

Переход диэлектрик–металл в монокристаллах высокотемпературного сверхпроводника Bi-2201

© Т.М. Бурбаев, В.А. Курбатов

Физический институт им. П.Н. Лебедева Российской академии наук,
117924 Москва, Россия

(Поступила в Редакцию 1 декабря 1997 г.)

В анизотропных монокристаллах высокотемпературного сверхпроводника BiSrCuO (фаза 2201) исследован характер изменения температурных зависимостей удельного сопротивления в ab -плоскости, $\rho(T)$, при переходе диэлектрик–металл. При низких температурах с изменением параметра близости к переходу зависимость Мотта для двумерного случая ($\rho \sim \exp(T_0/T)^{1/3}$) сменяется зависимостью $\rho \sim \exp(T_1/T)^{1/2}$, отвечающей прыжковой проводимости при наличии кулоновской щели в плотности состояний. В образцах вблизи перехода обнаружены отрицательные температурные наклоны. Проведенные оценки показывают, что в этих образцах сверхпроводимость наступает из состояния андерсоновского диэлектрика. По измерениям магнитной восприимчивости на переменном токе исследовано поведение ширины сверхпроводящего перехода и температуры его начала $T_{c,он}$ при переходе диэлектрик–металл. Показано, что вблизи перехода диэлектрик–металл сверхпроводящий переход становится шире, а начало перехода $T_{c,он}$ смещается в область более высоких температур. Такое поведение объясняется неоднородной сверхпроводимостью, возникновением в кристалле сверхпроводящих капель с различной величиной T_c , вследствие флуктуации локальной плотности состояний, обусловленной внутренней неупорядоченностью материала. Сверхпроводимость носит при этом перколяционный характер.

Одним из направлений в исследовании природы высокотемпературной сверхпроводимости (ВТСП) является выяснение роли неупорядоченности материала. Монокристаллы BiSrCuO фазы 2201 представляют собой удобный модельный материал для таких исследований. Это простейшее соединение из висмутового семейства ВТСП, содержащее одну плоскость CuO₂ в элементарной ячейке. Температура сверхпроводящего перехода T_c в этих кристаллах находится, по нашим данным, в интервале 2–13 К, что позволяет исследовать их транспортные несверхпроводящие свойства вплоть до низких температур, при которых влияние случайного поля, обусловленное неупорядоченностью, становится существенным. Технология изготовления этих монокристаллов весьма продвинута [1]. Удаётся получать образцы однородные по измерениям микросостава и по рентгеноструктурным данным, которые практически не деградируют с течением времени и не меняют своих свойств при термоциклировании.

Формулу соединения часто представляют в виде [Bi_{2-y}Cu_y][Sr_{2-(x+y)}Bi_{x+y}]CuO_z [2]. Такое представление показывает, что по сравнению со стехиометрическим составом избышек меди может занимать позиции висмута, а избышек висмута — позиции стронция. Атомы Bi, Sr, Cu, O находятся в ионных состояниях Bi³⁺, Sr²⁺, Cu²⁺, O²⁻. Увеличение катионов висмута должно сопровождаться увеличением анионов кислорода: которые встраиваются в двойные Bi–O-слои. С этим связана ”сверхструктурная” несоразмерная модуляция в ab -плоскости, вдоль слоев CuO₂. Несоразмерность сверхрешетки и основной решетки приводит к тому, что даже при совершенной субструктуре в кристалле присутствует случайное поле, обусловленное случайным колебанием параметра сверхрешетки. Этот внутренний структурный беспорядок не

зависит от совершенства технологии выращивания кристаллов.

Из литературы известно, что купратные ВТСП при стехиометрическом составе представляют собой антиферромагнитные диэлектрики, зона проводимости которых расщеплена из-за сильной электронной корреляции (зоны Хаббарда) [3]. Диэлектрическая щель отделяет заполненную нижнюю зону, возникшую из-за перекрытия $2p$ -орбиталей кислорода в слоях CuO₂, от пустой $3d$ (Cu). Избыточный кислород играет роль акцептора, электроны из заполненной зоны переходят на уровни кислорода, при этом в нижней зоне образуются дырки. Трехвалентный Bi⁺³ в монокристаллах BiSrCuO действует как компенсирующая примесь, с его увеличением концентрация дырок уменьшается.

Энергетическая схема исследуемого материала напоминает энергетическую схему вырожденного сильно легированного и сильно компенсированного полупроводника p -типа [4]. При большой величине случайного поля и малой концентрации дырок уровень Ферми F пересекает горбы потенциального рельефа $2p(O)$ -зоны, при этом состояния с энергией F локализованы. При увеличении концентрации дырок уровень Ферми опускается вниз, приближаясь к порогу подвижности V_c (для дырок). При пересечении уровнем Ферми порога подвижности происходит переход диэлектрик–металл, известный как переход Андерсона в Ферми-стеклах [5].

1. Результаты измерений

Мы исследовали температурные зависимости удельного сопротивления $\rho(T)$ указанных монокристаллов в области температур от комнатных до гелиевых. Моно-

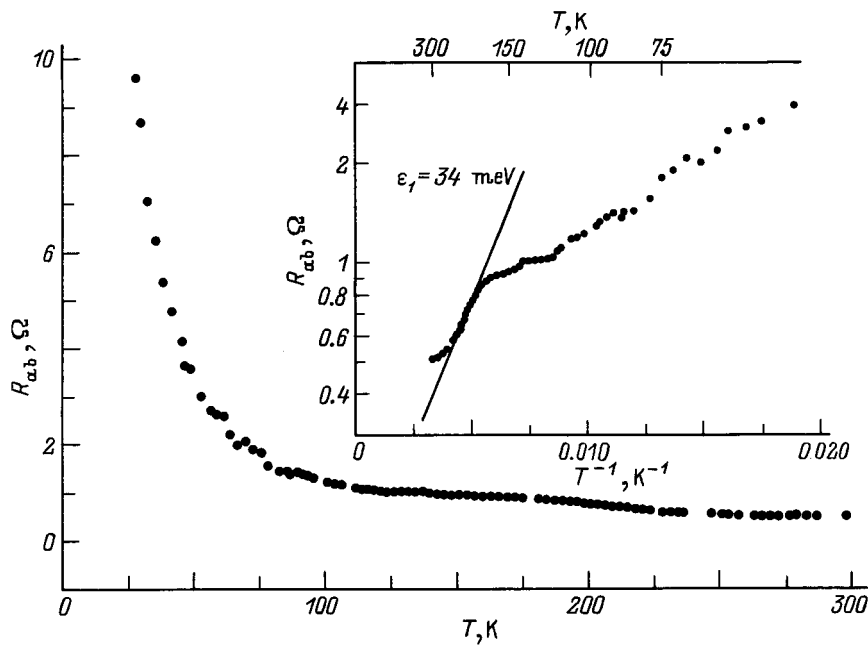


Рис. 1. Температурная зависимость сопротивления R_{ab} образца 2. $\rho_{290} = 8 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}$.

кристаллы BiSrCuO, как и все купратные ВТСП, сильно анизотропны. В данной работе приведены результаты измерений вдоль ab -плоскости. Линейные размеры в плоскости ab были равны $\approx 1 \times 1 \text{ mm}$, толщина образцов поперек ab -плоскости вдоль оси c была равна $3\text{--}5 \mu\text{m}$. Способ выращивания монокристаллов описан в [1]. В качестве параметра близости к переходу Андерсона удобно взять удельное сопротивление при комнатной температуре ρ_{290} [6]. Выбирая образцы с различным удельным сопротивлением при комнатной температуре, мы могли тем самым изменять от образца к образцу концентрацию дырок и проследить характер изменения проводимости при переходе диэлектрик–металл.

На рис. 1,2 показаны температурные зависимости сопротивлений $R_{ab}(T)$ для образцов 1 и 2 с малой концентрацией дырок, у которых значения ρ_{290} равны соответственно 25 и $8 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}$. Зависимости R_{ab} от T имеют полупроводниковый характер. Величина R_{ab} резко возрастает с понижением температуры (рис. 1). В области низких температур эти зависимости наилучшим образом описываются законом Мотта для прыжковой проводимости для двумерного случая (рис. 2)

$$\rho \sim \exp(T_0/T)^{1/3}. \quad (1)$$

Для образца 1, имеющего большее значение ρ_{290} , линейная зависимость $\lg R_{ab}$ от $T^{-1/3}$ (рис. 2) начинается от комнатных температур. Величина T_0 для него равна $1.4 \cdot 10^5 \text{ K}$ с понижением параметра ρ_{290} переход к прыжковой проводимости происходит при более низкой температуре (T_h). Для образца 2 найдено, что $T_h = 50 \text{ K}$, $T_0 = 4000 \text{ K}$.

На вставке к рис. 1 для образца 2 показана зависимость R_{ab} от $1/T$ в полулогарифмическом масштабе. Видно, что начальный участок графика, в области комнатных температур, описывается активационной зависимостью

$$\rho \sim \exp(\varepsilon_1/kT), \quad (2)$$

где $\varepsilon_1 = F - V_c$. Такое изменение характера температурной зависимости с понижением параметра ρ_{290} объясняется приближением уровня Ферми к порогу подвижности. Тепловая активация дырок с уровня F до V_c при высоких температурах в этом случае становится

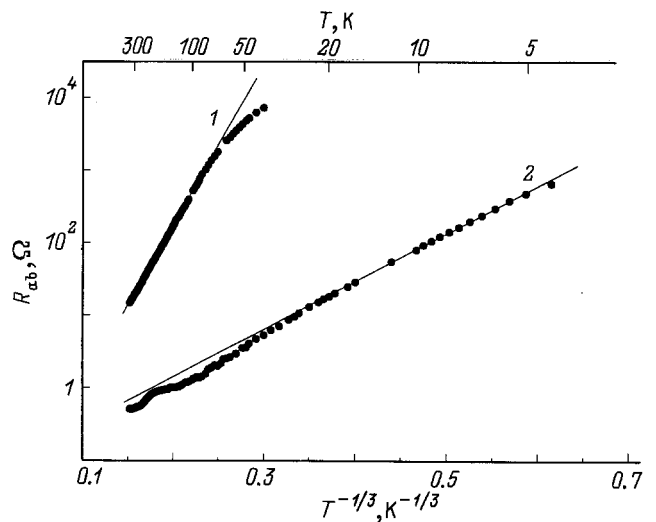


Рис. 2. Зависимость $\lg R_{ab}$ от $T^{-1/3}$ для образца 1. ($\rho_{290} = 25 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}$, $T_0 = 1.4 \cdot 10^5 \text{ K}$) и образца 2 ($\rho_{290} = 8 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}$, $T_0 = 4 \cdot 10^3 \text{ K}$).

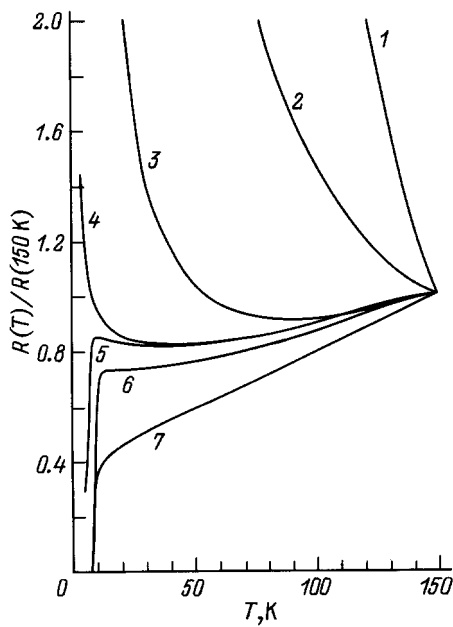


Рис. 3. Температурные зависимости сопротивлений образцов в *ab*-плоскости, нормализованные на сопротивление при 150 К. Удельное сопротивление ρ_{290} образцов 1–7 равно соответственно: 25, 8, 3.7, 3.5, 2.5, 1.8 и 0.35 $m\Omega \cdot cm$.

более выгодной, чем туннелирование под горбы потенциального рельефа. Энергия активации ε_1 не постоянна, она уменьшается с понижением температуры, так же как это происходит в примесных полупроводниках со случайным полем [4]. Энергия активации уменьшается также с приближением F к V_c (с понижением ρ_{290}). В измеренных образцах величина ε_1 , определенная по наклону начального участка зависимости $\lg R_{ab}$ от $1/T$, изменялась от 34 meV для образца 2 до 0.3 meV для образца 4. Значение T_h при этом смещается в область низких температур.

Величина T_0 в формуле (1) связана с двумерной плотностью состояний $N(F)$ на уровне Ферми соотношением [4]

$$T_0 = 13.8/[kN(F)R_{loc}^2], \quad (3)$$

где R_{loc} — радиус локализации дырок. Полагая, что $R_{loc} \approx \hbar/(\gamma m^*)^{1/2}$ [7], где γ — характерный размах случайного потенциала, по порядку величины равный ε_1 , а m^* — эффективная масса дырок, для образца 2 получаем $N(F) \approx 7 \cdot 10^{27} \text{erg}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$. Полученное значение значительно меньше плотности состояний, рассчитанной в модели свободных электронов. Таким образом, найденные величины T_0 показывают, что уровень Ферми в образцах 1 и 2 находится глубоко в хвосте плотности состояний.

Для образцов 3–7 (рис. 3) параметр $\rho_{290} \leq 4 m\Omega \cdot \text{cm}$. Уровень Ферми в этих образцах находится ближе к порогу подвижности. Величина ε_1 , примерно равная $F - V_c$, мала, при не очень низких температурах выполняется неравенство $kT \gg \varepsilon_1$. В этих условиях потенциальный ре-

льеф не влияет на проводимость, и концентрация дырок практически не зависит от температуры. Зависимость $R_{ab}(T)$ определяется в этой области не концентрацией дырок, а их подвижностью. Проявляется характерный линейный ход зависимости $R_{ab} \sim T$ из-за упругого рассеяния носителей на фононах. С понижением температуры в образцах 3 и 4 проявляется активационная зависимость, которая переходит в зависимость для прыжковой проводимости при наличии кулоновской щели в плотности состояний на уровне Ферми

$$\rho \sim \exp(T_1/T)^{1/2}. \quad (4)$$

Наблюдение зависимости (4), обусловленной кулоновской щелью, само по себе свидетельствует о том, что уровень F близок к V_c . Величина T_1 для образца 3 равна 170 К (рис. 4). С уменьшением ρ_{290} температура T_1 уменьшается; для образца 4 получено, что $T_1 = 6$ К.

С дальнейшим уменьшением параметра ρ_{290} образцы становятся сверхпроводящими (кривые 5–7 на рис. 3). В образце 5 ($\rho_{290} = 2.5 m\Omega \cdot \text{cm}$) проявляется отрицательный наклон в зависимости R_{ab} от T . Этот образец, как мы полагаем, с понижением температуры становится сверхпроводящим из состояния андерсоновского диэлектрика. Отметим, что отрицательные температурные коэффициенты наблюдались в купратных ВТСП в работах [6,8]. В образце 7 $\rho_{290} = 0.35 m\Omega \cdot \text{cm}$. Уровень Ферми здесь еще ближе к порогу подвижности, зависимость R_{ab} от T практически линейная. Активационная зависимость проявляется лишь в слабом выполаживании графика при низких температурах вблизи T_c .

При исследовании влияния случайного поля на сверхпроводимость важно указывать, каким образом определялись температура и ширина сверхпроводящего перехода. В сверхпроводящих образцах мы измеряли эти величины по температурным зависимостям магнитной восприимчивости χ на переменном токе. Из этих измерений определялась температура начала сверхпроводящего

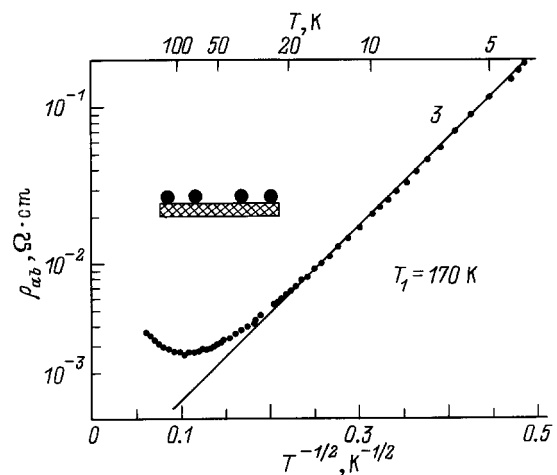


Рис. 4. Зависимость $\lg \rho_{ab}$ от $T^{-1/2}$ для образца 3. $\rho_{290} = 3.7 m\Omega \cdot \text{cm}$. Показано расположение контактов при измерениях ρ_{ab} .

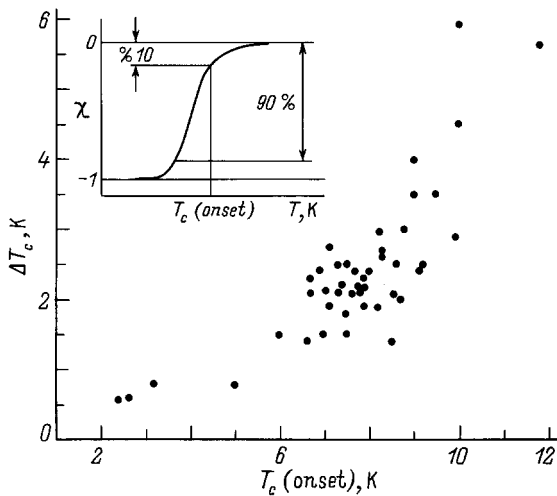


Рис. 5. Увеличение ширины сверхпроводящего перехода при смещении начала перехода в область высоких температур из-за неоднородной сверхпроводимости. На вставке показан способ определения величин $T_{c\text{on}}$ и ΔT_c .

перехода $T_{c\text{on}}$ (по спаду χ на 10%) и ширина перехода ΔT_c (в интервале спада 10 и 90%). При уменьшении параметра ρ_{290} , т.е. смещении уровня F в область делокализованных состояний, температура $T_{c\text{on}}$ в исследованных образцах уменьшалась от 13 до 2 К. Ширина перехода также зависела от параметра ρ_{290} . На рис. 5 показана зависимость ширины перехода ΔT_c от величины $T_{c\text{on}}$ для имеющихся образцов. Зависимость имеет корреляционный характер. Образцы с высоким значением $T_{c\text{on}}$ имеют широкие переходы. Мы не обнаружили образцов с высокими значениями $T_{c\text{on}}$ и переходами шириной меньше 4 К. Узкие переходы (до 0.5 К) имеют обычно образцы с низкой температурой $T_{c\text{on}}$.

2. Обсуждение результатов

Температурные зависимости, приведенные на рис. 3, нормализованы на сопротивление образцов R при 150 К [9]. Значение $T = 150$ К выбрано произвольно из области высоких температур, где не наблюдается никаких особенностей, связанных с переходом диэлектрик–металл. Из рис. 3 видно, что график с отрицательным температурным коэффициентом для образца 5 хорошо вписывается в общую картину эволюции кривых $R(T)$ при изменении параметра близости к переходу. Отрицательный наклон в этом сверхпроводящем образце связан с тем, что с понижением температуры одночастичное туннелирование через горбы потенциального рельефа затрудняется, однако становится возможным двухчастичное джозефсоновское туннелирование куперовских пар. Условия, при которых может наблюдаться это явление, приведены в обзоре [10].

1) Переход к локализации происходит на масштабе проводимости порядка ”минимальной металличе-

ской проводимости” σ_c . Для квазидвумерных ВТСП $\sigma_c \approx 1 \cdot 10^3 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. Для образца 5 величина σ_c вблизи сверхпроводящего перехода равна $\approx 6 \cdot 10^2 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.

2) Для реализации локализованной сверхпроводимости необходимо, чтобы сверхпроводящая щель 2Δ значительно превышала энергетическое расстояние δ_E между уровнями носителей, локализованных в пределах области с размером $R_{\text{loc}}(E)$. Для квазидвумерных ВТСП $2\Delta \approx 7T_c$, а $\delta_E \approx [\pi R_{\text{loc}}^2 N(F)]^{-1}$. Измеренная температура T_c для образца 5 равна 10 К. Плотность состояний $N(F)$ для образца 5 можно оценить из измерений на близком к нему несверхпроводящем образце 4, в котором проявляется кулоновская щель в плотности состояний. Можно определить, что температура T_1 в (4) связана с $N(F)$ в квазидвумерном случае соотношением [4,10] $T_1 = 6.6/[4\pi kN(F)R_{\text{loc}}^2]$. Учитывая, что $T_1 = 6$ К для образца 4, получаем $2\Delta \approx 20\delta_E$.

3) Для наблюдения сверхпроводимости по всему кристаллу необходимо, чтобы длина когерентности ξ_{ab} превышала ширину потенциальных барьеров r_s , разделяющих сверхпроводящие области. Величину r_s можно оценить по измерениям зависимости $R(T)$ для несверхпроводящих образцов, находящихся вблизи перехода диэлектрик–металл. Действительно, переход с активационной на прыжковую проводимость должен происходить при температуре T_h , определяемой условием [7]

$$\gamma/(kT_h) \approx (m^*\gamma)^{1/2} r_s / \hbar. \quad (5)$$

Здесь правая часть представляет собой выражение, стоящее под экспонентой для вероятности туннелирования через потенциальный барьер высотой γ и шириной r_s , а левая часть по порядку величины совпадает с выражением, стоящим под экспонентой в (2). Для образца 2, уровень Ферми в котором находится глубоко в хвосте плотности состояний, $\gamma \approx 34$ meV, $T_h = 50$ К, соответственно $r_s = 46$ Å. Для образца 4 величина $\varepsilon_1 \approx 0.3$ meV, $T_h \approx 13$ К, соответственно $r_s \approx 17$ Å. Известно, что в купратных ВТСП $\xi_{ab} \approx 30$ Å, т.е. для образца 4 и близкого к нему сверхпроводящего образца 5 выполняется неравенство $\xi_{ab} > r_s$. Все эти оценки показывают, что мы наблюдаем сверхпроводимость в фазе андерсоновского диэлектрика. Отметим также, что во всей исследованной области изменения ρ_{290} мы не наблюдали образцов со свойствами нормального металла.

Пространственные флуктуации локальной плотности состояний, обусловленные случайным полем, приводят к тому, что вблизи перехода Андерсона сверхпроводимость становится пространственно неоднородной. С понижением температуры, еще при $T > T_c$, в нормальной фазе возникают сверхпроводящие капли с ”локальными температурами перехода” [10] (см. также [11,12]). В эксперименте это явление проявляется в том, что начало перехода $T_{c\text{on}}$ смещается в область высоких температур, а ширина перехода увеличивается (рис. 5). В односвязной области при увеличении $V_c - F$ влияние статистических флуктуаций становится несущественным, капли исчезают, переходы становятся узкими, $\Delta T_c \approx 0.5$ К. В таких

образцах уровень F пересекает V_c , но все еще находится в хвосте плотности состояний. Низкие температуры $T_{c\text{ on}}$ (≈ 2 К) обусловлены деградацией сверхпроводимости в случайном поле.

Авторы благодарны Н.Н. Сибельдину за неоднократные обсуждения результатов работы и конструктивные замечания, а также С.И. Веденеву, Ю.И. Гориной, В.П. Мартовицкому, В.С. Степанову и Г.А. Калужной за полезное сотрудничество.

Работа поддерживалась программой "Сверхпроводимость" (проект 96081).

Список литературы

- [1] J.I. Gorina, G.A. Kaljushnaia, V.I. Ktitorov, V.P. Martovitsky, V.V. Rodin, V.A. Stepanov, S.I. Vedenev. *Solid State Commun.* **91**, 8, 615 (1994).
- [2] R.M. Fleming, S.A. Sunshine, L.F. Schneemeyer, R.B. Van Dover, R.J. Cava, P.M. Marsh, J.V. Waszczak, S.H. Glarum, S.M. Zahurak. *Physica* **173**, 1-2, 37 (1991).
- [3] G.Yu, C.H. Lee, D. Mihailovic, A.J. Heeger. *Phys. Rev.* **B48**, 10, 7545 (1993).
- [4] Б.И. Шкловский, А.Л. Эфрос. *Электронные свойства легированных полупроводников*. Наука, М. (1979). 416 с.
- [5] Н. Мотт, Э. Дэвис. *Электронные процессы в некристаллических веществах*. Мир, М. (1982). 658 с.
- [6] А.В. Митин, Г.М. Кузьмичева, В.В. Мурашов, Е.Р. Хлыбов. *ЖЭТФ* **107**, 6, 1943 (1995).
- [7] Б.И. Шкловский. *ФТП* **7**, 1, 112 (1973).
- [8] C. Quitmann, P. Almeras, Jian Ma, R.J. Kelley, H. Berger, G. Margaritondo, M. Onellion. *J. Superconduct.* **8**, 5, 635 (1995).
- [9] В.Ф. Гантмахер, В.Н. Зверев, В.М. Теплинский, Г.Э. Цыдынжапов, О.И. Баркалов. *ЖЭТФ* **104**, 3(9), 3217 (1993).
- [10] М.В. Садовский. *СФХТ* **8**, 3, 337 (1995).
- [11] В.Ф. Гантмахер, В.Н. Зверев, В.М. Теплинский, О.И. Баркалов. *ЖЭТФ* **103**, 4, 1460 (1993).
- [12] А.А. Горбацевич, Ю.В. Копаев, И.В. Токатлы. *ЖЭТФ* **101**, 3, 971 (1992).