

Температурная зависимость концентрации дырок в модели p -металла с U -минус-центрами

© И.А. Барыгин, К.Д. Цэндин

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

E-mail: Tsendin@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 7 апреля 2008 г.)

В модели p -металла с U -минус-центрами исследована температурная зависимость концентрации дырок. Рассмотрены варианты модели с упрощенным представлением разрешенных зон и с квадратичным законом дисперсии в валентной зоне. Найдено, что зависимость концентрации дырок от температуры может иметь различный вид, определены области параметров модели, соответствующие различным видам. Полученные результаты применены для обсуждения связи нормальных и сверхпроводящих свойств высокотемпературных сверхпроводников.

PACS: 74.72.-h, 74.20.Mn

1. Введение

Одна из главных проблем физики высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП) заключается в согласованном и непротиворечивом объяснении как сверхпроводящих свойств, так и свойств в нормальном состоянии. В работах [1,2] была сформулирована модель, в которой сверхпроводящие свойства ВТСП объяснялись наличием U -минус-центров, а также рассматривалось влияние этих центров на нормальные свойства, которые в основном определялись концентрацией дырок в валентной зоне. В связи с этим оказалось необходимым рассмотреть статистическое взаимодействие U -минус-центров и дырок. Поэтому настоящая работа посвящена одному из аспектов этого взаимодействия — влиянию наличия U -минус-центров на температурную зависимость концентрации дырок в валентной зоне.

При обсуждении результатов будет показано, что параметры модели, которые определяются из нормальных свойств ВТСП, могут быть согласованы с величинами, обуславливающими их сверхпроводящие свойства.

2. Модель

Зонная диаграмма модели, предложенной в [2], изображена на рис. 1, *a*. Известно, что ВТСП, близкие к оптимально легированным составам, в нормальном состоянии являются дырочными металлами (p -металлами). Поэтому на рис. 1, *a* уровень Ферми изображен недалеко от верха валентной зоны.

Наряду с диаграммой на рис. 1, *a* рассмотрим ее упрощенный вариант, представленный на рис. 1, *b*. В упрощенном варианте зона проводимости заменена одним уровнем, располагающимся на ее дне, с эффективной концентрацией состояний N_c . Вместо валентной зоны введены два близких уровня с концентрациями состояний N_1 и N_2 , расположенных на расстоянии ε_{d1} и ε_{d2} соответственно от зоны проводимости (значение ε_{d1}

соответствует ширине запрещенной зоны E_g). Пустые состояния на этих уровнях отвечают дыркам в валентной зоне.

Уровни, располагающиеся на ε_1 и ε_2 ниже зоны проводимости, соответствуют U -минус-центрам. На каждом U -минус-центре может располагаться 0, 1 или 2 электрона. Состояние с двумя электронами считается

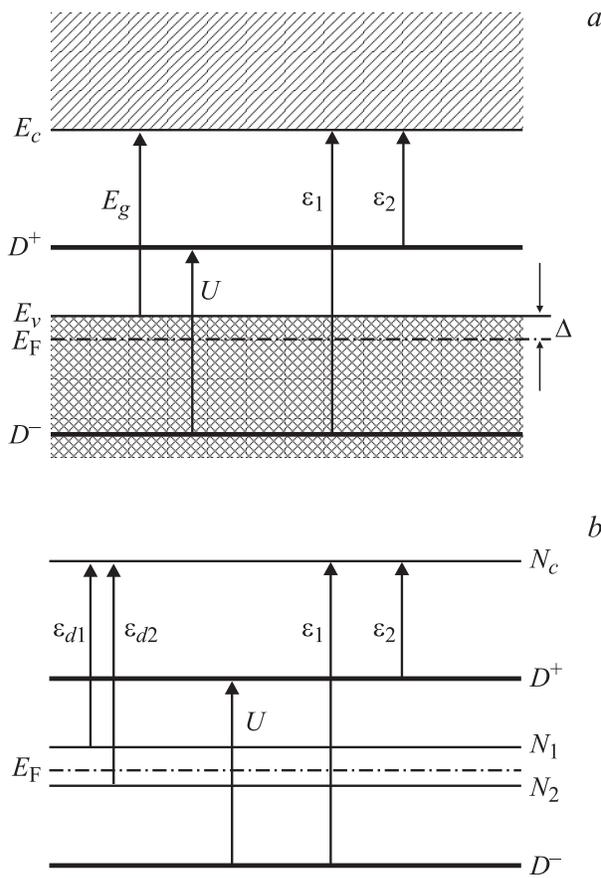


Рис. 1. Зонная диаграмма модели [1,2] (*a*) и упрощенный вариант зонной диаграммы (*b*). Обозначения см. в тексте.

отрицательно заряженным (D^-), с одним — нейтральным (D^0), без электронов — положительно заряженным (D^+). Энергия первой ионизации (перехода из состояния D^- в состояние D^0) ε_1 больше энергии второй ионизации (перехода из состояния D^0 в состояние D^+) ε_2 . Это означает, что эффективная корреляционная энергия $\varepsilon_2 - \varepsilon_1 = -U < 0$; таким образом, энергетически выгоден переход пары U -минус-центров из состояния (D^0, D^0) в состояние (D^+, D^-). Вследствие пиннинга U -минус-центрами уровень Ферми для рассматриваемой системы равен $\varepsilon_F = (\varepsilon_1 + \varepsilon_2)/2$. Имея в виду зонную диаграмму на рис. 1, *a*, будем рассматривать ситуацию, когда уровень Ферми расположен между уровнями ε_{d1} и ε_{d2} .

3. Упрощенное рассмотрение зон

Рассмотрим сначала упрощенную модель. Введем следующие обозначения: N_1^0 и N_1^+ — концентрации занятых и свободных состояний на уровне ε_{d1} ; N_2^0 и N_2^+ — то же для уровня ε_{d2} ; D^+, D^0 и D^- — концентрации U -минус-центров с 0, 1 и 2 электронами соответственно; D — их общая концентрация; n — концентрация электронов в зоне проводимости. Тогда справедливы следующие соотношения:

$$N_1 = N_1^0 + N_1^+, \quad (1)$$

$$N_2 = N_2^0 + N_2^+, \quad (2)$$

$$D = D^+ + D^0 + D^-. \quad (3)$$

Уравнение нейтральности имеет вид

$$N_1^+ + N_2^+ + D^+ = D^- + n. \quad (4)$$

Для пояснения уравнения (4) рассмотрим ситуацию при температуре $T = 0$. Будем считать, что в отсутствие U -минус-центров валентная зона целиком заполнена, т.е. материал фактически является собственным полупроводником. Наличие U -минус-центров приводит к пиннингу уровня Ферми. В соответствии с этим все электроны, находящиеся в валентной зоне выше уровня Ферми, переходят на U -минус-центры; на уровне N_1 электронов нет, и при $T = 0$ уравнение нейтральности имеет вид $N_1 + D^+ = D^-$. Таким образом, разница между концентрациями D^+ и D^- целиком обусловлена электронами, перешедшими с уровня N_1 . При ненулевой температуре появляются электроны на уровне N_1 , дырки на уровне N_2 и электроны в зоне проводимости, и справедливо уравнение (4).

Уравнения действующих масс для переходов электронов с уровней ε_{d1} , ε_{d2} , ε_1 и ε_2 в зону проводимости имеют вид

$$\frac{nN_1^+}{N_1^0} = N_c e^{-\frac{\varepsilon_{d1}}{k_B T}}, \quad (5)$$

$$\frac{nN_2^+}{N_2^0} = N_c e^{-\frac{\varepsilon_{d2}}{k_B T}}, \quad (6)$$

$$\frac{nD^0}{D^-} = N_c e^{-\frac{\varepsilon_1}{k_B T}}, \quad (7)$$

$$\frac{nD^+}{D^0} = N_c e^{-\frac{\varepsilon_2}{k_B T}}. \quad (8)$$

Эта система уравнений позволяет найти по заданным значениям $N_1, N_2, D, \varepsilon_{d1}, \varepsilon_{d2}, \varepsilon_1, \varepsilon_2$ и температуры T концентрации электронов на всех уровнях. Удобно исключить из уравнений (5)–(8) концентрации D^0 и n , сведя их к виду

$$\frac{N_1^+ N_2^0}{N_1^0 N_2^+} = e^{\frac{\varepsilon_{d2} - \varepsilon_{d1}}{k_B T}}, \quad (9)$$

$$\frac{N_1^+}{N_1^0} \sqrt{\frac{D^-}{D^+}} = e^{\frac{\varepsilon_F - \varepsilon_{d1}}{k_B T}}. \quad (10)$$

Концентрация дырок определяется как $p = N_1^+ + N_2^+$. Будем считать, что U и E_g много больше, чем $\varepsilon_{d1} - \varepsilon_{d2}$ и kT . Поэтому в дальнейшем будем пренебрегать концентрацией U -минус-центров в нейтральном состоянии D^0 и концентрацией электронов в зоне проводимости n . Эти предположения обоснованы тем, что в ВТСП (например, $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$) величины U и E_g равны нескольким eV [3], а уровень Ферми расположен вблизи верха валентной зоны на расстояниях порядка десятков meV [2]. В таком приближении упрощаются уравнения (3) и (4), которые вместе с уравнениями (9), (10) образуют полную систему для нахождения концентраций.

4. Результаты для упрощенной модели

Предварительные результаты исследования модели, приведенной на рис. 1, *b*, были кратко изложены в работе [4]. В зависимости от параметров модели температурная зависимость концентрации дырок $p(T)$ имеет различный вид. Возможны следующие варианты изменения концентрации с увеличением температуры: 1) монотонно возрастающая; 2) с одним максимумом; 3) монотонно убывающая; 4) с одним минимумом; 5) с одним максимумом и одним минимумом. На рис. 2 приведены примеры зависимостей каждого типа.

Какой именно вид будет иметь зависимость $p(T)$, определяется параметрами $N_1/(N_1 + N_2)$, $D/(N_1 + N_2)$ и $\xi = (\varepsilon_F - \varepsilon_{d1})/(\varepsilon_{d2} - \varepsilon_{d1})$. Первый из них задает отношение между концентрациями состояний на уровнях N_1 и N_2 , второй — относительную концентрацию U -минус-центров, а третий характеризует положение уровня Ферми ε_F относительно уровней ε_{d1} и ε_{d2} . Когда уровень Ферми пробегает значения от ε_{d1} до ε_{d2} , ξ изменяется от нуля до единицы. На рис. 3 изображены области параметров, при которых зависимость имеет тот или иной вид, причем номер области соответствует номеру кривой на рис. 2.

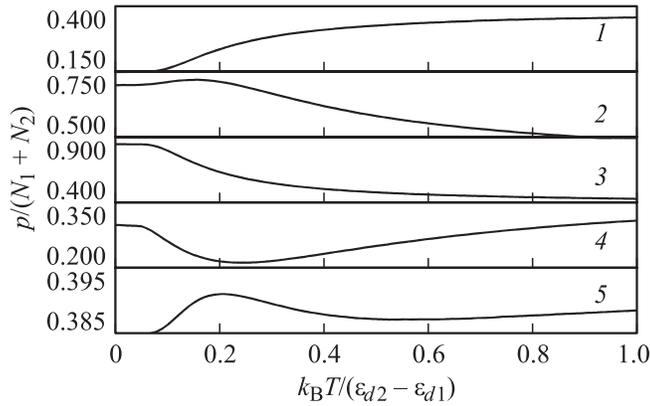


Рис. 2. Зависимость концентрации дырок p от температуры T для модели, приведенной на рис. 1, *b*. $N_1/(N_1 + N_2)$ и ξ соответственно равны: 1 — 0.15 и 0.65, 2 — 0.7 и 0.8, 3 — 0.85 и 0.35, 4 — 0.3 и 0.2, 5 — 0.385 и 0.55. Для всех кривых $D/(N_1 + N_2) = 1$.

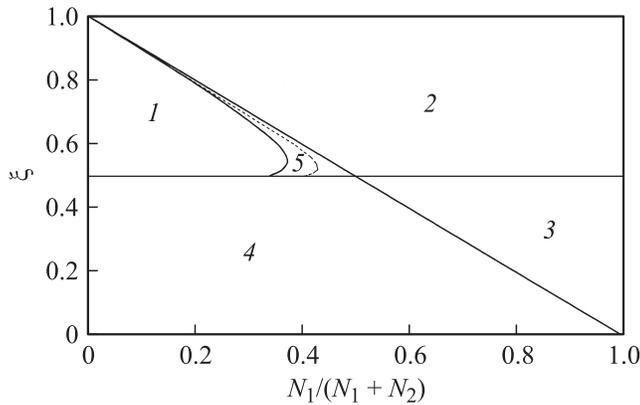


Рис. 3. Области параметров, соответствующих различным зависимостям $p(T)$, для модели, приведенной на рис. 1, *b*. Сплошная граница между областями 1 и 5 соответствует значению $D/(N_1 + N_2) = 1$, штриховая — значению $D/(N_1 + N_2) = 2$. Номера областей соответствуют номерам кривых на рис. 2.

Поясним положение границ между отдельными областями на рис. 3. Поведение концентрации дырок в низкотемпературном пределе определяется положением уровня Ферми относительно уровней N_1 и N_2 . Концентрация электронов на уровне N_1 зависит от температуры экспоненциально с энергией активации $\varepsilon_F - \varepsilon_{d1}$, а концентрация дырок на уровне N_2 — также экспоненциально, но с энергией активации $\varepsilon_{d2} - \varepsilon_F$. Если первая энергия активации меньше второй, то количество электронов на уровне N_1 будет больше количества дырок на уровне N_2 , и общее количество дырок уменьшится при возрастании температуры. В противном случае общее количество дырок будет возрастать. Таким образом, области 1, 2 и 5 на фазовой диаграмме (соответствующие росту концентрации дырок при низких температурах) отделены от областей 3 и 4 прямой $\xi = 1/2$.

Поведение концентрации дырок в высокотемпературном пределе ($\varepsilon_{d2} - \varepsilon_{d1} \ll kT \ll U, E_g$) определяется со-

отношением величин $(\varepsilon_{d2} - \varepsilon_{d1})N_2$ и $(\varepsilon_F - \varepsilon_{d1})(N_1 + N_2)$: если первая из них больше второй, то концентрация дырок возрастает с температурой, в противном случае — убывает. Соответственно на фазовой диаграмме области 2 и 3 отделены от областей 1, 4 и 5 прямой $\xi + N_1/(N_1 + N_2) = 1$.

Граница между областями 1 и 5 является единственной, зависящей не только от расположения уровня Ферми и соотношения между N_1 и N_2 , но и от концентрации U -минус-центров. С ростом числа U -минус-центров область 5, в которой температурная зависимость концентрации дырок обладает двумя экстремумами, сужается.

5. Валентная зона. Квадратичный изотропный закон дисперсии

Теперь рассмотрим зонную диаграмму, изображенную на рис. 1, *a*. Будем отсчитывать энергию от верха валентной зоны, т.е. положим $E_v = 0$. Пусть уровень Ферми находится на величину Δ ниже верха валентной зоны: $E_F = -\Delta < 0$. Как и выше, ε_2 — энергия второй ионизации, а U — модуль эффективной корреляционной энергии U -минус-центров, E_g — ширина запрещенной зоны, D — концентрация U -минус-центров.

Статистическая сумма системы равна [2]

$$Z = \left(1 + 2e^{\frac{-(E_g - \varepsilon_2) + \mu}{k_B T}} + e^{\frac{-2(E_g - \varepsilon_2) + U + 2\mu}{k_B T}} \right)^{VD} \cdot \prod_k \left(1 + e^{\frac{\varepsilon(k) - \mu}{k_B T}} \right). \quad (11)$$

Здесь μ — химический потенциал, V — объем образца. Первый множитель соответствует U -минус-центрам, остальные — электронам в валентной зоне с волновым вектором k (мы ограничимся случаем $k_B T \ll E_g$, поэтому не рассматриваем электроны в зоне проводимости). Пользуясь статистической суммой, можно вычислить полное число электронов в системе и тем самым прийти к уравнению нейтральности

$$v = v_0 + p/2D, \quad (12)$$

где v — степень заполнения U -минус-центров (отношение концентрации электронов на U -минус-центрах к ее максимально возможному значению $2D$), p — концентрация дырок в валентной зоне. Параметр v_0 связан с полным числом электронов в системе и описывает легирование ВТСП. Он равен степени заполнения U -минус-центров в ситуации, когда дырки в валентной зоне отсутствуют (заполнены электронами из системы U -минус-центров). Отметим, что уравнение нейтральности (4) соответствует значению $v_0 = 1/2$, т.е. при целиком заполненной валентной зоне концентрации D^+ и D^- равны. Отличие v_0 от $1/2$ задает разницу между D^+ и D^- , напрямую не связанную с электронами в валентной зоне.

Как и выше, будем рассматривать температуры $k_B T \ll U$, тогда число U -минус-центров в состоянии D^0 пренебрежимо мало, и степень заполнения

U-минус-центров

$$v = \frac{1}{1 + e^{-\frac{2(\Delta+\mu)}{k_B T}}}. \quad (13)$$

Закон дисперсии дырок в валентной зоне считаем квадратичным и изотропным с эффективной массой m^* : $\epsilon_k = -k^2 \hbar^2 / 2m^*$. Тогда концентрация дырок равна

$$p = \frac{3p_0}{2\Delta^{3/2}} \int_{-\infty}^0 \frac{\sqrt{-\epsilon} d\epsilon}{1 + e^{\frac{\mu-\epsilon}{k_B T}}} = 0, \quad (14)$$

где $p_0 = (2m^* \Delta)^{3/2} / 3\pi^2 \hbar^3$ — концентрация дырок при $T = 0$, а ϵ — энергия состояния в валентной зоне.

6. Результаты для квадратичного закона дисперсии

Решив уравнение нейтральности относительно μ , можно определить зависимость концентрации дырок от температуры $p(T)$ при заданных параметрах v_0, m^*, D и Δ . Зависимость $p(T)$ является монотонно возрастающей при $v(T = 0) = v_0 + p_0/2D < 1/2$ (рис. 4, кривая 1). В случае $v(T = 0) > 1/2$ концентрация дырок с ростом температуры сначала уменьшается, а затем увеличивается (рис. 4, кривая 2).

Границу между этими двумя случаями можно проследить, рассматривая низкотемпературный предел. В первую очередь заметим, что доля заполненных *U*-минус-центров v задается выражением, совпадающим с функцией Ферми–Дирака $f(\epsilon, \mu, T) = [1 + \exp((\epsilon - \mu)/T)]^{-1}$ для вдвое меньшей температуры: $v(\mu, T) = f(-\Delta, \mu, T/2)$. Это значит, что при малых, но конечных температурах химический потенциал, соответствующий значению функции Ферми–Дирака $f(\mu, \mu, T) = 1/2$, будет больше $-\Delta$ при $v > 1/2$ (рис. 5, *a*) и меньше $-\Delta$ при $v < 1/2$ (рис. 5, *b*). Изменение химического потенциала (рис. 6) влияет на

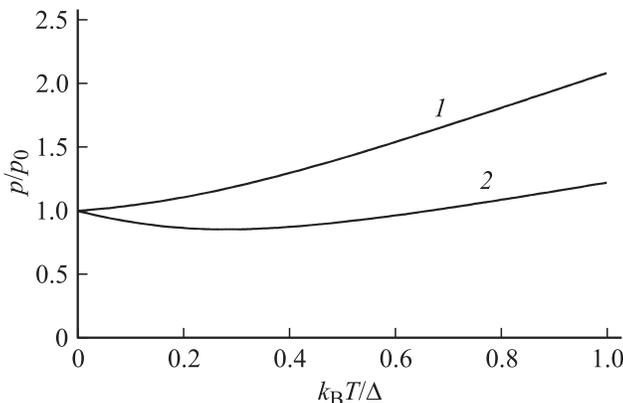


Рис. 4. Зависимость концентрации дырок p от температуры T для модели, приведенной на рис. 1, *a*. 1 — $v_0 = 0.3, p_0/2D = 0.1$, 2 — $v_0 = 0.7, p_0/2D = 0.1$.

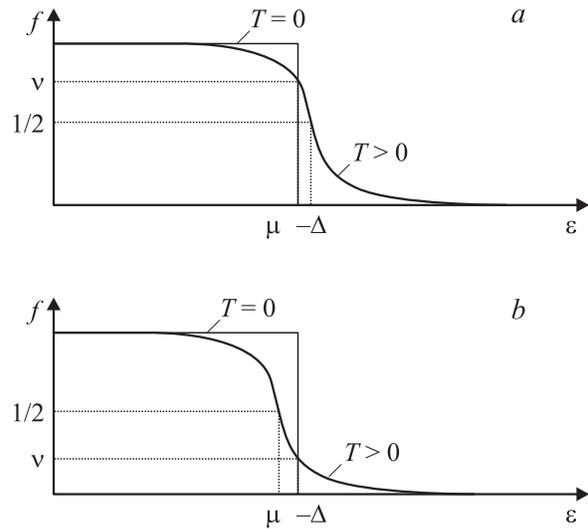


Рис. 5. Пояснение хода химического потенциала в низкотемпературном пределе при $v > 1/2$ (*a*) и $v < 1/2$ (*b*) для модели, приведенной на рис. 1, *a*.

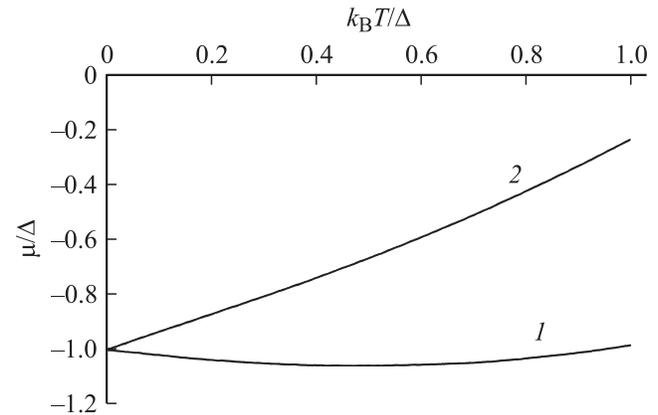


Рис. 6. Зависимость химического потенциала μ от температуры T для модели, приведенной на рис. 1, *a*. Параметры кривых те же, что на рис. 4.

концентрацию дырок — при его увеличении концентрация дырок падает, и наоборот. Следует отметить, что размытие функции Ферми–Дирака также влияет на концентрацию дырок, но этот эффект квадратичен по температуре, в то время как изменение химического потенциала и соответственно связанное с ним изменение концентрации дырок зависят от температуры линейно. Таким образом, при $v > 1/2$ в низкотемпературном пределе $dp/dT < 0$, и наоборот.

7. Обсуждение результатов

Рассматриваемая модель позволяет связать свойства ВТСП в нормальной фазе и сверхпроводящие свойства. Действительно, параметры системы *U*-минус-центров, с одной стороны, оказывают влияние на концентрацию дырок в нормальной фазе, а с другой — определяют тем-

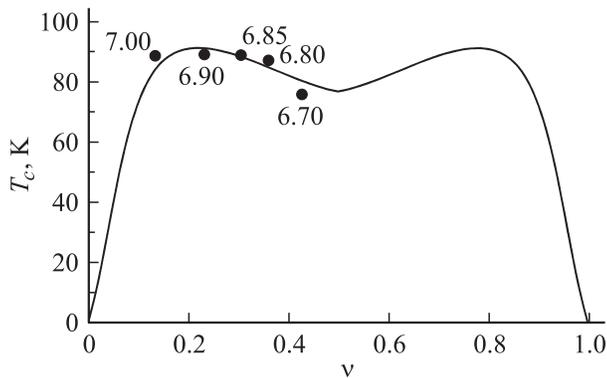


Рис. 7. Связь степени заполнения U -минус-центров [6] и температуры сверхпроводящего перехода [5] для $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$. Содержание кислорода x указано около точек. Сплошная кривая показывает характерную двугорбую зависимость $T_c(\nu)$ [7].

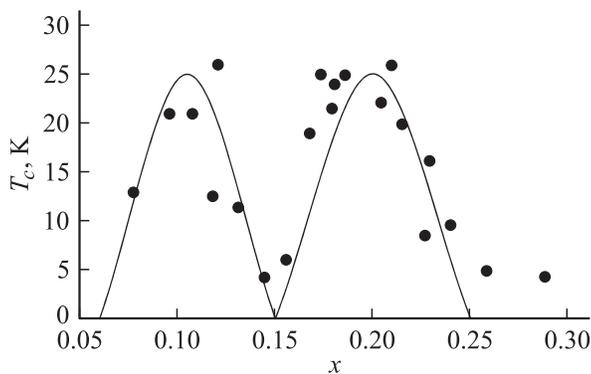


Рис. 8. Зависимость температуры сверхпроводящего перехода ВТСП семейства $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ от состава [10]. Кривая проведена для наглядности.

пературу сверхпроводящего перехода T_c . На основании анализа температурной зависимости коэффициента Холла в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ (по данным работы [5]) мы предполагаем, что при изменении содержания кислорода x от 6.7 до 7.0 степень заполнения U -минус-центров ν пробегает значения от 0.43 до 0.14 [6]. Помимо коэффициента Холла в [5] была определена и температура сверхпроводящего перехода для тех же образцов. На рис. 7 эти данные сопоставлены со значениями ν . Полученная зависимость качественно согласуется с теоретической зависимостью $T_c(\nu)$, имеющей вид двойного купола [7,8].

Анализ температурной зависимости коэффициента Холла ВТСП состава $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ показал, что для них степень заполнения U -минус-центров находится в диапазоне $0.5 < \nu < 1$ [9], что соответствует правой половине графика на рис. 7. Однако обнаруженное изменение ν оказалось настолько небольшим, что сопоставление полученных результатов с теоретической зависимостью требует дополнительных данных. Подчеркнем, что характерная зависимость $T_c(\nu)$ с двумя максимумами, по-видимому, актуальна для большого числа семейств ВТСП. В качестве примера на рис. 8

приведена экспериментальная двугорбая зависимость T_c от состава для ВТСП семейства $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ [10]. Для сопоставления этой зависимости с нормальными свойствами в рамках модели U -минус-центров необходимы экспериментальные данные по зависимости $\rho(T)$, которые в настоящий момент нам неизвестны.

При переходе от упрощенного рассмотрения к модели, предполагающий квадратичный закон дисперсии в валентной зоне, количество возможных типов зависимости $\rho(T)$ уменьшается с пяти до двух. Это показывает, что температурная зависимость концентрации носителей существенно зависит от закона дисперсии. Известно, что зависимость $\rho(T)$, например, для $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ при $x = 6.30-6.35$ имеет более сложный вид, чем может объяснить модель на рис. 1, а [11], и, скорее, качественно напоминает зависимости, полученные для модели на рис. 1, b. Это может свидетельствовать о том, что при слабых уровнях легирования дисперсия зоны не квадратична, а имеет особенности.

8. Заключение

Показано, что в рамках модели [2] могут быть естественно согласованы данные по немонотонной температурной зависимости концентрации носителей в нормальной фазе ВТСП и зависимость критической температуры от состава для семейств $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ и $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$.

Авторы благодарны Б.П. Попову и А.И. Капустину за плодотворное обсуждение и помощь в работе.

Список литературы

- [1] K.D. Tsendin, B.P. Popov. *Supercond. Sci. Technol.* **12**, 255 (1999).
- [2] К.Д. Цэндин, Д.В. Денисов, Б.П. Попов. *Письма в ЖЭТФ* **80**, 277 (2004).
- [3] J.A. Wilson. *J. Phys.: Cond. Matter* **12**, 303 (2000).
- [4] К.Д. Цэндин, А.И. Капустин, И.А. Барыгин. *Изв. РГПУ им. А.И. Герцена. Физика* **6** (15), 204 (2006).
- [5] E.C. Jones, D.K. Christen, J.R. Thompson, R. Feenstra, S. Zhu, D.H. Lowndes, J.M. Philips, M.P. Siegal, J.D. Budai. *Phys. Rev. B* **47**, 8986 (1993).
- [6] И.А. Барыгин, А.И. Капустин, К.Д. Цэндин. *Письма в ЖТФ* **34**, 1 (2008).
- [7] И.О. Кулик, А.Г. Педан. *ФНТ* **9**, 256 (1983).
- [8] S. Robaszkiewicz, R. Micnas, K.A. Chao. *Phys. Rev. B* **23**, 1447 (1981).
- [9] К.Д. Цэндин, И.А. Барыгин, А.И. Капустин, Б.П. Попов. *ЖЭТФ* **132**, 902 (2007).
- [10] A.R. Moodenbaugh, Y. Xu, M. Suenaga, T.J. Folkerts, R.N. Shelton. *Phys. Rev. B* **38**, 4596 (1988).
- [11] K. Segawa, Y. Ando. *Phys. Rev. B* **69**, 104 521 (2004).