

# ИЗОТОПИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ КАК *EXPERIMENTUM CRUCIS* ДЛЯ ИДЕНТИФИКАЦИИ МЕХАНИЗМА ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ СВЕРХПРОВОДИМОСТИ

Э.А.Пашицкий

Институт физики АН Украины,  
252650, Киев, Украина

Поступила в редакцию 28 августа 1992 г.

После переработки 22 сентября 1992 г.

Показано, что наблюдаемое в высокотемпературных сверхпроводниках аномальное ослабление изотопического эффекта по кислороду при повышении критической температуры  $T_c$ , вплоть до нулевых и даже отрицательных значений показателя изотопического сдвига  $T_c$ , характерно для плазмонного механизма сверхпроводимости. Предлагается прямой эксперимент для идентификации этого механизма высокотемпературной сверхпроводимости (ВТСП).

1. Проведенные недавно измерения изотопического эффекта (ИЭ) по кислороду в  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  при постоянном содержании кислорода ( $\delta = \text{const}$ ) и частичном замещении атомов Y на Pr и Ca <sup>1,2</sup>, Cu на Zn <sup>3</sup> и Ba на La и Sr <sup>4</sup> однозначно подтвердили отмечавшуюся ранее <sup>5-7</sup> тенденцию к уменьшению показателя изотопического сдвига  $\alpha_0 = \frac{\Delta T_c}{T_c} \frac{M_O}{\Delta M_O}$  (где  $\Delta T_c$  – изменение  $T_c$  при замещении  $^{16}\text{O}$  на  $^{18}\text{O}$ ,  $M_O$  – масса атома  $^{16}\text{O}$ , а  $\Delta M_O$  – разница масс изотопов кислорода) по мере повышения  $T_c$ . Более того, в <sup>4</sup> при замещении Ba на Sr наблюдался нулевой и даже слабо отрицательный ИЭ по кислороду, сопровождающийся понижением  $T_c$ .

В настоящей работе показано, что такие аномалии ИЭ характерны для плазмонного механизма сверхпроводимости <sup>8</sup>, когда куперовское спаривание "легких" ( $l$ ) носителей тока в широкой зоне (шириной  $W_l > 1 \text{ эВ}$ ) происходит, в основном, за счет обмена виртуальными квантами коллективных возбуждений зарядовой плотности почти локализованных "тяжелых" ( $h$ ) носителей заряда в узкой зоне (шириной  $W_h < 0,1 \text{ эВ}$ ) – так называемыми акустическими плазмонами (АП) <sup>9,10</sup>, которые гибридизуются с полярными оптическими фононами <sup>11,12</sup>, в частности, с дипольно-активными колебаниями ионов кислорода  $\text{O}^{2-}$  в слоях  $\text{CuO}_2$  в купратных металло-оксидных соединениях (МОС). Предварительно этот вопрос обсуждался в <sup>13</sup>, однако к настоящему времени появились новые экспериментальные данные <sup>2,3</sup>, позволяющие провести более детальный анализ проблемы ИЭ в купратных МОС.

2. По сравнению с переходными металлами <sup>10,14,15</sup> и вырожденными полупроводниками и полуметаллами <sup>8,16</sup>, эффективность плазмонного механизма сверхпроводимости в слоистых купратных МОС может быть гораздо выше по следующим причинам: а) квазидвумерность электронного спектра, способствующая куперовскому спариванию в импульсном пространстве и образованию связанных пар в реальном пространстве <sup>17</sup>; б) существование области межэлектронного притяжения за счет электрон-плазмонного взаимодействия (ЭПВ) во всем объеме зоны Бриллюэна (ЗБ) в случае почти локализованных  $h$ -носителей заряда в узкой  $2D$ -зоне <sup>18</sup>; в) ионность кристалла и гибридизация АП с кислородными оптическими модами <sup>11-13</sup>; г) эффекты локального поля <sup>19</sup>, которые перенормируют кулоновскую вершину (увеличивают эффективный

заряд) за счет многочастичных корреляций и почти полностью компенсируют неадиабатическую перенормировку константы связи за счет ЭПВ <sup>8,16</sup>; д) многослойная пакетная структура купратных МОС типа  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_x$  и  $\text{Tl}_m\text{Ba}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_x$  ( $m = 1, 2$ ), когда между находящимися на расстоянии  $d_0 \approx 3\text{\AA}$  друг от друга сверхпроводящими (СП) слоями  $\text{CuO}_2$  в пакете существует эффект близости, и их вклад в плотность состояний (ПС) является почти аддитивным, так что константа ЭПВ равна <sup>20</sup>:

$$\lambda_{pl}(n) \approx \frac{\alpha_l}{2} n; \quad \alpha_l = m_l^* e^2 / \epsilon_\infty k_{Fl}, \quad (1)$$

где  $k_{Fl} = \sqrt{2\pi N_l}$  – ферми-импульс вырожденных  $l$ -носителей в  $2D$ -слоях  $\text{CuO}_2$  с плотностью  $N_l$  (на единицу площади слоя) и эффективной массой  $m_l^*$  (порядка массы свободного электрона  $m_0$ ), а  $\epsilon_\infty$  – оптическая диэлектрическая проницаемость (ДП) кристалла.

Константа ЭПВ, непосредственно ответственная за куперовское спаривание  $l$ -носителей, с учетом поправок локального поля <sup>19</sup> может быть оценена по формуле <sup>16,20</sup>:

$$\bar{\lambda}_{pl}(n) \approx \lambda_{pl}(n)[1 + \lambda_{pl}(n)]. \quad (2)$$

Для описания ЭПВ и ЭФВ будем исходить из эйнштейновской модели колебательного спектра с двумя  $\delta$ -образными пиками <sup>21</sup>: один пик – на частоте гибридных фонон-плазменных колебаний (при  $q_{\parallel} \approx 2k_{Fl}$  и  $\omega_{LO} \gg \omega_{TO}$ )

$$\tilde{\Omega}_+(n) \approx \left[ \frac{n^2 \Omega_h^2 k_{Fl} d + \omega_{LO}^2}{1 + \alpha_l n^2} \right]^{1/2}, \quad (3)$$

где  $\Omega_h = \sqrt{4\pi e^2 N_h / \epsilon_\infty m_h^* d}$  – плазменная частота  $h$ -носителей с  $2D$ -плотностью  $N_h$  и эффективной массой  $m_h^* = 4/a^2 W_h \gg m_l^*$  ( $a$  – постоянная решетки в плоскости слоя);  $\omega_{LO}$  и  $\omega_{TO}$  – частоты продольных и поперечных оптических колебаний ионов кислорода  $\text{O}^{2-}$  в слоях  $\text{CuO}_2$ , а второй пик – на частоте  $\Omega_O$  более высокочастотных колебаний атомов кислорода, расположенных вне купратных слоев ( $\Omega_O > \omega_{LO}$ ).

Для вычисления  $T_c$  воспользуемся полученной в <sup>21</sup> приближенной экспоненциальной формулой, которая в данном случае принимает вид:

$$T_c \approx \tilde{\omega}_0 \exp\{-1/\bar{\Lambda}\}, \quad (4)$$

где

$$\bar{\Lambda} = \frac{\bar{\lambda}_{pl} + \lambda_{ph} - \bar{\mu}_C^* (1 + \bar{\lambda}_\infty)}{1 + \lambda_{pl} + \lambda_{ph} + \bar{\lambda}_0}; \quad (5)$$

$$\bar{\lambda}_0 = \bar{\lambda}_{pl} \ln(1 + \tilde{\omega}_0 / \tilde{\Omega}_+) + \lambda_{ph} \ln(1 + \tilde{\omega}_0 / \Omega_O); \quad (6)$$

$$\bar{\lambda}_\infty = \bar{\lambda}_{pl} \ln(1 + \tilde{\Omega}_+ / \tilde{\omega}_0) + \lambda_{ph} \ln(1 + \Omega_O / \tilde{\omega}_0); \quad (7)$$

$$\bar{\mu}_C^* = \bar{\mu}_C [1 + \bar{\mu}_C \ln(E_{Fl} / \tilde{\omega}_0)]^{-1}; \quad \bar{\mu}_C \approx \bar{\lambda}_{pl}; \quad (8)$$

$$\tilde{\omega}_0 = [(\bar{\lambda}_{pl} \tilde{\Omega}_+^2 + \lambda_{ph} \Omega_O^2) / (\bar{\lambda}_{pl} + \lambda_{ph})]^{1/2}, \quad (9)$$

где  $E_{Fl}$  – энергия Ферми  $l$ -носителей в широкой  $2D$ -зоне.

Константу ЭФВ полагаем равной  $\lambda_{ph} = \kappa \lambda_{pl}$ , что при  $\kappa < 1$  соответствует полярному взаимодействию с высокочастотной кислородной модой  $\Omega_O$ , ослабленному за счет удаленности ионов кислорода, расположенных в оксидных диэлектрических слоях, от проводящих слоев  $\text{CuO}_2$ , где локализованы  $l$ -носители.

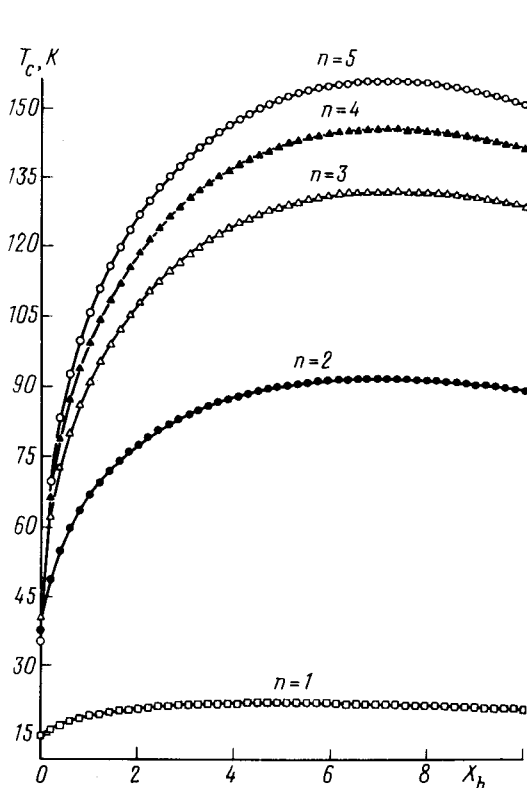


Рис.1

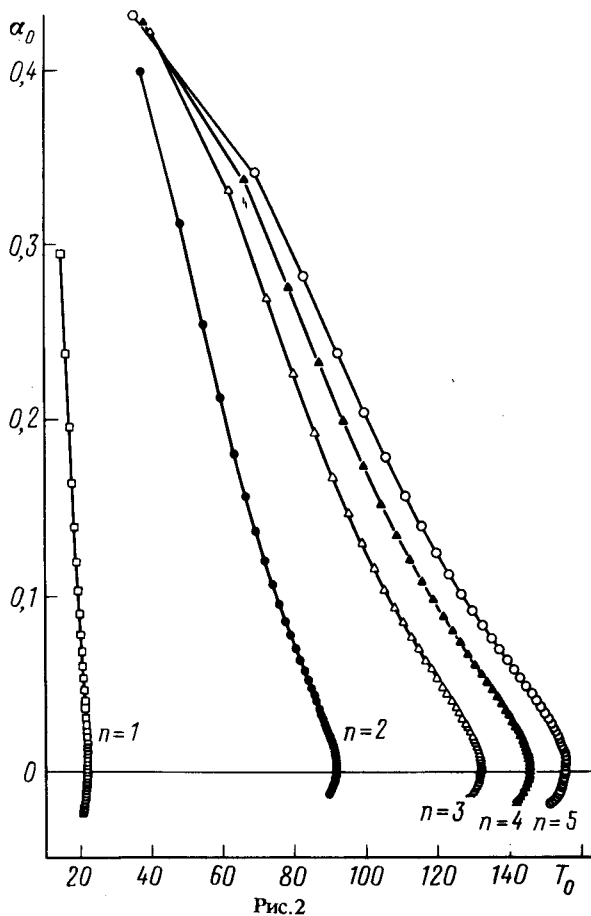


Рис.2

На рис.1 представлены зависимости  $T_c$  от безразмерного параметра  $x_h = \Omega_h^2 / \omega_{LO}^2$  для разных  $n = 1 \div 5$  при следующих значениях параметров, типичных для купратных МОС:  $a = 4 \text{ \AA}$ ,  $\epsilon_\infty = 4$ ,  $m_l^* = 1,8m_0$ ,  $\omega_{LO} = 300 \text{ K}$ ,  $\Omega_O = 600 \text{ K}$  и  $\kappa = 0,2$ . Концентрация  $l$ -носителей считается постоянной и равной  $\bar{n}_l = 8 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$ , поскольку при наличии узкой  $2D$ -зоны с высокой ПС происходит "пиннинг" УФ ( $E_{Fl} \approx \text{const}$ ), и в процессе допирования растет, в основном, концентрация  $h$ -носителей. Поэтому зависимость  $T_c$  от  $x_h \sim N_h$  фактически соответствует экспериментальным зависимостям  $T_c$  от концентрации допирующей примеси или кислорода, то есть от числа допированных дырок в ПЯ в расчете на один слой  $\text{CuO}_2$  <sup>22</sup>. Как видим, наблюдается вполне удовлетворительное качественное и количественное согласие теории с экспериментом для  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  при  $n = 2$ . В то же время, в отсутствие узкой  $2D$ -зоны и  $h$ -носителей ( $N_h = 0$ ,  $\Omega_h = 0$ ) зависимость  $T_c$  от плотности  $\bar{n}_l$  допированных  $l$ -носителей в широкой  $2D$ -зоне с учетом только полярного ЭФВ с кислородными колебательными модами  $\omega_{LO}$  и  $\Omega_O$ , как показывают числен-

ные расчеты, не согласуется ни качественно, ни количественно ( $T_c < 40$  K) с экспериментальными данными для купратных МОС.

3. Для анализа ИЭ по кислороду с помощью формул (4)–(9) получим выражение для показателя изотопического сдвига  $T_c$ :

$$\alpha_O \equiv -\frac{\partial \ln T_c}{\partial \ln M_O} \approx \frac{1}{2\tilde{\omega}_0^2(\tilde{\lambda}_{pl} + \lambda_{ph})} \left[ \frac{\tilde{\lambda}_{pl}\omega_{LO}^2}{1 + \alpha_I n^2} + \lambda_{ph}\Omega_O^2 \right] \times \\ \times \left\{ 1 - \frac{1 + \tilde{\lambda}_\infty}{1 + \lambda_{pl} + \lambda_{ph} + \tilde{\lambda}_0} (\tilde{\mu}_C^*/\tilde{\Lambda})^2 \right\}. \quad (10)$$

Отсюда следует, что даже при  $\lambda_{ph} \ll \tilde{\lambda}_{pl}$  за счет неравенства  $\Omega_O^2 \gg \omega_{LO}^2(1 + \alpha_I n^2)^{-1}$  вклад ЭФВ в ИЭ может быть весьма существенным.

На рис.2 представлена зависимость  $\alpha_O$  от  $T_c$ , вычисленная с помощью формул (4)–(10) в соответствии с данными рис.1. Фактически такие убывающие с ростом  $T_c$  зависимости  $\alpha_O(T_c)$  были получены экспериментально для  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  в <sup>1</sup> при частичном замещении Y на Pr, в <sup>3</sup> для примеси Zn вместо Cu и в <sup>4</sup> при замещении Ba на La (рис.3). Так, например, в смешанном соединении  $YBa_2(Cu_{1-x}Zn_x)_3O_{7-\delta}$  добавка всего 9% Zn полностью подавляет сверхпроводимость <sup>3</sup>, а показатель ИЭ по кислороду убывает при уменьшении  $x$  от  $\alpha_O \approx 0,3$  при  $x = 0,08$  и  $T_c \approx 7$  K до  $\alpha_O \approx 0,03$  при  $x = 0,01$  и  $T_c \approx 80$  K (кривая 1).

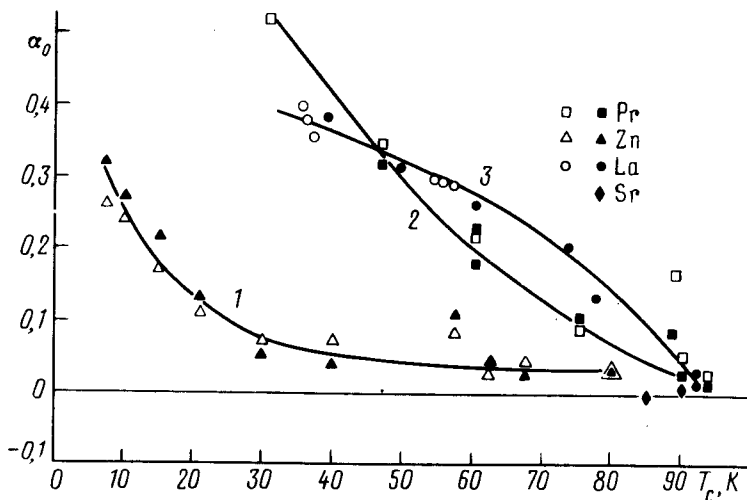


Рис.3.

Согласно <sup>1-3</sup>, уменьшение  $\alpha_O$  в  $Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  от максимального значения  $\alpha_O \approx 0,55$  при  $x = 0,5$  и  $T_c \approx 30$  K до  $\alpha_O \approx 0,02$  при  $x = 0$  и  $T_c = 92$  K в

чистом  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  (кривая 2 на рис.3) происходит, в основном, из-за возрастания концентрации допированных дырок при уменьшении содержания Pr, эффективная валентность которого  $z^* = 3,8$ , и почти не зависит от магнитного момента атомов Pr.

Это подтверждается также результатами экспериментов <sup>4</sup> по замещению Ba на La и Sr, атомы которых не имеют магнитного момента. При частичной замене Ba на La в  $\text{Y}(\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x)_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  происходит подавление сверхпроводимости (понижение  $T_c$ ) благодаря уменьшению концентрации мобильных дырок (в основном, в узкой 2D-зоне), которые локализуются на ионах  $\text{La}^{3+}$ , замещающих ионы  $\text{Ba}^{2+}$  в решетке. При уменьшении содержания La наблюдается падение  $\alpha_0$  от величины  $\alpha_0 \approx 0,4$  при  $x = 0,5$  и  $T_c \approx 40 \text{ K}$  до  $\alpha_0 \approx 0,01$  при  $x = 0$  и  $T_c \approx 90 \text{ K}$  (кривая 3 на рис.3), в качественном соответствии с рис.2 (кривая  $\alpha_0(T_c)$  при  $n = 2$ ).

Наряду с этим, в <sup>4</sup> наблюдался нулевой и даже отрицательный ИЭ по кислороду с понижением  $T_c$  в  $\text{Y}(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  при увеличении  $x$ . Кажется бы, замена Ba на изовалентный ему Sr вообще не должна влиять на  $T_c$  и  $\alpha_0$ . Но за счет меньшего радиуса ионов  $\text{Sr}^{2+}$  по сравнению с ионами  $\text{Ba}^{2+}$ , по-видимому, создаются благоприятные условия для пересыщения МОС кислородом и продвижения в область более высоких дырочных концентраций, в которой  $T_c$  после прохождения максимума начинает понижаться (рис.1), а показатель ИЭ по кислороду  $\alpha_0 < 0$  (рис.2).

Следует подчеркнуть, что зависимость  $\alpha_0$  от  $T_c$  в отсутствие узкой 2D-зоны вблизи УФ, а следовательно,  $\hbar$ -носителей ( $N_h = 0$ ) и ветви АП ( $\Omega_h = 0$ ), является прямо противоположной:  $\alpha_0$  нарастает с повышением  $T_c$  от отрицательных значений при низких  $T_c$  до положительных значений  $\alpha_0 \approx 0,4 \div 0,5$  при максимальных  $T_c$ , что типично для фононного механизма сверхпроводимости <sup>7,23</sup>, но противоречит экспериментальным данным для купратных МОС <sup>1-7</sup>.

Наиболее чистым экспериментом для определения величины и знака  $\alpha_0$  в области максимума и понижения  $T_c$ , который мог бы дать прямой ответ на вопрос о механизме ВТСП (при  $\alpha_0 \leq 0$  – плазмонный, а при  $\alpha_0 > 0$  – фононный), является частичное замещение Y на Ca (в <sup>2</sup> такая замена проводилась в присутствии 20% Pr) или Ba на K в  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ , а также тщательное измерение  $\alpha_0$  при изменении содержания кислорода или концентрации допирующих примесей вблизи максимума  $T_c$  в многослойных купратных МОС типа  $\text{BiSrCaCuO}$  и  $\text{TlBaCaCuO}$ .

В заключение выражаю искреннюю благодарность д-ру Дж.Франку, который прислал копии своих работ <sup>2,3</sup> до их опубликования, и А.Г.Назаренко за помощь в компьютерных расчетах.

1. J.P.Franck, J.Jung, M.A.-K.Mohamed et al., Phys. Rev. B **44**, 5318 (1991).
2. J.P.Franck, S.Gygas, J.Jung et al., Proc. of the Workshop on Elect. Struct. and Mechanisms for High  $T_c$  Superconduct., University of Miami, January 1991, N.Y-London: Plenum-Press, 1991.
3. J.P.Franck, A.Hratin, M.K.Yu et al., Proc. of the Workshop on Lattice Effects in High  $T_c$  Superconduct., Santa Fe, January 1992. Singapore: World Scientific, 1992.
4. H.J.Bornemann and D.E.Morris, Phys. Rev. B **44**, 5322 (1991).
5. B.Batlogg, R.J.Cava, L.W.Rupp et al., Phys. Rev. Lett. **61**, 1670 (1988).
6. H.Katayama-Yoshida, H.Hirooka, A.Oyamada et al., Physica C **156-158**, 481 (1988).
7. P.B.Allen, Nature **335**, 258 (1988).

8. Э.А.Пашицкий, ЖЭТФ **55**, 2387 (1968); СФХТ **3**, 2669 (1990).
9. D.Pines and J.R.Schrieffer, Phys. Rev. **124**, 1387 (1961).
10. J.Ruvalds, Adv. Phys. **30**, 677 (1981).
11. Э.А.Пашицкий, Укр.физ.жур. **14**, 1882 (1969).
12. Э.А.Пашицкий, В.Л.Макаров, С.Д.Терещенко, ФТТ **16**, 427 (1974).
13. Э.А.Пашицкий, Письма в ЖЭТФ **55**, 301 (1992).
14. J.W.Garland, Phys. Rev. **153**, 460 (1967).
15. H.Fröhlich, Phys. Lett. A **26**, 169 (1968); J.Phys. C **1**, 544 (1968).
16. Э.А.Пашицкий, В.М.Черноусенко, ЖЭТФ **60**, 1483 (1971).
17. Schmitt-Rink, C.M.Varma, A.E.Ruckenstein, Phys. Rev. Lett. **63**, 445 (1989).
18. Э.А.Пашицкий, Ю.М.Малозовский, А.В.Семенов, ЖЭТФ **100**, 465 (1991); Укр. физ. жур. **36**, 889 (1991).
19. О.В.Долгов, Е.Г.Максимов, УФН **138**, 95 (1982).
20. Э.А.Пашицкий, Письма в ЖЭТФ **55**, 332 (1992); **56**, 364 (1992).
21. М.В.Медведев, Э.А.Пашицкий, Ю.С.Пятилетов, ЖЭТФ **65**, 1186 (1973).
22. J.B.Torrance, A.Bezinge, A.I.Nazzari, and S.S.Parkin, Physica C **162-164**, 291 (1989).
23. Ю.С.Пятилетов, ФММ **36**, 679 (1973).