Физика низких температур, 1996, т. 22, № 5, с. 531–534

К вопросу о сверхпроводящем и нормальном состояниях ВТСП

В. С. Абрамов

Донецкий физико-технический институт им. А. А. Галкина НАН Украины,
Украина, 340114, г. Донецк, ул. Р. Люксембург, 72
E-mail:panch@host.dipt.donetsk.ua

Для оксидных сверхпроводников рассмотрены микроскопические механизмы появления сверхпроводящего упорядочения, связанные с конденсацией мягких оптических и акустических колебательных мод. Результаты теории и эксперимента сравниваются на примерах $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ и Pb.

Для оксидних надпровідників розглянуто мікроскопічні механізми виникнення надпровідного упорядкування, пов'язані з конденсацією м'яких оптичних і акустичних коливальних мод. Результати теорії та експерименту порівнюються на прикладах $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ і Pb.

Ранее [1] нами предложена микроскопическая модель сверхпроводящего и нормального состояний ВТСП, основанная на представлениях о конденсации мягких локальных колебательных мод валентных связей. Отличительной особенностью данной квантовой модели является принципиальный учет анизотропных косвенных обменных взаимодействий (внутри- и межионных) между дырочной (электронной) и ядерной подсистемами. Такой подход дает возможность описать реальную неоднородную кристаллохимическую структуру, кластеры, зарядовые и магнитные состояния, локальную спонтанную деформацию обменно связанных ионов в квазилинейных цепочках, образующих своеобразные «струны». В сочетании со спектроскопическими методами исследования данная модель может служить основой для проведения диагностики различных состояний ВТСП. Цель работы — дальнейшее развитие модели для установления взаимосвязей локальных параметров активных центров и основных параметров сверхпроводников на примерах металла (Pb) и ВТСП ($YBa_2Cu_3O_{7-x}$).

Выражения для параметров активных центров с учетом локальной тригональной симметрии были записаны в явном виде [1]:

$$E_g = 2\pi n_1 b_0 m_1 \; ; \; 2\Delta = n_2 b_0 m_2 \; ;$$
$$2\Delta_q = n_3 b_0 m_3 \; ; \; b_0 = b_1 \gamma_n (2\pi)^{-1} \; ;$$
$$m_i = 3\cos^2\theta_i - 1 \; ; \; i = 1, 2, 3 \; ; \qquad (1)$$
$$b_1 = 117{,}68308 \text{ кЭ}\cdot\text{мэВ}\cdot\text{мГц}^{-1} \; ,$$

где $n_i(F_i)$ — число магнетонов Бора магнитного иона в состоянии с угловым квантовым числом F_i; m_i — параметр направленности валентных связей, ответственных за энергетическую щель E_g ($i = 1$) между активными подзонами, мягких оптических ($i = 2$) и акустических ($i = 3$) мод; γ_n — ядерное гиромагнитное отношение промежуточного иона, участвующего в косвенном обмене; θ_i — угол между осью oz и локальной осью симметрии; Δ и Δ_q — параметры порядка. В дальнейшем состояние локальной валентной связи будем обозначать вектором состояния $|F_i\,;\, m_i\rangle$.

Особенностью энергетического спектра (учитывающего наличие конденсатов мягких мод) новых квазичастиц, описываемых операторами a_1, a_2, a_3, a_4 с квазиэнергиями ε_1, ε_2, ε_3, ε_4,

$$2\varepsilon_1 = \varepsilon_q + \varepsilon_0 = -2\varepsilon_2 \; ; \; 2\varepsilon_3 = \varepsilon_q - \varepsilon_0 = -2\varepsilon_4 \; ;$$
$$\varepsilon_q = \left(\varepsilon_0^2 + \Delta_q^2\right)^{1/2} \; ; \; \varepsilon_0 = \left[\left(E_g/2\right)^2 + \Delta_2\right]^{1/2} , \qquad (2)$$

является появление при $\Delta_q \neq 0$ двух новых квазиакустических ветвей $\mp\varepsilon_3$ вблизи уровня Ферми, расположенного внутри запрещенной зоны E_g. Температура сверхпроводящего перехода T_c определяется [1] как

$$T_c = \Delta_c(0) k_B^{-1} \; ; \qquad (3)$$
$$2\Delta_c(0) = \varepsilon_3(0) - \varepsilon_4(0) = 2\varepsilon_3(0) = 2\varepsilon_0(0)\sqrt{m_e/m_n} \; ,$$

© В. С. Абрамов, 1996

где $2\Delta_c(0)$ — сверхпроводящая щель при $T = 0$; m_e и m_n — массы электрона и протона.

Рассмотрим сначала случай $E_g = 0$, который реализуется в металлах, на примере классического низкотемпературного сверхпроводника Pb с $T_c =$ $= 7{,}23$ K [2]. Количественное сравнение расчетных и экспериментальных данных показало, что колебательные моды валентных связей Pb-Pb не описывают достаточно точно основные параметры сверхпроводника. Хорошее согласие можно получить, если предположить, что реальные образцы содержат кислород и активные центры Pb^+. Тогда ответственной за сверхпроводящие свойства будет мягкая колебательная мода Pb^+–O^{2-}–Pb^+ с энергией $2\Delta = 53{,}368$ мэВ в состоянии $|F_2; m_2\rangle$, где $F_2 = 1$; $m_2 = 5/3$. Магнитные ионы $^{207}Pb^+$ с $n_2 =$ $= 0{,}4714$ (электронная конфигурация $6s^26p$; основной терм $^2P_{1/2}$; ядерный спин $I = 1/2$) через промежуточный диамагнитный кислород O^{2-} обменно связаны в квазиодномерные цепочки в направлении $[hkl] = [114]$ кубической решетки (что и определяет значение m_2), образуя своеобразные «струны». Зарядовое состояние Pb^+ относительно диамагнитного иона Pb^{2+} (задающего уровень Ферми) соответствует локализации одного электрона. Приближение сильной связи позволяет пренебречь дисперсией в активных подзонах и получить с учетом (2) формулу для вычисления параметра порядка $2\Delta_q$ мягкой акустической моды при $T = 0$:

$$2\Delta_q = b_q 2\varepsilon_0\,;\ b_q = \left(\tau_2^2 - 1\right)^{1/2},$$
$$\tau_2 = 1 + 2\sqrt{m_e/m_n}\,, \qquad (4)$$

откуда при $m_n/m_e = 1836{,}15$ находим значение параметра $b_q = 0{,}309074$. Тогда с учетом (2)–(4) и полагая $E_g = 0$ (металл), получаем численные значения параметра порядка $2\Delta_q = 16{,}495$ мэВ, сверхпроводящей щели $2\Delta_c = 2\varepsilon_3 = 1{,}2455$ мэВ, температуры сверхпроводящего перехода $T_c = 7{,}227$ K. Отметим, что энергетический спектр квазичастиц состоит из двух уровней с $\varepsilon_1 = 27{,}307$ мэВ, ε_3 выше уровня Ферми и двух уровней с энергиями $-\varepsilon_1$, $-\varepsilon_3$ ниже уровня Ферми. Знание энергетической щели $\varepsilon_q = 27{,}930$ мэВ между уровнями ε_1 и $-\varepsilon_2$ (или ε_2 и $-\varepsilon_1$) дает возможность вычислить энергию Дебая $\hbar\omega_D$ (максимальную энергию акустических фононов, участвующих во взаимодействии) по формулам

$$\hbar\omega_D = b_q\, 2\Delta_D\,;\ 2\Delta_D\, 2\Delta = \left(2\varepsilon_q\right)^2; \qquad (5)$$

откуда следует, что $\hbar\omega_D = 18{,}070$ мэВ, $2\Delta_D =$ $= 58{,}466$ мэВ, температура Дебая $T_D = \hbar\omega_D/2k_B =$ $= 104{,}86$ K. Безразмерная постоянная электрон-фононного взаимодействия λ определяется выражением

$$\lambda = \frac{2\pi(2\Delta_q)^2}{\Delta_c\, m_n v_0^2}\,;\ v_0 = c\left(2\pi m_n/m_e\right)^{-1}, \qquad (6)$$

где $v_0 = 25{,}9854\cdot 10^5$ см/с — предельная скорость распространения виртуальных акустических фононов; c — скорость света в вакууме. Расчет по формуле (6) дает значение $\lambda = 0{,}389$. Напомним, что в теории БКШ постоянная λ определяется через энергетическую плотность состояний N_0 на поверхности Ферми и энергию взаимодействия двух квазичастиц W соотношением $\lambda = N_0 W$. В нашем случае эти параметры имеют вид

$$N_0 = \frac{2\pi M}{\Delta_c\, m_n}\,;\ W = \frac{(2\Delta_q)^2}{M v_0^2}\,, \qquad (7)$$

где M — масса колеблющихся ионов. Полученные формулы (6) и (7) отличаются от аналогичных выражений теории БКШ тем, что в нашей модели произведение $N_0 W$ не зависит от M и вместо скорости звука входит предельная скорость v_0. Эффективная масса m_{a1} носителей сверхпроводящего тока, связанных с квазичастицами сортов a_1, a_2, определяется формулой

$$\kappa_{a1} = \frac{m_{a1}}{m_e} = \frac{b_2(2\varepsilon_1)^2}{2\Delta_c}\,; \qquad (8)$$
$$b_2 = (2\pi)^3\left(m_e c^2\right)^{-1}(m_n/m_e)\,,$$

где параметр $b_2 = 8{,}9136\cdot 10^{-4}$ мэВ$^{-1}$. Тогда расчет по формуле (8) дает $\kappa_{a1} = 2{,}1347$. С другой стороны, можно записать выражение

$$\kappa_{a1} = (A_1/z) + 1 + (za/2\pi)\,; \qquad (9)$$
$$a = e^2/\hbar c\,;\ A = A_1 + z\,,$$

представляющее собой результат разложения функции $\kappa_{a1} - (A_1/z)$ в степенной ряд по малому параметру $za/2\pi$ при сохранении первых двух членов разложения. Здесь A — массовое число; A_1, z — число нейтронов, протонов в ядре промежуточного иона; a — постоянная тонкой структуры в квантовой электродинамике. Формула (9) справедлива при $z \geq 1$, $A_1 \geq 0$. В нашем случае ядром промежу-

точного иона, имеющего отличный от нуля ядерный магнитный момент (для обеспечения механизма косвенного обменного взаимодействия магнитных ионов Pb^+ и антиферромагнитного упорядочения магнитных моментов в куперовских парах), является ядро изотопа кислорода ^{17}O. Тогда с учетом $A = 17$, $z = 8$, $a/2\pi = 1{,}16135 \cdot 10^{-3}$ по формуле (9) находим значение $\kappa_{a1} = 2{,}1343$, практически совпадающее со значением, полученным по формуле (8), поскольку точность определения параметра n_2 равна $\pm 0{,}0005$. Для механизма косвенного обмена магнитных ионов Pb^+ через диамагнитный промежуточный ион Pb^{2+} (электронная конфигурация $6s^2$, основной терм $^1S_0$) с ядром изотопа ^{207}Pb ($A = 207$, $z = 82$) из (9) получим $\kappa_{a1} = 2{,}6196$, значительно отличающееся от экспериментального значения 2,1 [2]. Данный факт количественно подтверждает сделанный нами вывод о невозможности описания основных параметров сверхпроводящего свинца с $T_c = 7{,}23$ K на основе связей Pb–Pb. Выражение для эффективной массы m_{a3}, связанной с квазичастицами сорта a_3, a_4, следует из (8) при замене $2\varepsilon_1$ на $2\varepsilon_2 = 2\Delta_c$. Тогда находим $\kappa_{a3} = m_{a3}/m_e = b_2 2\Delta_c = 0{,}0011$. Аналогично получим выражение для эффективных масс m_{13} (переходы квазичастиц с уровня ε_3 на ε_1) и m_{14} (переходы квазичастиц с уровня $-\varepsilon_3$ на ε_1), т.е.

$$\kappa_{13} = \frac{m_{13}}{m_e} = \frac{b_2(2\Delta)^2}{2\Delta_c}\ ;\ \kappa_{14} = \frac{m_{14}}{m_e} = \frac{b_2(2\varepsilon_q)^2}{2\Delta_c}\ . \tag{10}$$

Расчет дает значения $\kappa_{13} = 2{,}0384$; $\kappa_{14} = 2{,}2331$. Длина когерентности ξ_0 определяется через безразмерную эффективную массу κ_{13} и параметр порядка $2\Delta_q$ мягкой акустической моды:

$$\xi_0 = \frac{2\pi\kappa_{13}a_n}{2\Delta_q}\ ;\ a_n = \frac{\hbar c m_e}{m_n}\ . \tag{11}$$

Вычислив параметр $a_n = 1074{,}5062$ мэВ·Å, находим значение $\xi_0 = 834{,}32$ Å. Из нашей модели следует, что длина когерентности ξ_0 связана с глубиной проникновения L_0 внешнего магнитного поля в сверхпроводник соотношением $\xi_0 = \kappa_{a1}L_0$. Тогда параметр Гинзбурга—Ландау $\kappa = L_0/\xi_0 = 1/\kappa_{a1}$ определяется через безразмерную эффективную массу κ_{a1} носителей сверхпроводящего тока. В результате получим $L_0 = 390{,}85$ Å, $\kappa = 0{,}4685$. Таким образом, все рассчитанные значения основных физических параметров по формулам нашей модели, практически совпадают с типичными экспериментальными значениями ($T_c = 7{,}23$ K, $L_0 = 390$ Å, $\xi_0 = 830$ Å, $T_D = 105$ K, $\lambda = 0{,}4$, $\kappa_{a1} = 2{,}1$) сверхпроводящего свинца [2]. Это дает основание считать, что данные эксперимента [2] относятся к образцам, содержащим активные центры Pb^+ и кислород.

Теперь рассмотрим ВТСП на примере $YBa_2Cu_3O_{7-x}$, ориентируясь на данные эксперимента для монокристаллических образцов, приведенные, в [2]. В отличие от сверхпроводящего металла, в ВТСП реализуется ситуация, когда $E_g \neq 0$. Анализ всех расчетных и экспериментальных данных показал, что наиболее вероятной валентной связью (ответственной за энергетическую щель $E_g = 684{,}856$ мэВ) является связь O^0–$^{63}Cu^+$–O^0 в состоянии $|F_1\ ;\ m_1\rangle$, где $F_1 = 7/2$, $m_1 = 1/3$. Магнитные ионы кислорода $^{17}O^0$ с $n_1 = 2{,}4568$ (электронная конфигурация $2p^4$, основной терм $^3P_2$, ядерный спин $I = 5/2$) через промежуточную диамагнитную медь $^{63}Cu^+$ обменно связаны в квазиодномерные цепочки в направлении $[hkl] = [122]$ кубической решетки. Зарядовое состояние O^0 относительно диамагнитного иона O^{2-} соответствует локализации двух дырок. Реальные образцы ВТСП содержат ионы в различных зарядовых и магнитных состояниях, что является причиной появления набора мягких колебательных мод валентных связей, энергетические уровни которых расположены вблизи уровня Ферми внутри энергетической щели E_g. Эти уровни могут перекрываться, приводя к эффекту неоднородного уширения с образованием зон активных колебательных мод. В отличие от донорных и акцепторных уровней (мелкие уровни), в полупроводниках и диэлектриках указанные выше уровни в ВТСП можно называть глубокими уровнями, так как они расположены глубоко внутри запрещенной зоны. Отметим, что проблема расчета энергий глубоких уровней в полупроводниках до сих пор не решена. Учитывая вышесказанное, в дальнейшем будем говорить лишь о наиболее вероятных мягких колебательных модах. В базисной плоскости a–b за такую моду ответственна квазиодномерная цепочка O^0–$^{63}Cu^+$–O^0 с энергией $2\Delta = 51{,}549$ мэВ в состоянии $|F_2\ ;\ m_2\rangle$, где $F_2 = 3/2$; $m_2 = -1$, а ионы O^0 имеют магнитный момент $n_2 = 0{,}3873$. Две цепочки (ответственные за E_g и 2Δ) связаны друг с другом через общий диамагнитный ион $^{63}Cu^+$, образуя квазидвухмерную структуру. С учетом численных значений E_g, 2Δ по формулам (2), (3) находим энергетические уров-

ни $\varepsilon_1 = 351{,}411$ мэВ, $\varepsilon_3 = 8{,}014$ мэВ, параметр порядка $2\Delta_q = 212{,}27$ мэВ акустической моды, сверхпроводящую щель $2\Delta_c = 16{,}028$ мэВ, температуру $T_c = 93{,}005$ К. Длину когерентности ξ_{ab} в базисной плоскости находим из условия $2\Delta = \hbar v_0 2\pi/\xi_{ab}$, что приводит к формуле

$$\xi_{ab} = \hbar v_0 2\pi/2\Delta = a_n/2\Delta . \qquad (12)$$

Из (12) следует расчетное значение $\xi_{ab} = 20{,}84$ Å. Отметим, что формулу (12) необходимо рассматривать как оценочную, так как было использовано предельное значение скорости распространения виртуальных фононов v_0 и не учтено ее уменьшение из-за изменения эффективной массы квазичастиц. Этот вопрос требует специального рассмотрения (как это было сделано выше для сверхпроводящего металла) с учетом специфики ВТСП, т.е. $E_g \neq 0$. Другая цепочка $O^- - {}^{63}Cu^+ - O^-$ в базисной плоскости с энергией $2\Delta = 36{,}225$ мэВ в состоянии $|F_2 ; m_2\rangle$ (где $F_2 = 2$, $m_2 = -1$; ионы O^- имеют магнитный момент $n_2 = 0{,}2722$, а зарядовое состояние соответствует локализации одной дырки) ответственна за длину когерентности $\xi_{ab} = 29{,}66$ Å при малых количественных изменениях других параметров: $\varepsilon_1 = 350{,}909$ мэВ, $\varepsilon_2 = 8{,}002$ мэВ, $2\Delta_q = 211{,}967$ мэВ, $2\Delta_c = 16{,}005$ мэВ, $T_c = 92{,}873$ К. Расчетные данные согласуются с экспериментальными ($T_c = 93$ К; $\xi_{ab} = 20$ Å и $\xi_{ab} = 30$ Å) [2].

В заключение можно сделать вывод, что установленные взаимосвязи между локальными параметрами активных центров и основными параметрами сверхпроводников дают хорошее количественное согласие расчетных данных с экспериментальными и могут служить основой для диагностики различных состояний низко- и высокотемпературных сверхпроводников.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке, оказанной Фондом фундаментальных исследований (проект № 2.3/510), Государственным комитетом Украины по вопросам науки и технологий и Международным научным фондом (грант № K6E100).

1. В. С. Абрамов, У. Х. Копвиллем, *Изв. ВУЗов. Сер. Физ.* **7**, 5 (1993).
2. А. С. Давыдов, *Высокотемпературная сверхпроводимость*, Наукова думка, Киев (1990).

On the superconducting and normal states of high-T_c superconductors

V. S. Abramov

The microscopic mechanisms responsible for the superconducting ordering and associated with the condensation of soft optical and acoustical modes are considered. A comparison has been made between experimental and theoretical results by examples as $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ and Pb.