Физика низких температур, 1996, т. 22, № 9, с. 1018–1021

К девяностолетию со дня рождения Б. Г. Лазарева

К вопросу о фазовых состояниях, возникающих при допировании слоистых медных оксидов

В. М. Локтев

Институт теоретической физики им. Н. Н. Боголюбова НАН Украины, 252143, Украина, г. Киев, ул. Метрологическая 14-б
E-mail: vloktev@gluk.apc.org

Ю. Г. Погорелов

Departamento de Fisica, Universidade do Porto, Ruo do Campo Alegre 687, 4150, Porto, Portugal

Статья поступила в редакцию 8 апреля 1996 г.

Предлагается качественный вид фазовой диаграммы высокотемпературных сверхпроводников, из которой следует возможность появления в них непроводящей, сверхпроводящей и проводящей (но несверхпроводящей) фаз по мере введения в исходные купратные соединения свободных носителей.

Пропонується якісний вигляд фазової діаграми високотемпературних надпровідників, із якої випливає можливість появи в них непровідної, надпровідної та провідної (але ненадпровідної) фаз при введенні до вихідних купратних з'єднань вільних носіїв.

Как известно (см., например, обзоры [1,2]), открытие высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП) на основе меди поставило перед физикой твердого тела ряд принципиальных вопросов (о механизме спаривания носителей, об аномальных свойствах нормальной фазы и др.), многие из которых пока не нашли последовательного объяснения в рамках существующих теорий и подходов. К числу таких, до некоторой степени парадоксальных, вопросов, несомненно, можно отнести вопрос о зависимости критической температуры T_c ВТСП от концентрации c в них подвижных носителей, вносимых посредством допирования (это справедливо для дырочных и электронных слоистых медных оксидов). То, что сверхпроводимость (СП) наблюдается, как правило, лишь в конечном интервале значений c, вызывает повышенное внимание теоретиков (см. [2]), но единство взглядов пока отсутствует.

Ряд исследователей (например, [3,4]) связывает «колоколообразную» форму функции $T_c(c)$ с тем, что ВТСП соединения, содержащие ионы Cu^{2+}, в своем исходном состоянии — это моттовские диэлектрики, в которых хаббардовская корреляционная энергия намного превышает параметры кинетического движения носителей. При этом традиционные подходы на основе теории ферми-жидкости Ландау становятся неприменимыми, и многие (в том числе транспортные) свойства таких, сильно коррелированных, металлов оказываются зависящими от концентрации фермионов. Другими авторами (см. [5–7]) высказывается предположение, что в основе немонотонного поведения $T_c(c)$ лежит близкая к дну зоны проводимости особенность Ван Хова, пересекаемая уровнем Ферми ε_F по мере введения в ВТСП носителей (напомним, что в $2D$ металлах $\varepsilon_F \sim c$). Тогда плотность состояний, определяющая показатель БКШ-экспоненты, сначала, на подходе к особенности, возрастает, а затем, после ее прохождения уровнем Ферми, убывает, что и обеспечивает правильное качественное поведение $T_c(c)$.

В обоих упомянутых подходах не учитывается, однако, такое важное, на наш взгляд, обстоятельство, как примесный характер возникновения проводимости (и тем самым СП) во всех без исключения ВТСП, которые действительно можно отнести к классу широкозонных полупроводников и металлизация которых есть прямое следствие введения в них акцепторных (Ba^{2+}, Sr^{2+}, Ca^{2+}, O^{2-} и т.д.) либо донорных (обычно это Ce^{4+}) примесей. При доста-

© В. М. Локтев, Ю. Г. Погорелов, 1996

точно низких значениях c новые («лишние») носители оказываются захваченными кулоновским полем породивших их заряженных примесных центров. На этой стадии медные оксиды обладают типичной прыжковой проводимостью [2,8], характерной для слабо легированных полупроводников с достаточно мелкими («водородоподобными») примесными состояниями. Концентрационный переход металл—диэлектрик в $2D$ и квази-$2D$ моделях легированного полупроводника со статическим диагональным беспорядком, наиболее адекватных соединениям ВТСП, рассмотрен Ивановым, Скрипником и авторами [9,10]; было показано, что в системах пониженной размерности такой переход возможен даже при наличии в них примесных состояний водородопободного типа, для которых в $3D$ системах он отсутствует (во всяком случае, в области малых c). При этом имеется характерная концентрация $c_0 (\equiv c_{I-M})$ такая, что соответствующее ей значение энергии Ферми попадает на мottовский порог подвижности, после чего система металлизируется. В $2D$ проводниках величина c_0 определяется единственным параметром — энергией локального уровня $\varepsilon_{\rm loc}$, всегда существующего ниже дна зоны проводимости (либо потолка валентной зоны, если носители — дырки).

Однако очевидно, что металлизация системы вовсе не означает возможности спаривания носителей в ней с последующим образованием бозе-конденсата. Для этого с необходимостью должно существовать притяжение между фермионами, которое независимо от причины его возникновения, характера (запаздывающее оно или нет) и величины приводит (в рамках двухчастичной задачи) к появлению нового, также существующего именно в $2D$ системах, характерного параметра ε_b — энергии связанного состояния фермионов. Как показано в ряде работ (см. [11,12], а также обзор [2] и цитированную в нем литературу), по мере роста ε_F и уменьшения среднего расстояния между частицами энергия ε_b в известном смысле служит граничной между областями локальных ($\varepsilon_F < |\varepsilon_b|$) и куперовских ($\varepsilon_F > |\varepsilon_b|$) пар, которым свойственны различные сценарии конденсации: Бозе–Эйнштейна — для первых и БКШ — для вторых. Здесь также можно ввести концентрацию, значение которой c_{SF-SC}, однако, в отличие от c_0 не имеет термодинамического смысла, т.е. не определяет точку какого-либо фазового перехода, а отвечает постепенной при росте c смене коллектива неперекрывающихся между собой («сверхтекучих») пар коллективом сильно перекрывающихся куперовских пар (формально c_{SF-SC} может быть введена из условия равенства нулю химического потенциала фермионов: $\mu(c_{SF-SC}) = 0$, или, что одно и то же, $2\varepsilon_F = |\varepsilon_b|$ [11]). Заметим, что несмотря на малость обеих введенных концентраций c_0 и c_{SF-SC}, соотношение между ними может быть произвольным, что отражает полную независимость между собой энергий $\varepsilon_{\rm loc}$ и ε_b.

Последовательное описание фазовых состояний системы типа ВТСП, в которой имеется как статический потенциал хаотически распределенных примесных центров ($\varepsilon_{\rm loc} \neq 0$), так и динамическое фермион-фермионное притяжение ($\varepsilon_b \neq 0$), должно в принципе учитывать наряду с «обычным» уравнением БКШ для СП щели еще и уравнение для μ^* [11,12], а также два «примесных» критерия: критерий Иоффе–Регеля–Мотта появления металлической проводимости и еще требующий своей строгой формулировки критерий существования СП щели.

Полное решение задачи в подобной постановке в настоящее время вряд ли осуществимо. Тем не менее общий вид фазовой диаграммы (ФД) такого металла в переменных c, $\varepsilon_b/\varepsilon_{\rm loc}$ (см. рис. 1) может быть установлен уже из анализа известных результатов, полученных для предельных случаев $\varepsilon_b \to 0$ [9] и $\varepsilon_{\rm loc} \to 0$ [11,12]. Этим случаям отвечают горизонтальные линии $0c$ и $1c$, причем нижняя

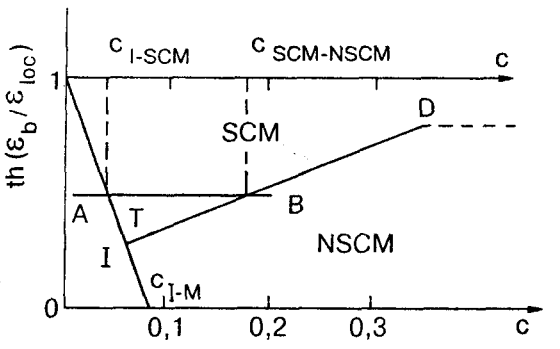

Рис. 1. Качественный вид фазовой диаграммы ВТСП в зависимости от концентрации носителей c (объяснение в тексте).

* Учет этого уравнения наиболее существен в области $c < c_{SF-SC}$, когда $\mu \equiv \mu(c, T) \neq \varepsilon_F$, что в свою очередь свидетельствует, что оно действительно может быть актуальным в ВТСП, поскольку в них металлизация наступает при $c \approx 5$–6% или $c \ll 1$. Следовательно, величина c_0, которую трудно вычислить с достаточной степенью точности, и в самом деле очень мала.

— трансляционно инвариантной (и при $c \neq 0$) металлической системе, в которой T_c (в приближении среднего поля) всегда конечна*, а вторая, наоборот, — легированному полупроводнику ($c < c_0$) либо металлу с примесями ($c > c_0$), в котором нет источника спаривания. При этом легко провести линию $1c_{I-M}$, отсекающую область I диэлектрической фазы, ибо в ней носители локализованы. Для реальных ВТСП с их исходным АФМ порядком в медной подсистеме необходимо было бы провести еще одну линию — линию раздела дальнего и ближнего АФМ порядков. Но, как хорошо установлено [2], последняя целиком оказывается внутри области I.

Если теперь смещаться по линии $1c_{I-M}$ вверх (т.е. уменьшая беспорядок и «включая» притяжение), можно достигнуть «трикритической» точки T, где уже появляется СП, и, следовательно, можно провести линию TD, разделяющую области сверхпроводящих и несверхпроводящих металлов (SCM и $NSCM$ соответственно). Из физических соображений невозможно установить, каков наклон этой линии**, что, по-видимому, зависит от конкретной модели, т.е. от соотношения ее параметров, механизма притяжения (а, возможно, и от симметрии спаривания). Можно лишь сказать, что в ВТСП подобная линия имеет положительный наклон (см. рис. 1), приводя к наблюдаемой последовательности фазовых превращений $I \to SCM \to NSCM$; в противном случае очередность двух последних фаз по мере роста c меняется.

Можно также утверждать, что точка T не должна лежать на любой из абсцисс, а линия TD — пересекать их, ибо иначе существовали бы либо СП в системе, где $\varepsilon_b \to 0$, либо несверхпроводящий металл без примесных центров.

В результате можно говорить о топологическом виде и основных физических областях ФД, соответствующей достаточно слабо допированным медным оксидам***. Разумеется, описание отдельных участков проведенных линий (которые отнюдь не должны быть прямыми), как и выяснение причин формирования ФД именно такого вида, могут потребовать разных подходов даже в рамках теории возмущений. В частности, в одном случае ($c_0 \ll c_{SF-SC}$) актуально рассеяние стабильных составных бозонов на сравнительно слабо рассеивающих центрах; в противоположном — притяжение и конденсация сильно затухающих носителей. Наиболее, видимо, сложная для расчетов область параметров, в которой $\varepsilon_b \sim \varepsilon_{\text{loc}}$ и оба фактора — притяжение и рассеяние на примесях — присутствуют одновременно (не говоря уже о спиновых флуктуациях, дополнительно вносящих в ВТСП динамический дальний беспорядок). Кроме того, без расчетов, а также ввиду отсутствия количественного критерия появления СП, нельзя сказать, расщепится ли линия $1c_{I-M}$ на две близкие; другими словами, совпадет ли точка металлизации с точкой открытия щели на уровне Ферми?

Из приведенной ФД**** естественно следует ответ на вопрос, почему ВТСП имеют ограниченную область $c_{I-SCM} \leq c \leq c_{SCM-NSCM}$, где $T_c(c) \neq 0$ (см. линию AB при $\varepsilon_{\text{loc}}/\varepsilon_b \sim 1$). При этом, если в области I отсутствие СП целиком обусловлено локализацией отдельных носителей, то в области $NSCM$ речь уже идет о парах: их время жизни столь мало, что оказывается меньше времени уста-

* Мы здесь не касаемся, вообще говоря, важного вопроса о стабилизации флуктуаций параметра порядка.

** Заметим, что с физической точки зрения более правдоподобной является именно диаграмма, показанная на рис. 1. Действительно, при другом направлении (отрицательной производной) линии TD следовало бы ожидать усиления сверхпроводимости при увеличении в системе беспорядка, что представляется, вообще говоря, нефизичным и маловероятным. Однако исключить такое поведение в принципе (вне зависимости от конкретных моделей), думается, все же невозможно.

** Мы не можем привести убедительных аргументов о виде ФД для систем с относительно большими c, когда примеси начинают кластеризацию либо имеют место процессы расслоения. С другой стороны, общий вид ФД должен сохраниться для области $1 - c \ll c$, хотя это, скорее, предположение.

**** Необходимо сказать, что сверхпроводимость, как хорошо известно, существует и в неупорядоченных (грязных) металлах. Поэтому линия, ограничивающая область I диэлектрической фазы, в общем случае должна пересекать вертикальную ось ниже значения функции $\text{th}\,(\varepsilon_b/\varepsilon_{\text{loc}}) = 1$, что соответствует некоторому критическому значению ее аргумента, при котором (в пределе $c \to 0$) имеет место переход сверхпроводящий металл—изолятор (в данной модели — полупроводник с прыжковым типом проводимости). Мы опустили эту деталь на рисунке лишь потому, что все же более нетривиальным и актуальным для состояний ВТСП представляется наличие именно линии TD и фазовых переходов, связанных с ее пересечением.

новления в их подсистеме макроскопической когерентности.

Предлагая, наконец, данную ФД для ВТСП, мы существенным образом опирались на такую их чрезвычайно важную особенность, как равенство между числом носителей и числом рассеивающих их центров, т.е. величинами, прямая связь между которыми обычно опускается из виду (последнее является естественным в теории обычных металлов и низкотемпературных СП, где эти величины, конечно, «развязаны» [13], хотя в ряде случаев такое допустимо и для ВТСП со специально введенными посторонними примесями [14]). Количественный анализ концентрационного поведения линий предложенной ФД и физических причин ее формирования будут проведены отдельно.

Один из нас (В. М. Л.) выражает признательность В. Г. Барьяхтару, Э. А. Пашицкому и С. М. Рябченко за интересное обсуждение предложенного выше нового подхода к ВТСП, критические замечания и поддержку, благодарит Э. В. Горбара, В. П. Гусынина, М. А. Иванова и Ю. В. Скрипника за неоднократное обсуждение роли примесных эффектов в ВТСП, а также J. Bessa Sousa и J. Lopes dos Santos за гостеприимство во время пребывания в Университете г. Порто, где было проведено настоящее исследование. Работа Ю. Г. П. поддержана Европейской программой PRAXIS (грант XXI /BCC/ 6428-95).

1. Э. А. Пашицкий, *ФНТ* **21**, 995 (1995); **21**, 1091 (1995).
2. В. М. Локтев, *ФНТ* **22**, 3 (1996).
3. В. А. Иванов, Р. О. Зайцев, *ФТТ* **29**, 311 (1987).
4. N. M. Plakida, V. Yu. Yushanhai, and I. V. Stasyuk, *Physica* **C160**, 80 (1989).
5. R. S. Markiewisz, *Int. J. Mod. Phys.* **B5**, 2037 (1991).
6. D. M. Newns, P. Patinaik, and C. C. Tsui, *Phys. Rev.* **B43**, 3075 (1991).
7. E. Dagotto, A. Nazarenko, and A. Moreo, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 310 (1995).
8. G. Rietveld, M. Glastra, and D. van der Marel, *Physica* **C241**, 257 (1995).
9. М. А. Иванов, В. М. Локтев, Ю. Г. Погорелов, Ю. В. Скрипник, *ФНТ* **17**, 716 (1991).
10. M. A. Ivanov, V. M. Loktev, and Yu. G. Pogorelov, *Phys. Rep.* **153**, 209 (1987).
11. M. Randeria, J. Duan, and L. Shieh, *Phys. Rev. Lett.* **62**, 981 (1989); *Phys. Rev.* **B41**, 327 (1990).
12. Э. В. Горбар, В. П. Гусынин, В. М. Локтев, *СФХТ* **6**, 483 (1993); *ФНТ* **19**, 1171 (1993).
13. А. А. Абрикосов, Л. П. Горьков, *ЖЭТФ* **39**, 1781 (1961).
14. Yu. G. Pogorelov, *Solid State Commun.* **89**, 127 (1994); **95**, 245 (1995).

On the phase states appeared in layered copper oxides under doping

V. M. Loktev and Yu. G. Pogorelov

The qualitative form of the phase diagram of high-T_c is proposed that consists of non-conducting, superconducting and conducting (but non-superconducting) phases appearing while doping the initial cuprate compounds with free carriers.