

УДК 537.362

ЗАРЯДОВЫЕ СОСТОЯНИЯ И МЕХАНИЗМЫ ЛЕГИРОВАНИЯ В ОКСИДНЫХ ВТСП СИСТЕМАХ

Н. В. Аншукова, А. И. Головашкин, Л. И. Иванова, А. П. Русаков

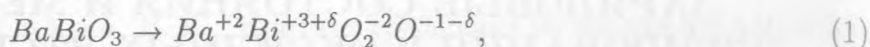
С единой точки зрения рассмотрено зарядовое состояние различных (оксидных, оксигалогенидных) ВТСП систем и его изменение при легировании.

Ранее нами была рассмотрена схема образования исходной диэлектрической фазы ВТСП систем (систем, содержащих сверхпроводящие соединения с высокими критическими температурами T_c) [1 - 4]. Было показано, что такое исходное диэлектрическое состояние с запрещенной щелью $E_g \simeq 1 - 2$ эВ образуется из-за наличия одной выделенной частично ковалентной связи меди с ближайшим кислородным окружением и структурного упорядочения этих связей. Речь идет об эпикальной связи $Cu-O$, которая имеет более высокую степень ковалентности по сравнению с другими связями $Cu-O$. При этом один из двух эпикальных ионов кислорода в ячейке имеет пониженный заряд по сравнению с другими ионами кислорода. Такая картина эквивалентна локализации тяжелой дырки на эпикальной связи $Cu-O$. Нами было также показано, что такой же механизм упорядочения локализованных дырок может осуществляться в оксигалогенидных ВТСП системах, где роль эпикальных ионов играют ионы галогенов Cl, F [4, 5].

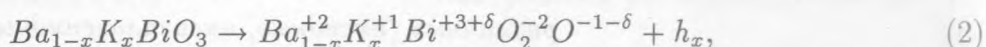
Легирование в оксидных и оксигалогенидных ВТСП системах приводит к появлению свободных носителей и переходу в металлическое состояние при достаточно высоком его уровне. Таким образом, в рассматриваемых системах существует два типа носителей заряда - локализованные на эпикальных ковалентных связях тяжелые дырки с возможными перескоками (туннелированием) между ними и свободные носители.

В настоящей работе будут рассмотрены особенности зарядового состояния ВТСП систем и обсуждены механизмы легирования, приводящие к разным типам концентрационных фазовых переходов. Рассмотрение удобно начать с простейшего примера ВТСП

системы $B_{1-x}K_xBiO_3$ (ВКВО), где в кислородном октаэдре вместо иона меди (как в других ВТСП) находится ион висмута. Исходное диэлектрическое состояние с $E_g \simeq 2$ эВ в этой системе, реализуемое в соединении $BaBiO_3$, может быть упрощенно представлено как

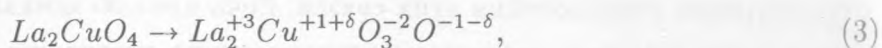


где символы $Bi^{+3+\delta}$ и $O^{-1-\delta}$ обозначают указанную выше ковалентную связь или локализованную дырку на эпикальной связи $Bi-O$. При легировании калием возникают свободные дырочные носители и формула основного состояния этого соединения может быть записана как

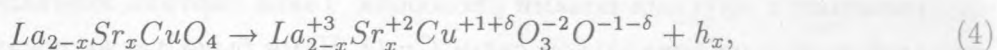


где h_x – концентрация легких свободных дырок на одну ячейку, определяемая концентрацией ионов калия K_x . Как показывают эксперименты по фотоэмиссии [6], для этого соединения $\delta \simeq 0,03 - 0,05$. В этих экспериментах определялась примесь $6s$ -состояний висмута к $2p$ -состояниям кислорода у потолка валентной зоны, которая составила 3-5%, что эквивалентно указанным выше значениям δ .

Зарядовое состояние исходной диэлектрической фазы ВТСП систем типа $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ можно записать как

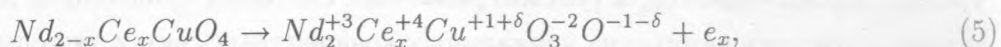


где $\delta \simeq 0,3 - 0,4$ [7]. При легировании стронцием возникает состояние типа



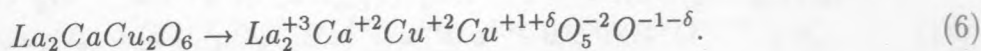
где концентрация свободных дырок определяется концентрацией стронция.

Для соединений типа $Nd_{2-x}Ce_xCuO_4$ диэлектрическое состояние описывается формулой, аналогичной (3). Однако при легировании этого соединения церием из-за его большей валентности по сравнению с валентностью неодима возникают свободные электроны, что можно описать формулой

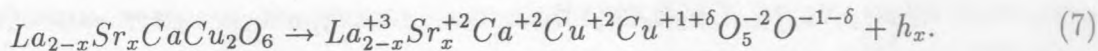


где e_x – концентрация свободных электронов на ячейку, определяемая концентрацией ионов церия. В приведенных выше примерах для простоты мы пренебрегали эффектом частичного "залипания" свободных носителей на энергетических уровнях примесных центров в запрещенной зоне при малых h_x, e_x .

В более сложном случае ВТСП системы типа $La_{2-x}Sr_xCaCu_2O_6$ диэлектрическое состояние записывается как



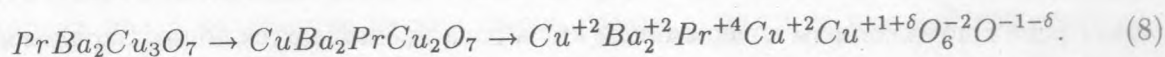
Переход в металлическое состояние в этой системе можно осуществить легированием стронцием:



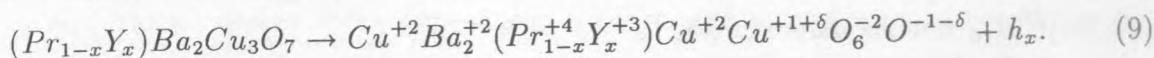
В этом соединении вместо кислородного октаэдра имеется полиэдр, в котором находятся два слоя CuO_2 . В таком полиэдре, как и выше в кислородных октаэдрах, существует всего одна выделенная ковалентная связь иона Cu с эпикальным кислородом. В результате из-за наличия двух эпикальных ионов кислорода с разной валентностью возникают два разных зарядовых состояния ионов меди Cu^{+2} и $Cu^{+1+\delta}$, где величина $\delta \approx 0,4$ по аналогии с другими купратными ВТСП.

В соединениях типа $TlBa_2CaCu_2O_7$, $BiSr_2CaCu_2O_7$, $YBa_2Cu_3O_7$ между кислородными полиэдрами находятся промежуточные слои TlO , BiO или цепочки CuO . Эти соединения можно рассматривать как предельные случаи (при $x \rightarrow 1$), возникающие при легировании в системах $TlBa_2(Y_{1-x}Ca_x)Cu_2O_7$, $BiSr_2(Y_{1-x}Ca_x)Cu_2O_7$, $(Pr_{1-x}Y_x)Ba_2Cu_3O_7$.

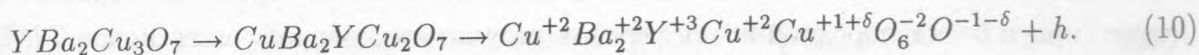
Для ВТСП системы $(Pr_{1-x}Y_x)Ba_2Cu_3O_7$ исходное диэлектрическое состояние (т.е. соединение при $x = 0$) может быть записано как



При частичной замене празеодима на иттрий возникает проводящее состояние p -типа

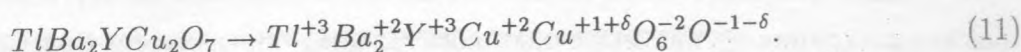


В предельном случае $x = 1$ получено хорошо известное соединение $YBa_2Cu_3O_7$, зарядовое состояние которого записывается в виде

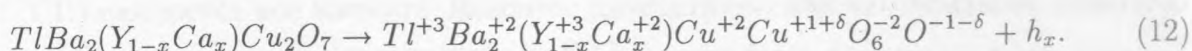


Здесь концентрация легких дырок h соответствует полной замене ионов Pr^{+4} на Y^{+3} .

По аналогии для систем $TlBa_2(Y_{1-x}Ca_x)Cu_2O_7$ исходное диэлектрическое состояние ($x = 0$) записывается как

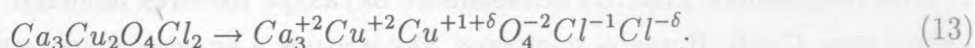


При замене иттрия на кальций возникает проводящее состояние

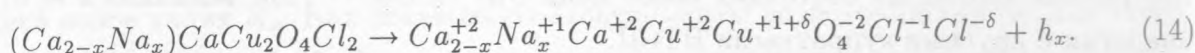


При $x = 1$ получается известное ВТСП соединение $TlBa_2CaCu_2O_7$. Для системы $BiSr_2Y_{1-x}Ca_xCu_2O_7$ формулы аналогичны (11) – (12) с заменой Tl на Bi и Ba на Sr .

Аналогично могут быть записаны основные состояния оксигалогенидных ВТСП систем типа $(Ca_{2-x}Na_x)CaCu_2O_4Cl_2$. Исходное диэлектрическое состояние этой системы ($x = 0$) с эпикальными ионами галогена записывается как

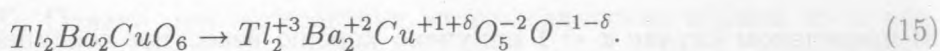


Проводящее состояние возникает при замене ионов Ca , находящихся в плоскостях эпикальных ионов хлора, на ионы Na :

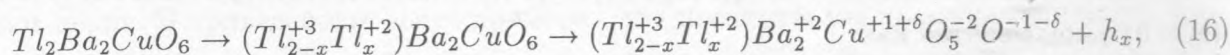


Здесь эпикальные ионы хлора обладают разной валентностью.

Рассмотренные выше случаи могут быть определены как случаи "нормального" легирования ВТСП систем с заменой одного элемента на другой с отличающейся валентностью. Однако существуют и другие способы легирования. Один из таких способов, который реализуется, например, в соединениях типа $Tl_2Ba_2CuO_6$, $Tl_2Ba_2CaCu_2O_8$ и т.д., а также в соединениях, где таллий и барий заменены соответственно на Bi и Sr , можно условно назвать "самолегированием". В этих соединениях после отжига в атмосфере с пониженным содержанием кислорода наблюдаются волны зарядовой плотности (ВЗП) в слоях TlO или BiO , что указывает на наличие в этих соединениях ионов Tl (или Bi) с разной валентностью. Исходное диэлектрическое состояние соединения $Tl_2Ba_2CuO_6$ можно записать как

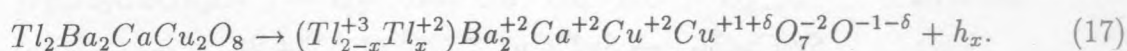


Проводящее состояние в таком соединении получается после обработки образцов в вакууме (или в бескислородной атмосфере), в результате которой часть ионов Tl^{+3} восстанавливается до Tl^{+2} , что и приводит к появлению ВЗП в слоях TlO . По аналогии с соединением $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ (формула (4)) проводящее состояние можно записать как



где концентрация легких дырочных носителей h_x определяется долей Tl_x^{+2} .

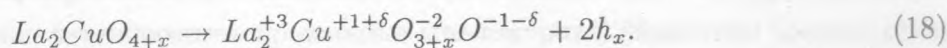
Для более сложного соединения $Tl_2Ba_2CaCu_2O_8$ проводящее состояние, получающееся после обработки в вакууме, записывается как



Формулы, аналогичные (15) – (17), получаются и для соединений $Bi_2Sr_2CuO_6$, $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$.

Таким образом, исходное диэлектрическое состояние ВТСП систем может быть переведено в проводящее состояние за счет восстановления части ионов Tl^{+3} до Tl^{+2} (или Bi^{+3} до Bi^{+2}). Концентрации легких дырочных носителей h_x определяются концентрациями Tl_x^{+2} или Bi_x^{+2} . Такой механизм введения свободных носителей за счет эффекта зарядового диспропорционирования ионов Tl или Bi выше был назван "самолегированием". Механизмы "нормального" легирования и "самолегирования" могут осуществляться и одновременно, как, например, в соединениях типа $Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_{10}$ и других.

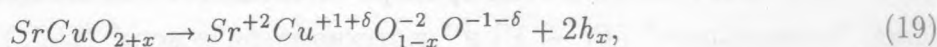
Выше были рассмотрены два способа изменения зарядового состояния ВТСП систем при легировании. Существует еще один тип легирования – "нестехиометрическое" легирование, при котором нарушается стехиометрия, например, по кислороду в оксидных или по галогену в оксигалогенидных ВТСП. В системе La_2CuO_{4+x} проводящее состояние (сверхпроводимость с $T_c \simeq 40 K$) возникает, в отличие от случая (4), при наличии избыточного количества кислорода по схеме



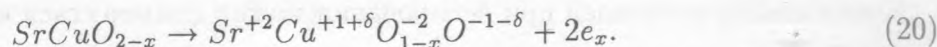
Коэффициент два в количестве легких дырок связан с тем, что каждый избыточный ион кислорода может вносить до двух легких дырок.

По аналогии с La_2CuO_{4+x} исходное диэлектрическое состояние соединения $PrBa_2Cu_3O_{7+x}$ также может быть переведено в состояние вырожденного полупроводника и сверхпроводника с $T_c \simeq 90 K$ [8] изменением концентрации x кислорода.

В системах с плоским кислородным окружением ионов Cu типа $SrCuO_{2\pm x}$ возможны проводящие состояния как p , так и n -типа по схемам

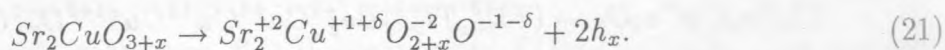


или

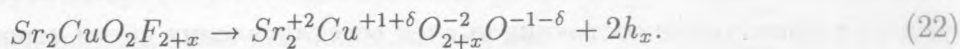


Здесь h_x и e_x – концентрации соответственно легких дырок и электронов проводимости, определяемые отличием состава по кислороду от стехиометрического.

Другой пример изменения зарядового состояния при нестехиометрическом легировании для ВТСП систем с плоским кислородным окружением Sr_2CuO_{3+x} дается схемой

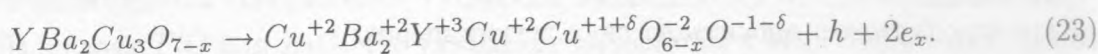


Если эпикальными ионами являются ионы галогена, как в системе $Sr_2CuO_2F_{2+x}$, то проводящее состояние возникает по схеме



Легирование за счет отклонения от стехиометрии (по кислороду, галогену или другому элементу) было определено как "нестехиометрическое" легирование.

Выше рассмотрены переходы в проводящее (а при сильном легировании – в металлическое) состояние из исходного диэлектрического состояния. Обычно такой переход называют концентрационным переходом диэлектрик-металл. Однако в этих системах существует и другой тип перехода из металлического в диэлектрическое состояние, а именно в состояние компенсированного диэлектрика. В качестве примера рассмотрим систему $YBa_2Cu_3O_{7-x}$. При $x = 0$ проводящее состояние p -типа описывается формулой (10). С ростом x возникают вакансии кислорода – донорные состояния, которые приводят к появлению носителей n -типа. Эти носители компенсируют носители p -типа. В результате при $x \approx 0,5$ возникает переход в состояние компенсированного диэлектрика. Зарядовое состояние этой системы с взаимной компенсацией носителей описывается формулой



Из (23) видно, что при $x = 0,5$ должно возникать состояние компенсированного диэлектрика. При дальнейшем росте x происходит восстановление ионов меди в цепочках CuO . Фактически восстановление ионов меди в цепочках начинается при $x < 0,5$, поэтому переход металл – компенсированный диэлектрик в $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ на опыте наблюдается при $x > 0,5$. Фактически в этом примере наблюдается комбинация двух типов легирования, "нормального" ($Pr \rightarrow Y$) и "нестехиометрического" (O_{7-x}), приводящих к двум разным типам носителей (p и n), компенсирующих друг друга.

Компенсация носителей при легировании может применяться не только для перевода ВТСП системы в состояние компенсированного диэлектрика, но и для регулировки концентрации свободных носителей с целью оптимизации T_c . Примером является система типа $HgBa_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+3-z}$. Для случая $n = 2$ зарядовое состояние с двумя

группами носителей описывается формулой

$$HgBa_2CaCu_2O_{7-z} \rightarrow Hg^{+2}Ba_2^{+2}Ca^{+2}Cu^{+2}Cu^{+1+\delta}O_{6-z}^{-2}O^{-1-\delta} + 2h + 2e_z. \quad (24)$$

Эта формула получается как предельный случай соединения

$$\begin{aligned} & (A_{1-x}Hg_x)Ba_2(Y_{1-y}Ca_y)Cu_2O_{7-z} \rightarrow \\ & \rightarrow (A_{1-x}^{+3}Hg_x^{+2})Ba_2^{+2}(Y_{1-y}^{+3}Ca_y^{+2})Cu^{+2}Cu^{+1+\delta}O_{6-z}^{-2}O^{-1-\delta} + h_x + h_y + 2e_z, \end{aligned} \quad (25)$$

где A – трехвалентный элемент, h_x и h_y – концентрации легких дырок, возникающие при "нормальном" легировании и определяющиеся концентрациями ионов Hg_x и Ca_y соответственно, e_z – концентрация электронов проводимости, возникающая из-за "нестехиометрического" легирования (вакансий по кислороду). При $x = y = z = 0$ имеем исходное диэлектрическое состояние. При $x = y = 1$ и $z = 1/2$ имеем проводящее состояние с концентрацией $h_x + h_y + 2e_z = 2h + e = h$. Это состояние по плотности свободных носителей на ячейку аналогично случаю $YBa_2Cu_3O_7$ (формула (10)) и соответствует максимальному T_c этого соединения.

В заключение отметим, что в ВТСП системах существуют фазовые переходы диэлектрик – вырожденный полупроводник при "нормальном" легировании и "нестехиометрическом" легировании. Кроме того, наблюдаются переходы из состояния вырожденного полупроводника в состояние компенсированного диэлектрика. При этом во всех состояниях существуют локализованные дырки на ковалентных связях металл-эпикальный ион. Их упорядочение приводит к диэлектрическому состоянию. Рассмотренные выше способы легирования в оксидных и оксигалогенидных ВТСП системах позволяют регулировать концентрацию свободных носителей. Взаимодействие этих свободных носителей с возбуждениями в системе локализованных дырок приводит к высокотемпературной сверхпроводимости.

Работа поддерживается РФФИ и Научным советом ГНТП "Актуальные направления в физике конденсированных сред".

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Anshukova N. V., Golovashkin A. I., Ivanova L. I., Rusakov A. P. Progress in high- T_c superconductivity, **32**, 403 (1992).

- [2] Аншук ова Н. В., Головашкин А. И., Иванова Л. И. и др. ЖЭТФ, **108**, 2132 (1995).
- [3] Аншук ова Н. В., Головашкин А. И., Иванова Л. И. и др. ФТТ, **38**, 2319 (1996).
- [4] Anshukova N. V., Golovashkin A. I., Ivanova L. I. et al. Physica C, **237**, N 1/2, 151 (1996).
- [5] Аншук ова Н. В., Головашкин А. И., Иванова Л. И., Русаков А. П. Краткие сообщения по физике ФИАН, N 11-12, 36 (1996).
- [6] Ruckman R. W., Di Marzio D., Jeon Y. et al. Phys. Rev., **B39**, 7359 (1989).
- [7] Pickett W. E. Rev. Mod. Phys., **61**, 433 (1989); Fink J., Nucker N., Alexander M. Physica C, **185-189**, 45 (1991).
- [8] Blacksted H. A., Chrisey D. S., Dow J. D. et al. Phys. Lett., **A207**, 109 (1995).

Поступила в редакцию 15 мая 1997 г.