

А. С. Борухович,
О. Г. Резницких,
В. В. Осипов

К КОНТАКТНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО
СВЕРХПРОВОДНИКА $YBa_2Cu_3O_x$

Одним из направлений исследования высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП) является контактная спектроскопия, которая включает в себя как спектроскопию твердых тел с помощью туннельного эффекта (туннельная спектроскопия), так и спектроскопию проводников с участием электрических контактов с непосредственной проводимостью (микроконтактная спектроскопия). Однако, несмотря на многочисленные исследования, данные микроконтактных и туннельных исследований ВТСП довольно противоречивы. Сложность этих экспериментов заключается, во-первых, в том, что ВТСП обладают малой длиной когерентности ($\xi_0 = 0,18 \nu V_f / kT_c$ (1), где $V_f \sim 10^7$ м/с (2), следовательно, $\xi_0 \sim 10$ Å) и исследуемые образцы, как правило, далеки от идеальных монокристаллов. Из-за очень малых длин когерентности и свободного пробега контактные методы исследования в случае ВТСП являются методами исследования поверхностного слоя, а состав и структура материалов у поверхности обычно значительно отличаются от объема. Во-вторых, внутренней особенностью ВТСП, органически присущей этим материалам, является анизотропия их структуры и свойств. Следовательно, если в эксперименте удастся преодолеть вредное влияние поверхности и использовать высококачественные образцы, то пространственная анизотропия все же будет оказывать влияние на результаты экспериментальных исследований и требовать более точных измерений с пространственным разрешением. Несмотря на указанные трудности, в настоящее время уже имеется ряд обзорных работ, посвященных исследованию ВТСП методами туннельной и микроконтактной спектроскопии (3,4).

Среди реально полученных экспериментальных данных по туннелированию наблюдается большое разнообразие вида вольт-амперных характеристик (ВАХ) и их производных. Тем не менее общепризнано, что энергетическая щель ВТСП проявляет анизотропию на ВАХ туннельных контактов и численно равна $\Delta_c \sim 5$ мэВ, $\Delta_{ab} \sim 16+20$ мэВ в направлении, параллельном оси c , и в

плоскости (ab) соответственно [5,6]. Четкую анизотропию щели выделить не всегда удастся, так, например, имеются данные о выявлении щелевых особенностей при энергиях $\sim 6+27$ мэВ [7]. Наиболее воспроизводимые результаты получаются при исследовании качественных монокристаллов $YBa_2Cu_3O_n$ ($YBCO$), подвергнутых химическому травлению [8], либо при исследовании туннельных структур, изготовленных в режимах "in situ" с созданием контролируемого изоляционного барьера [9]. Независимость туннельных характеристик от материала барьера, его толщины и типа подложки предполагает, что они являются проявлением внутренних свойств $YBCO$. В защелевой области на производных ВАХ обычно наблюдаются структуры, соответствующие проявлению характеристических энергий фононов $\hbar\omega_d$, причем их положение по оси энергий отвечает аддитивным вкладам ($\hbar\omega_d$ плюс полусумма энергетических щелей), а зависимость $\frac{\partial^2 U}{\partial T^2}(U)$ позволяет восстановить функцию электрон-фононного взаимодействия $\alpha^2F(\omega)$ [8,4]. При возрастании температуры $T \rightarrow T_c$ щелевые и фононные особенности смешиваются в сторону меньших энергий в силу имеющейся температурной зависимости сверхпроводящей щели.

Как указано выше, наряду с туннельной спектроскопией используется микроконтактный (МК) метод исследования энергетической щели и электрон-фононного взаимодействия в ВТСП. МК метод позволяет обойти деградацию сверхпроводящих свойств ВТСП у поверхности. Моделью микроконтакта может служить отверстие диаметром d в тонкой, непроницаемой для носителей заряда перегородке. Тогда условие баллистического режима протекания тока через контакт будет $d < l_E, l_p$, где l_E, l_p - длины свободного пробега электронов по энергии и импульсу соответственно. При этом носители заряда приобретают энергию eV , соответствующую приложенному к контакту потенциалу. Как и туннельные спектры, зависимость от напряжения дифференциального сопротивления микроконтактов на основе ВТСП проявляет особенности в районе щелевых и фононных энергий (последние интерпретируются как результат неупругой релаксации носителей на колебаниях кристаллической решетки - фононах.) [3]. Их местоположение хорошо воспроизводится для данного микроконтакта, хотя детальная форма ВАХ заметно варьируется от контакта к контакту.

Наиболее общие результаты контактных измерений УВСО следующие: основная структура соответствует энергетической щели Δ величиной ~ 20 мэВ, отождествляемой, как правило, со сверхпроводимостью в плоскости ab . Часто присутствует низкоэнергетическая структура с $\Delta \sim 3-6$ мэВ, которая связывается или с проявлением энергетической щели в направлении оси c или с влиянием джозефсоновской среды исследуемых УВСО материалов. В рамках БКШ-теории сверхпроводимости параметр порядка $2\Delta/kT_c = 3.52$, но в применении к данному соединению по разным экспериментальным данным он определяется величинами от 1.7 до 12 [9]. Наряду с результатами, соответствующими теоретической зависимости $\Delta(T)$, имеются сведения, указывающие на независимость "щелевой" структуры ВАХ материалов ВТСП от температуры [10,11]. Такое поведение, когда структура не проявляет сдвига в сторону меньших напряжений смещения при повышении температуры до T_c и сохраняется даже при $T > T_c$, может являться отражением возможных особенностей электронного спектра в несверхпроводящей плотности состояний. Для объяснения подобных результатов допустимо привлекать модель биполярной сверхпроводимости. В частности, в работе А.С.Александрова и др. [12] выполнены расчеты ВАХ контакта S-I-N в случае, когда сверхпроводимость оксидного ВТСП описывается такой моделью.

Результаты, основанные на качественном рассмотрении модели взаимодействующих биполяронов, следующие:

- 1) ВАХ имеют сильную асимметрию при изменении полярности напряжения на контакте;
- 2) на ВАХ и ее производных при $V = W/2$ (где W - энергетическая ширина биполярной зоны) проявляется особенность, связанная с сильной энергетической зависимостью плотности биполярных состояний;
- 3) указанная особенность не исчезает при $T > T_c$.

В нашей работе ставилась задача с помощью микроконтактных и туннельных измерений в области температур 77-300К выявить возможные особенности электронного спектра ВТСП вблизи уровня Ферми в нормальном (несверхпроводящем) состоянии. Для этой цели использовались кристаллы $YBa_2Cu_3O_x$, выращенные из раствора в расплаве [13]. Содержание кислорода в них

соответствовало индексу $x = 6,9$, температура и ширина перехода в сверхпроводящее состояние $T_c = 92 \pm 1$ К, $\Delta T_c \leq 0,3$ К соответственно. Непосредственно перед измерениями кристаллы подвергались химическому травлению. Микроконтакт формировался при низкой температуре путем прижима электролитически заточенной вольфрамовой иглы к поверхности монокристалла. Исследование нелинейностей ВАХ контактов проводилось по стандартной модуляционной методике. Электросопротивление исследуемых контактов при $T=77$ К составляло $R_n = 50-300$ Ом.

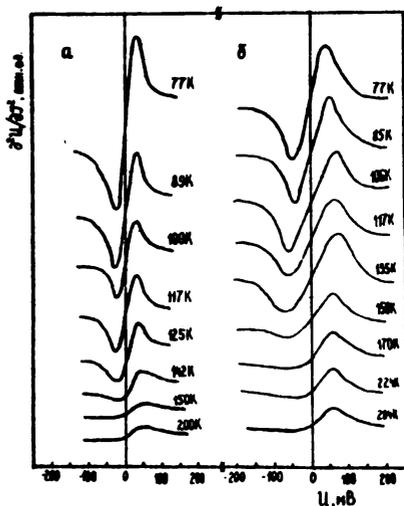


Рис. 1.

Проведены также аналогичные измерения на свежем сколе керамики $YBa_2Cu_3O_x$, характеризующейся следующими параметрами: $x = 6,9$; $T_c = 92$ К; $\Delta T_c \sim 0,5$ К.

ВАХ контактов $W-Y123$ оказались нелинейными во всем диапазоне температур. В ряде экспериментов на зависимости дифференциального сопротивления контактов от напряжения смещения $\frac{\partial U}{\partial I} = R_n(U)$ при $T = 77$ К отмечалась особенность, соответствующая проявлению энергетической щели сверхпроводника при данной температуре для смещений $U \approx 5+10$ мВ. Следует отметить, что полученная в наших экспериментах зависимость $R_n(U)$ присутствует в виде фона и в низкотемпературной туннельной и микроконтактной спектроскопии ВТСП [14], но в данных условиях она превалирует прежде всего вследствие выбранного нами диапазона температур. Отметим также, что аналогичные зависимости $\chi(U)$, $\frac{\partial U}{\partial I}(U)$ и $\frac{\partial^2 U}{\partial I^2}(U)$ получаются в ряде случаев при исследовании микроконтактных спектров полупроводников [15-17]. При этом значение ϕ_{U_n} (точка максимальной кривизны ВАХ) для полупроводника соответствует ширине запрещенной зоны E_g . Поэтому можно предположить, что в

данном случае подобное поведение зависимости $R_{\Delta}(U)$ также обусловлено особенностью строения электронного спектра сверхпроводника в нормальном состоянии и определяется переходом носителя заряда в электронном спектре сверхпроводника при активации его баллистическим носителем.

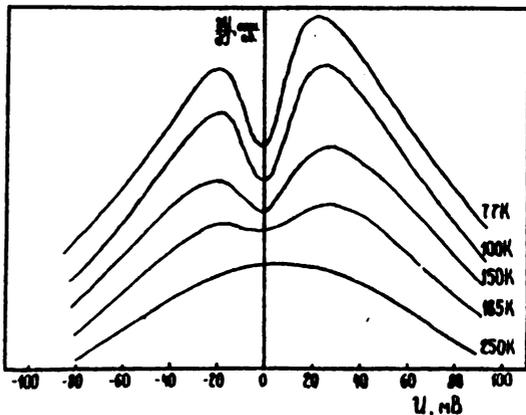


Рис.2.

С целью более точного выделения таких возможных особенностей на $R_{\Delta}(U)$ были проведены измерения зависимостей $\frac{\partial^2 U}{\partial I^2}(U)$ в этом же интервале температур (рис.1).

Для всех исследованных контактов зависимости $\frac{\partial^2 U}{\partial I^2}(U)$ при $T = 77$ К являются центрально-симметричными относительно точки инверсии напряжения смещения. Но при увеличении температуры свыше $T \geq 120$ К эта симметрия нарушается. При этом интенсивность максимумов убывает. В данном случае несимметрия функции $\frac{\partial^2 U}{\partial I^2}(U)$ при высоких температурах может быть обусловлена выпрямляющими свойствами контакта.

В вышеописанных условиях эксперимента исследованы также ВАХ контактов туннельного типа S-I-N, где S-монокристалл γI_{23} , N-In, I-естественный "полупроводниковый" барьер. Сопротивление контакта при $T \sim 300$ К составляло в этом случае $r \sim 200$ Ом. На рис.2 представлены зависимости $R_{\Delta}(U)$ на туннельном контакте, полученном на одном из исследуемых образцов. Видно, что положение их максимумов существенно асимметрично относительно полярности напряжения смещения на контакте и соответствует смещениям $U \approx 30$ мэВ и $U \approx 20$ мэВ.

Для возможной интерпретации вышеприведенных данных воспользуемся результатами расчетов электронной плотности состояний орто-фазы γI_{23} вблизи поверхности Ферми [18,19]. Из

них следует, что для данного ВТСП вблизи уровня Ферми E_F в диапазоне энергий ($-200 \text{ мэВ} \leq E \leq 200 \text{ мэВ}$) существуют пики плотности состояний электронов $N(E)$, определяемые валентными связями между ионами меди и кислорода (в частности, p-связью между ионами в положениях S_{41}, O_1, O_4). Пики плотности состояний расположены как ниже E_F на величину $\sim 30 \text{ мэВ}$, так и выше E_F на величину $\sim 20 \text{ мэВ}$. Возможные переходы электронов между этими двумя пиками по аналогии с полупроводником [15-17] определяют проводимость контакта металл-ВТСП и отражаются на его микроконтактных спектрах. Действительно, как следует из экспериментальных данных, положение максимума U_m на зависимостях $\frac{\partial^2 U}{\partial T^2}(U)$ (см. рис.1.) отвечает энергиям $45 + 50 \text{ мэВ}$, т.е. вполне соответствует энергетическому интервалу между названными пиками в плотности состояний в спектре γ_{123} . Аналогичные результаты получены при исследовании спектров энергетических потерь пучка свободно падающих на поверхность монокристалла γ_{123} электронов, установившими, что порог их поглощения при $T > T_c$ наблюдается для энергий $E \cong 40+45 \text{ мэВ}$ [20].

Результаты этого эксперимента с учетом теоретических воззрений [12] не противоречат и модели спиновых биполяронов, предложенной Моттом для меднооксидных ВТСП [21]. Названная теория исходит из модели существования спиновых поляронов в нормальном состоянии сверхпроводника, а сверхпроводимость возникает при объединении двух подобных псевдочастиц в одну - биполярон с зарядом $2e$ - за счет диэлектризации электронного спектра. Такие псевдочастицы, как показано в работе [21], способны существовать и при температурах $T \geq T_c$. Вполне возможно, что энергия образования этих псевдочастиц (т.е. ширина биполяронной зоны) соответствует как раз величине $\sim 50 \text{ мэВ}$.

Таким образом, настоящие микроконтактные и туннельные измерения свидетельствуют в пользу существования в электронном спектре γ_{123} вблизи уровня Ферми при температурах $T \leq 200 \text{ К}$ двух пиков плотности состояний, отстоящих от него соответственно на -30 мэВ и $+20 \text{ мэВ}$, а также не противоречат вышеупомянутым модельным представлениям работ [12,21] о возможном существовании спиновых биполяронов в электронном спектре оксидного ВТСП при $T > T_c$.

Литература

1. Шмидт В.В. Введение в физику сверхпроводников. М:Наука,1982.
2. Tao H., Chen Y. et al. Electron tunneling study of single crystal BCSCO superconductors // Physica C,1989,V.162-164. P.1127-1128.
3. Янсон И.К. Контактная спектроскопия высокотемпературных сверхпроводников (Обзор) // ФНТ.1991.Т.17. №3. С.275-299.
4. Свистунов В.М., Белоголовский М.А., Хачатуров А.И. Электрон-фононное взаимодействие в высокотемпературных сверхпроводниках // УФН. 1993.Т.163.С.61-79.
5. Gurvitch M., Valles J.M. et al. Reproducible tunneling data on chemically etched single crystals of $YBa_2Cu_3O_7$ // Phys.Rev.Lett. 1988. V. 63. №9.
6. Iguchi I., Wen Z. Tunnel gap structure and tunneling model of the anisotropic $YBaCuO/I/Pb$ junctions // Physica C.1991. V.178. №1-3. P.1-10.
7. Wilking R., Amman M. et al. Tunneling spectroscopy of $YBa_2Cu_3O_7$ thin films using a cryogenic scanning tunneling microscope // Phys.Rev.B.1990. V. 41. №13A. P. 8904-8911.
8. Вольф Е.Л. Принципы электронной туннельной спектроскопии. Киев:Наук. думка,1990.
9. Заварицкий Н.В. Энергетическая щель в спектре возбуждений оксидных сверхпроводников // УФН.1990.Т.160. Вып.9.С.177-200.
10. Тху Минь Нгуен, Пономарев Я.Г. Туннельная спектроскопия высокотемпературного сверхпроводящего соединения $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$. II Всесоюзная конференция по ВТСП: Тез.докл.(Киев,сентябрь 1989).Киев,1989.Т.2.С.210-211.
11. Walsh Tomas, Moreland John, Ono R.H., Kalkur T.S. Bi-Sr-Ca-Cu-O thin-film energy gap as a function of temperature and force applied to squeezable-electron-tunneling junctions // Phys. Rev. B.1991. V. 41. №3B. P. 11492-11495.
12. Александров А.С., Казеко М.П., Рубин С.Г. Туннелирование в биполярных сверхпроводниках: контакт сверхпроводник - нормальный металл // ЖЭТФ.1990.Т.98. Вып.5(11).С.1656-1671.
13. Наумов С.В., Чеботаев Н.М., Жеребцова Н.В., Костылев В.А. Процессы фазообразования в системе $CuO-CuBaO_2$ и новый метод выращивания монокристаллов $YBa_2Cu_3O_x$ // ФММ.1992. №1. С.90-92.
14. Gurvitch M., Valles J.M., Dynes R.C., Cucolo A.M.,

- Schneemeyer L.F. Reproducibility in tunneling achieved through liquid etching of YBCO // *Physica C*. 1989. V. 162-164. P. 1067-1069.
15. Осипов В.В., Михайлов В.И., Самохвалов А.А., Чеботаев Н.М. Вольт-амперные характеристики контакта металл - ферромагнитный полупроводник HgCr_2Se_4 // ФТТ. 1989. Т. 31. №9. С. 37-40.
 16. Осипов В.В., Морозова Н.А., Кочев И.В. Электрические свойства контакта металл - ферромагнитный полупроводник HgCr_2Se_4 р-типа // ФТТ. 1991. Т. 33. №8. С. 2293-2297.
 17. Осипов В.В., Кочев И.В., Выводнов Э.Б., Самохвалова А.А. Микроконтактный спектр CuO // ФТТ. 1992. Т. 34. №3. С. 983-985.
 18. Massida S., Gu Jacjum, Freeman A.J., Kotlling D.D. Electronic structure and properties of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, a low dimensional, low density of states superconductor // *Phys. Lett. A*. 1987. V. 122. №3-4. P. 199-202.
 19. Orti E., Lambin Ph., Bredas J.L., Vigneron J.P. et al. Band structure of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ in relation with the oxygen vacancy distribution // *Solid State comm.* 1987. V. 64. №3. P. 311-316.
 20. Persson B.N., Demuth J.E. High-resolution electron-energy-loss study of the surfaces and energy gaps of cleaved high-temperature superconductors // *Phys. Rev. B*. 1990. V. 42. №13. P. 8057-8073.
 21. Mott N.F. Polaron model of high-temperature superconductors // *J. Phys: Condens. matt.* 1993. V. 6. P. 3487-3506.