, что они являются не дефектами в ВТСП, а частью основных структурных единиц материала, формирующих ответственный за сверхпроводимость перколяционный кластер.

Полученные в настоящей работе результаты свидетельствуют о том, что в зависимости от степени допирования и от соотношения между плотностью состояний в валентной зоне и концентрацией U -минус-центров возможны различные варианты температурных зависимостей дырок в валентной зоне.

В работах [3, 4] было показано, что концентрация дырок может увеличиваться с ростом температуры, если уровень Ферми находится выше валентной зоны, и убывать, если уровень Ферми лежит в валентной зоне (при этом возникает добавочная проводимость). В настоящей работе показано, что даже если уровень Ферми находится в валентной зоне, то возможна немонотонная зависимость концентрации дырок от температуры.

В работе [20] объяснялась только монотонная зависимость $R_H(T)$, причем авторы выбрали из экспериментальных данных только ту зависимость, где немонотонность выражена слабо. На рис. 3 мы приводим данные из работы [18], где немонотонность выражена сильно и качественно согласуется с нашими результатами.

Таким образом, рост концентрации дырок с ростом температуры не обязательно говорит о том, что уровень Ферми находится выше валентной зоны. Этот рост может быть частью немонотонной зависимости концентрации в дырочном металле. Детальное количественное сравнение выводов работы и экспериментальных данных требует тщательного анализа с привлечением данных, связанных не только с транспортными свойствами ВТСП.

ЛИТЕРАТУРА

1. J. G. Bednorz and K. A. Müller, *Z. Phys. B* **64**, 189 (1986).
2. K. D. Tsendin and B. P. Popov, *Supercond. Sci. Technol.* **12**, 255 (1999).
3. K. D. Tsendin and D. V. Denisov, *Supercond. Sci. Technol.* **16**, 680 (2003).
4. К. Д. Цэндин, Д. В. Денисов, *Письма в ЖЭТФ* **80**, 277 (2004).
5. R. Ogg, *Phys. Rev.* **69**, 243 (1946).
6. P. W. Anderson, *Phys. Rev.* **109**, 1492 (1975).
7. R. A. Street and N. F. Mott, *Phys. Rev. Lett.* **35**, 1293 (1975).
8. M. Kastner, D. Adler, and H. Fritzsche, *Phys. Rev. Lett.* **37**, 1504 (1976).
9. И. О. Кулик, А. Г. Педан, *ЖЭТФ* **79**, 1469 (1980).
10. J. A. Wilson, *J. Phys: Condens. Matter* **13**, R945 (2001).
11. А. Ф. Андреев, *Письма в ЖЭТФ* **79**, 100 (2004).
12. К. В. Мицен, О. М. Иваненко *УФН* **174**, 545 (2004).
13. A. S. Alexandrov, *Theory of Superconductivity: from Weak to Strong Coupling*, IoP Publishing, Bristol-Philadelphia (2003).
14. К. Д. Цэндин, Д. В. Денисов, Б. П. Попов, *1-я Международная конференция «Фундаментальные проблемы высокотемпературной сверхпроводимости». Сборник расширенных тезисов*, Москва-Звенигород (2004), с. 201.
15. T. Nishikawa, J. Takeda, and M. Sato, *J. Phys. Soc. Jpn.* **63**, 1441 (1994).
16. K. Haule, A. Rosch, J. Kroha, and P. Wölfle, *Phys. Rev. B* **68**, 155119 (2003).
17. T. Nagaoka, Y. Matsuda, H. Obara et al., *Phys. Rev. Lett.* **80**, 3594 (1998).
18. K. Segawa and Y. Ando, *Phys. Rev. B* **69**, 104521 (2004).
19. M. Suzuki, *Phys. Rev. B* **39**, 2312 (1989).
20. К. В. Мицен, О. М. Иваненко, *Письма в ЖЭТФ* **82**, 144 (2005).