УДК: 29.19.37; 47.03.08

Неоднородные состояния и фазовые переходы в сверхпроводящих купратах

Л.А. Боярский, А.Г. Блинов

В рамках предложенной ранее двухжидкостной модели псевдощелевого состояния в купратах сформулирована гипотеза о решающем влиянии неоднородностей и отклонений от стехиометричности на вид фазовой диаграммы и характере фазовых переходов. Предложен механизм возникновения магнитных состояний (волн спиновой плотности) как выше, так и ниже температуры сверхпроводящего перехода.

Ключевые слова: высокотемпературные сверхпроводники, псевдощелевое состояние, неоднородности систем, фазовые диаграммы.

1. Введение

Проблема псевдощелевого состояния в сильно коррелированных системах, прежде всего, в сверхпроводящих купратах, на протяжении многих лет будоражит умы исследователей. До сих пор публикации, относящиеся к этой проблеме, появляются почти ежедневно. При изучении феномена псевдощели сразу же возникло несколько ключевых вопросов. Первый из них относится к природе этих состояний. Исторически обсуждались две основные идеи – возникновение нескоррелированных куперовских пар выше точки сверхпроводящего перехода, или же образование специфических «магнитных» состояний, связанных с антиферромагнетизмом исходного, диэлектрического стехиометрического соединения. Этот первый вопрос, на наш взгляд, достаточно убедительно, с опорой на многочисленные эксперименты, решён в пользу упомянутого магнитного происхождения псевдощели в спектре. К тому же подобные состояния были обнаружены в системах, не имеющих сверхпроводящей фазы вовсе. Мы ранее упоминали уже о подобной фазе в разбавленных сплавах Cr-V [1].

Второй и третий вопросы связаны с видом фазовой диаграммы температура (T) – уровень допирования (x) купратных ВТСП. На рис. 1 представлены различные варианты фазовой диаграммы.

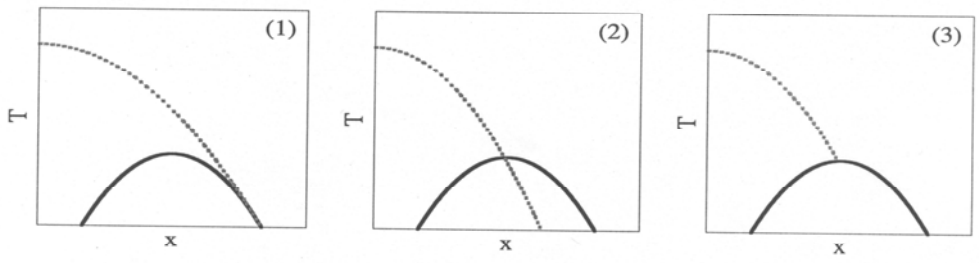

Рис. 1. Различные виды фазовой диаграммы купрата. Сплошные линии – сверхпроводящий «колокол», пунктирные – граница псевдощелевой фазы T*

При анализе возникают естественные вопросы. Действительно ли кривая T*(x) разграничивает две различные фазы, или же мы имеем дело с кроссовером? И, наконец, упомянутая кривая заканчивается при подходе к сверхпроводящей области, или же псеводощелевая фаза сосуществует со сверхпроводящей? Положительный ответ на последний вопрос напрямую подводит нас к возможности использования двухжидкостной модели (в той или иной ее интерпретации) для описания процессов, происходящих в купратах и родственных электронных системах.

2. Состояние проблемы. Аргументы и факты

Как уже было сказано, интерес к указанным проблемам не ослабевает, появляется множество публикаций, содержащих результаты как теоретических, так и экспериментальных исследований, различные виды фазовых диаграмм. На наш взгляд, к опубликованным работам следует относиться с осторожностью. Для этого есть важная причина – следует учитывать то важное, если не решающее, обстоятельство, что в достаточно широком интервале значений кислородного индекса купраты представляют собой вещества нестехиометрического состава.

В качестве примера влияния неоднородностей состава на поведение вещества можно привести результаты изучения двуокиси свинца [2]. Расчёты показывают, что в образце строго формульного состава (буде такой образец существовал в природе) величина диэлектрической щели мала. В реальном же веществе обнаруживается смесь примерно пятнадцати окислов с индексами по кислороду от 1.98 до 2.02. При наличии такого неоднородного распределения состава по образцу существует вероятность образования фриделевских виртуальных уровней, что приводит к появлению проводимости металлического типа, вообще говоря, противопоказанной стехиометрическим окислам тяжёлых металлов.

Что же касается проблемы ВТСП, то сравнительно недавно был исследован вопрос о влиянии неоднородностей на форму кривой $T_c(x)$ (см., например, [3]). В частности, было показано, что существует некоторая оптимальная концентрация неоднородностей, соответствующая максимуму на температурной зависимости температуры сверхпроводящего перехода. Имеется также подробное экспериментальное исследование распределения неоднородностей в кристаллах YBCO [4]. Другие аспекты проблемы неоднородностей мы рассмотрим немного позже.

Обратимся к некоторым известным результатам, поддерживающим с известной степенью достоверности вывод о существовании в купратах двух типов носителей заряда, каждый из которых вносит отдельный вклад в свойства системы.

В последнее время к решению описываемых проблем, наряду с уже ставшими обычными методами изучения (ARPES, STM, нейтронография), были привлечены иные экспериментальные возможности. В частности, речь идет о ЯМР [5], исследовании осцилляций Шубникова – Де Гааза и Де Гааза – Ван Альфена [6], Холл-эффекте [7], эффекте Керра [8].

К примеру, анализ измерений времени магнитной ядерной релаксации спинов меди [5] привёл к выводу, что существует два вклада: один, зависящий только от уровня допирования, и второй – только от температуры:

$$1/{}^{63}T(T,x)=1/{}^{63}T(x)+1/{}^{63}T(T) \qquad (1)$$

Первый связан, по мнению авторов, со сверхпроводимостью, а второй – с псевдощелью [9]. Строго говоря, такой подход не описывает двухжидкостное поведение системы внутри «сверхпроводящего колокола», поскольку как магнитная, так и сверхпроводящая компоненты зависят от двух переменных: температуры и кислородного индекса. Однако сам факт на-

личия подобного разделения механизмов релаксации, на наш взгляд, в достаточной мере многозначителен.

Исследование эффекта Керра [8] привело к двум важным выводам. Прежде всего, было показано, что имеет место сосуществование магнитной и сверхпроводящей фаз при низких температурах (см. рис. 2). Второй результат – доказано, что разрушение псевдощелевой фазы происходит путём фазового перехода, что согласуется с проведёнными ранее измерениями удельной теплоёмкости купратов в недодопированной области [10]. Главное же заключается в том, что под сверхпроводящим «колоколом» имеются два типа квазичастиц.

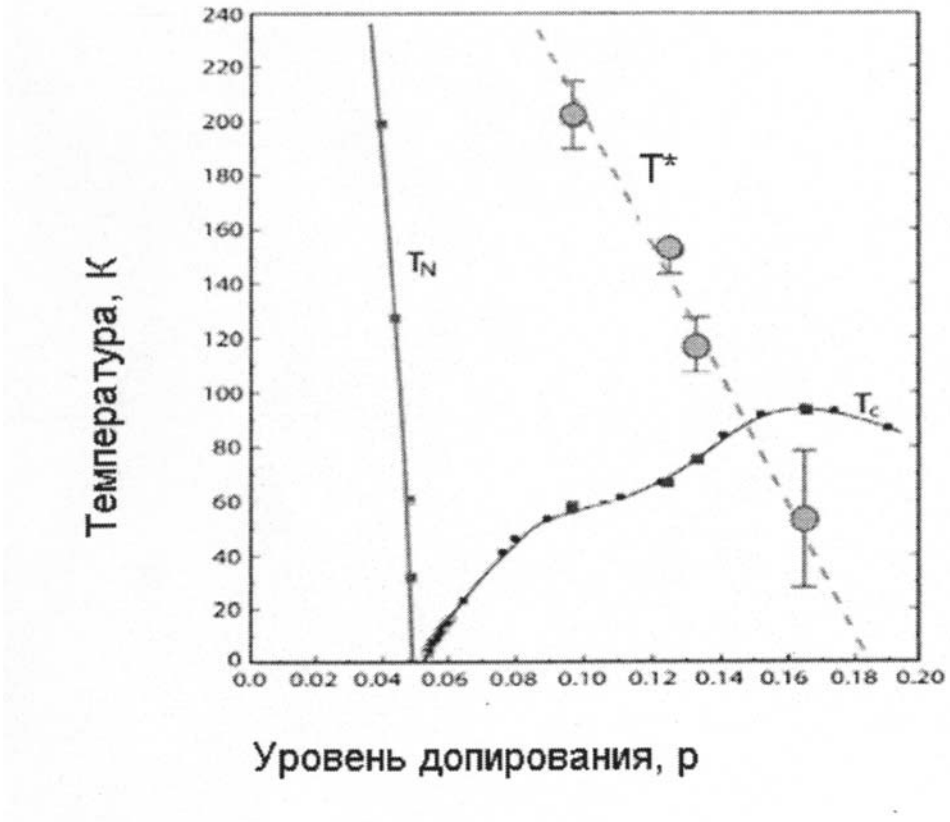

Рис. 2. Граница псевдощелевой фазы(T^*) по измерениям эффекта Керра [8]

Для согласованного объяснения имеющихся фактов была недавно предложена модель «алгебраической зарядовой жидкости» [11]. Авторы вводят два типа квазичастиц – нейтральные частицы со спином ½ (спиноны) и бесспиновые частицы с зарядом e > 0 (холоны). Эти квазичастицы возникают вблизи критической точки, где происходит спонтанное исчезновение ограничения на связь спина с зарядом. Модель, как видим, носит в значительной мере экзотический характер, хотя с её помощью оказалось возможным на качественном уровне объяснить ряд экспериментальных фактов.

Представляется, однако, более конструктивным обратиться к уже привычным квазичастицам – электронам и дыркам. Ясно, что поскольку речь идёт о свойствах систем с электропроводностью, следует рассмотреть особенности поверхности Ферми купратов. Основные результаты здесь были получены в опытах по изучению фотоэмиссии с угловым разрешением (ARPES). Во всех работах рассматривается горизонтальное сечение поверхности Ферми в базисной плоскости кристалла.

Первые же опыты показали, что картинка сильно зависит от уровня допирования. Если для передопированных образцов ВТСП характеризуются полной цилиндрической поверхностью Ферми, то при уровне допирования ниже оптимального на поверхности дырочных состояний имеются лишь маленькие «карманы» или «фермиевские дуги» (см. рис. 3).

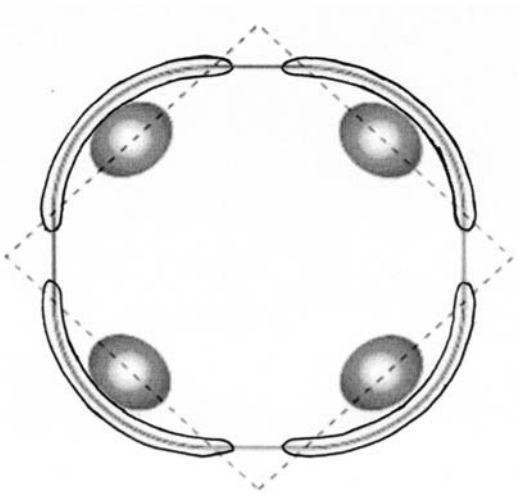

Рис. 3. Поверхность Ферми в передопированных (сплошная линия) и недодопированных (четыре «пятна») купратах (согласно работе [3]. Отдельно показаны фермиевские дуги. Пунктирная линия соединяет точки $(k_x, k_y) = = (\pm \pi, 0)$ и $(0, \pm \pi)$ в двумерной зоне Бриллюена

Более тщательные исследования привели к обнаружению, наряду с дырочными карманами, подобных же островков электронных состояний (рис. 4).

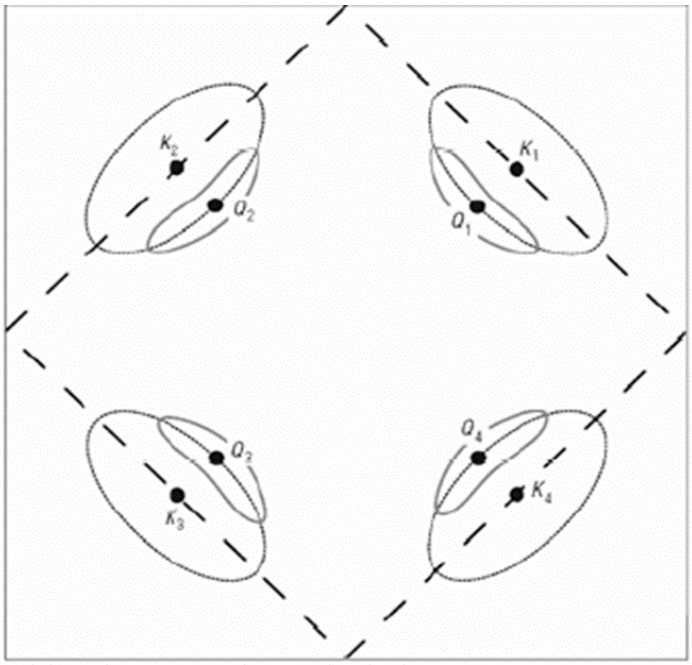

Рис. 4. Электронные карманы($Q_1 – Q_4$) на поверхности Ферми [13]

Столь сильный нестинг электронного компонента может быть (или на самом деле это так) связан с образованием волн зарядовой/спиновой плотности. Суммарная плотность состояний электронного компонента оказывается существенно меньше дырочного, поэтому-то в ранних работах эти компоненты и не регистрировались. В то же время наличие в недодопированных образцах двух типов носителей позволяет объяснить многие особенности физических свойств купратов, равно как и других сверхпроводников подобного класса. Анализ такого двухжидкостного поведения зарядовой системы купратов можно найти в работе [12].

Обратимся теперь к измерениям константы Холла и обнаружению осцилляторных эффектов как выше, так и ниже температуры сверхпроводящего перехода. Те и другие измере-

ния необходимо было проводить в сильных магнитных полях, достаточных для подавления сверхпроводящих корреляций.

Коэффициент Холла R_H был измерен [7] на серии качественных недвойникованных монокристаллов ряда YBCO с различным уровнем допирования от 0.10 до 0.14. Было показано, что во всех случаях имеет место изменение знака R_H при понижении температуры. Коэффициент положителен при более высоких температурах и отрицателен при низких. Авторы считают, что их результаты подтверждают существование электронного происхождения карманов на поверхности Ферми.

Не меньший интерес с точки зрения обоснования гипотезы об электронной составляющей в спектре купратов, представляют опыты по доказательству существования осцилляторных эффектов как выше, так и ниже температур сверхпроводящего перехода. Этой проблеме в последние месяцы были посвящены публикации, выполненные разными группами авторов. Все они увенчались успехом. Речь идёт и об эффекте Шубникова – Де Гааза, и о магнитных осцилляциях Де Гааза – Ван Альфена. Следует заметить, что соответствующая картина не совпадает с «классической», хотя явное сходство имеется. Очевидно, что особенности поверхности Ферми в купратах не могли не наложить свой отпечаток на результаты измерений. Подробную интерпретацию осцилляторных эффектов в купратах можно найти, в частности, в статье [14].

3. Некоторые итоги. Модель

Результаты упомянутых исследований подтверждают выводы о магнитном характере псевдощелевого состояния в недодопированных купратах. Показано, в частности, что псевдощелевая фаза сосуществует с фазой сверхпроводящей. Это означает, что и в рамках сверхпроводящей фазы в купратах имеются антиферромагнитные кластеры, обнаруженные в нормальной фазе еще в 80-х годах методом нейтронографии. В те же годы при участии авторов данного сообщения было показано, что в нормальной фазе недодопированных купратов магнетосопротивление содержит линейный по магнитному полю компонент, характерный для антиферромагнитного металла, магнитное упорядочение которого связано с образованием волн спиновой плотности (эти результаты описаны в [1]).

Каким образом происходят процессы при увеличении уровня допирования? При температуре, заведомо более высокой, чем T_c, разрушение антиферромагнитного диэлектрического состояния идентифицируется как фазовый переход диэлектрик – металл. Это сопровождается, по крайней мере, частичной делокализацией не только s-носителей, но и путём образования фриделевских виртуальных состояний 3d электронов. Вследствие имеющего место в металлической фазе рудерманн-киттелевского взаимодействия это явление приводит к образованию кластеров волн спиновой плотности. При этом видоизменяется поверхность Ферми (возникают так называемые «фермиевские дуги»), то есть возникает псевдощелевое состояние. Как показали опубликованные в последнее время экспериментальные работы, это состояние сохраняется и при более низких температурах, сосуществуя со сверхпроводимостью.

В литературе можно найти различные изображения фазовых диаграмм купратов. Варианты, кроме ряда объективных данных, отражают точки зрения авторов. Примеры можно увидеть на рис. 1. В рамках рассматриваемой модели на фазовой диаграмме имеется трикритическая точка и точка квантового фазового перехода при нуле температур. Существует ли вероятность экспериментального обнаружения и исследования поведения вещества вблизи этих точек? Ряд соображений приводит к мнению о сомнительности достижения этой цели.

На наш взгляд (что, вообще говоря, доказано многочисленными экспериментами), купратные ВТСП представляют собой с химической точки зрения нестехиометрические и неоднородные соединения. Это означает, что в объёме образца всегда имеется некое случайное

распределение концентраций. Именно это обстоятельство, в конечном счёте, и приводит к возникновению фриделевских виртуальных уровней в зоне проводимости и образованию кластеров волн спиновой плотности, то есть псевдощелевой фазы. Что же касается исследования фазовопереходных явлений, то неоднородности, равно как и примеси, приводят к характерной «размазке» изучаемых кривых, что сильно искажает результаты измерений.

Здесь следует заметить, что «размазка» соответствующих кривых при экспериментальных исследованиях неоднородных систем оказывается различной в зависимости от конкретного свойства. Ещё при изучении антиферромагнитного превращения в редкоземельных металлах [15] было показано, что наибольшее влияние примеси оказывают на результаты измерений теплоёмкости, а наименьшее – при измерениях магнитной восприимчивости. Мы уже описывали ранее трудности, с которыми столкнулись исследователи в опытах по теплоёмкости [10]. Небезынтересно отметить, что в недавно опубликованной работе [16] приведены результаты измерений магнитной восприимчивости поликристаллических образцов YBCO при значениях кислородного индекса от x = 6.19 до x = 7.00. Авторы надёжно зафиксировали магнитное превращение во всех недодопированных образцах. Анналогичные результаты были получены другими авторами [17]. Эти данные хорошо коррелируют с измерениями эффекта Керра [8], а также с измерениями термоЭДС как в недодопированных образцах, так и вблизи точки квантового фазового перехода при низких температурах [18].

Широко распространена точка зрения, что антиферромагнитная фаза купрата при низком уровне допирования представляет собой моттовский диэлектрик. Более того, существуют работы, в которых сверхпроводимость ВТСП в значительной мере связана с этим обстоятельством. Недавно, однако, был опубликован [19] анализ экспериментальных данных по оптической проводимости, который привёл авторов к выводу, что электронные корреляции в ВТСП недостаточно сильны для организации моттовского состояния. Это означает, что в слабо допированном состоянии вещество представляет собой обычный диэлектрик, что и нужно учитывать при построении теории ВТСП и, в частности, псевдощели.

Принципиальны ли эти соображения с точки зрения генетики псевдощелевого состояния? Если антиферромагнитная фаза представляет собой моттовский диэлектрик, то переход диэлектрик – металл приводит к «раскрепощению» носителей заряда, то есть делокализации электронов. Если же антиферромагнитная фаза – обычный диэлектрик, то переход, спровоцированный допированием, также сопровождается делокализацией носителей. В любом случае при этом возникают два фермиевских «кармана» – электронный и дырочный. Именно последний (распространённое название этих дырочных карманов – «фермиевские дуги») несёт ответственность за процедуру перехода системы в сверхпроводящее состояние. В то же время поведение электронной подсистемы, на наш взгляд, приводит к возникновению виртуальных фриделевских состояний, включающих d-плотность, рудерман-киттелевское взаимодействие между которыми, в свою очередь, приводит к генерированию пакетов волн спиновой плотности. Разрывный же характер поверхности Ферми определяет псевдощелевой характер энергетического спектра.

В высокодопированных образцах при разрушении сверхпроводящего состояния фазовый переход испытывают все носители заряда вблизи поверхности Ферми, а в недодопированных образцах в этом процессе участвует только часть носителей (фермиевские дуги). Очевидно, что особенности фазовых переходов слева и справа от трикритической точки должны быть различными. К сожалению, принципиальная неоднородность состояния образцов делает возможность экспериментальной проверки этой гипотезы почти невероятной.

Обобщая все изложенные факты, на наш взгляд, логично высказать предположение о применимости модифицированной двухжидкостной модели для описания поведения электронных систем в таких, на первый взгляд, различных веществах, как сверхпроводящие купраты и антиферромагнитные металлы.

Последнее замечание. Ныне в литературе интенсивно обсуждается ситуация, связанная с открытием сверхпроводимости в четырёхатомных соединениях на основе арсенида железа. Температура сверхпроводящего перехода здесь (пока?) не превышает 52 К, однако большин-

ство явлений, наблюдаемых в купратных ВТСП, имеют место и здесь. Это относится и к наличию в недодопированных образцах псевдощели.

Работа поддержана Интеграционным проектом СО РАН № 81.

Литература

1. Боярский Л.А. Псевдощелевые эффекты в сильно коррелированных электронных системах // Физика низких температур. 2006. Т. 32. № 8/9. С. 1078-1084.
2. Боярский Л.А., Габуда С.П., Козлова С.Г. Флуктуации и неоднородности в сильно коррелированных электронных системах // Физика низких температур. 2005. Т. 31. № 3/4. С. 405-411.
3. Tsai Wei-Feng, Yao Hong, Läuchli A. et al. The optimal inhomogeneity for superconductivity: finite size studies // Cond-mat arXive. 0803.0933. 8 p.
4. Johnson C.L., Bording J.K., Zhu Yimei. Structural inhomoneity and twinning in $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ superconductors: High resolution transmission electron microscopy measurements // Phys.Rev.B. 2008. V. 78. 014517. 7p.
5. Gor'kovL.P., Teitel'baum G.B. Pseudogap behavior of nuclear spin relaxation in high T_c superconductors in terms of phase separation // JETP Letters. 2004. V.80. P.221-224.
6. Jandet C., Vignolles D., Audouard A. et al. De Haas-van Alphen oscillations in the underdoped high-temperature superconductor $YBa_2Cu_3O_{6.5}$ // Cond-mat.Arxive. 0711.3559. 5p.
7. Daou R., LeBoeuf D., Doiron-Leyraud N. et al. Linear T-resistivity and change on Fermi surface at the pseudogap critical point of a high-T_c superconductor // Cond-mat.arXive. 0806.2881. 15 p.
8. Jing Xia, Schemm E., Deutscher G. et. al. Polar Kerr-effect measurements of the high-temperature $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ superconductor: evidence for broken symmetry near the pseudogap temperature // Phys. Rev. Lett. 2008. V. 100. # 127002. 4p.
9. Gor'kov L.P., Teitel'baum G.B. The two-component physics in cuprates in the real space and in the momentum representation. Cond-mat arXive, 0801.1728.8p.
10. Амитин Е.Б., Блинов А.Г., Жданов К.Р. и др. Аномалии электронной теплоёмкости тулиевых купратов в области псевдощелевой фазы // Физика низких температур, 2002. Т. 28, № 8/9. С. 926-933.
11. Kaul R.K., Kim Y.B, Sachdev S. etal. Algebraic charge liquids // Nature Phys. 2008. V. 4. # 1. P. 28-31.
12. Morinari T. Pseudogap and short-range antiferromagnetic correlation controlled Fermi surface in underdoped cuprates: From Fermi arc to electron pocket // Cond-mat arXive. 0805.1977.9p.
13. Le Boeuf D., Doiron-Leyraud N., Levallois J. et al. Electron pockets in the Fermi surface of hole-doped high-T_c superconductors // Nature. 2007. V. 450, # 7169. p. 533-536.
14. Drew Y.D. Comments on the observation of quantum oscillations in cuprates // Cond-mat arXive. 0708.3117. 6p.
15. Боярский Л.А. Особенности магнитного упорядочения в тяжёлых редкоземельных металлах // Физика низких температур, 1996. Т. 22, № 8. С. 912-919.
16. Leridon B., Monod P., Colson D. Thermodynamic signature of a phase transition to the pseudogap phase of $YBa_2Cu_3O_x$ high-T_c superconductor // Cond-mat ArXive. 0806.2128.
17. Lubashevsky Yu., Keren A. Experimental investigation of the origin of the crossover temperature in cuprate superconductors via dc magnetic susceptibility // Phys.Rev.B, 2008. V. 78. 020505. 4p.
18. Daou R., Cyr-Choinière O., Laliberté F.et al. Thermopower across the pseudogap critical point of $La_{1.6-x}Nd_{0.4}Sr_xCuO_4$: evidence for a quantum critical point in a hole-dependent high-T_c superconductor // Cond-mat. arXive. 0810.4280 v2 (2008). 4p.

19. Comonac A, de Medici L., Capone M. et al. Optical conductivity and the correlation strength of high-temperature copper-oxide superconductors // Nature Phys. 2008. V. 4, # 4. P. 287-290.

Статья поступила в редакцию 08.06.2009

Боярский Леонид Александрович
ведущий научный сотрудник Института неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН; профессор кафедры физики низких температур Новосибирского госуниверситета
тел.: 8 (383) 3309525, mail: boy@che.hsk.su

Блинов Александр Геннадьевич
научный сотрудник Института неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН; ассистент кафедры физики низких температур Новосибирского госуниверситета
тел.: 8 (383) 3309525, mail: boy@che.hsk.su

Inhomogeneous states and phase transitions in superconductive cuprates
L. Boyarsky, A. Blinov

Within the framework of offered before two-fluid model of a pseudogap state in cuprates the hypothesis about a crucial role of inhomogeneities and deviations from stoichiometricity of systems in this state is formulated. The mechanism of occurrence of magnetic states such as spin density waves both above and below of the temperatures of superconductivity transition is offered.

Keywords: high-temperature superconductors, pseudogap state, inhomogeneities of systems, phase diagrams