

УДК 537.362

ЭЛЕКТРОННАЯ И СТРУКТУРНАЯ НЕУСТОЙЧИВОСТЬ ВТСП СИСТЕМ

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

Рассмотрены механизмы образования и упорядочения тяжелых дырок и их влияния на фазовые переходы диэлектрик-металл при легировании в ВТСП системах. Показано, что локализованные дырки являются ключевым фактором, приводящим к электронным структурным неустойчивостям и к возникновению высокотемпературной сверхпроводимости.

Большое многообразие ВТСП систем (систем, в которых имеются высокотемпературные сверхпроводящие соединения), фазовых переходов диэлектрик-металл в них, особенностей их легирования удастся понять в рамках единого физического представления [1 – 5]. В рамках этого представления исходное диэлектрическое состояние возникает из-за появления локализованных дырок на эпикальных связях и их упорядочения в кристалле. Это эквивалентно появлению волны зарядовой плотности (ВЗП) и соответствующей диэлектризации электронного спектра с энергетической щелью $E_g \simeq 2\text{ эВ}$. Взаимодействие свободных носителей, возникающих при легировании, с возбуждениями в системе локализованных дырок (короткодействующими экситонами) приводит к высокотемпературной сверхпроводимости. Ниже будет рассмотрена физическая причина возникновения локализованных зарядов на эпикальных связях и ряд следствий этого, приводящих к электронным и структурным неустойчивостям (фазовым переходам) в ВТСП системах.

Во всех этих системах ион меди окружен ионами кислорода или галогена. Это окружение имеет вид октаэдра как в $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ или $Sr_2CuO_2F_2$, полиэдра как в $TlBa_2CaCu_2O_7$, ромба как в $SrCuO_2$. Во всех этих случаях существует эпикальная пара ионов с кислородом или галогеном с разной валентностью. Опыт показывает, что

ионы Cu смещены к одному из экикальных ионов [6]. Аналогичная картина наблюдается и для висмутовых ВТСП систем, где вместо ионов Cu в кислородном октаэдре находится ион Bi [7]. Наблюдаемый магнитный момент металлического иона во всех случаях заметно меньше магнетона Бора μ_B и составляет от единиц процентов до 40% от μ_B . Новые тщательные эксперименты, выполненные на наиболее совершенных образцах ВТСП, показывают, что скачок теплоемкости при T_c имеет λ -форму (как в 4He) [8, 9]. Это несомненно указывает на локальный характер сверхпроводящего спаривания. В то же время при $T > T_c$ надежно установлено существование поверхности Ферми в ВТСП. Это свидетельствует в пользу реального спаривания свободных носителей заряда при $T < T_c$. Однако измерения теплоемкости при $T \rightarrow 0$ на качественных образцах ВТСП показывают, что коэффициент при линейном по T члене электронной теплоемкости γ отличен от нуля [9]. Причем, надежно установлено, что это связано с внутренними свойствами образцов, а не с наличием примесей или дефектов.

Эти новые экспериментальные результаты трудно объяснить в рамках известных современных моделей сверхпроводимости. Поэтому необходимо прежде всего понять физические механизмы, приводящие к наблюдаемым экспериментальным данным.

В простейшем случае отдельного кислородного октаэдра вокруг иона меди возникает резонансное вырождение $3d$ -уровней иона меди и p -уровней иона кислорода в оксидах или галогена в оксигалогенидах. Такое вырождение приводит к электронной неустойчивости системы относительно структурной перестройки. Снятие этого вырождения с выигрышем энергии приводит к деформации одной из ионно-ковалентной связей иона меди с экикальным ионом кислорода. Этот эффект в твердом теле иногда называют или эффектом Яна-Теллера, или эффектом образования "нецентрального" иона. Такое уменьшение расстояния между ионом Cu и экикальным ионом кислорода приводит к большому перекрытию их электронных оболочек, т.е. к увеличению степени ковалентности этой связи. Это эквивалентно перетеканию части электронного заряда с данного экикального иона на ион меди. Таким образом, валентность данной пары ионов понижается на некоторую величину. Валентность меди меняется от Cu^{+2} до $Cu^{+(1+\delta)}$, валентность соответствующего экикального кислорода уменьшается с O^{-2} до $O^{-(1+\delta)}$. Такой процесс увеличения доли ковалентности экикальной пары по сравнению с другими связями $Cu-O$ в октаэдре можно представить как появление локализованной дырки на этой выделенной экикальной связи ("дырочной" связи) $Cu-O$. Таким образом, на каждый кислородный октаэдр (а в более общем случае на каждый кислородный полиэдр) приходится только одна тяжелая локализованная дырка. Это означает также, что в

кристалле ВТСП системы существуют две различные по длине связи медь-эпикальные ионы.

Во введенной выше величине эффективного заряда $1+\delta$ значение $\delta (> 0)$ определяется из опытов по фотоэлектронной эмиссии и меняется от 0,03 для $Ba_{1-x}K_xBiO_3$ (ВКВО) до 0,4 для купратных ВТСП [4]. Величина δ характеризует степень подмешивания медных состояний к кислородным (для купратных ВТСП) на уровне химпотенциала. При росте δ локализованный на связи $Cu-O$ заряд смещается к иону Cu . Т.е. при $\delta \rightarrow 0$ (как в ВКВО) этот заряд расположен на связи в непосредственной близости от иона кислорода.

До тех пор пока такие локализованные дырки в разных октаэдах кристалла не упорядочены, система находится в металлическом состоянии, при котором зоны проводимости заполнены наполовину. Такое состояние будем называть праметаллом. Получить такое праметаллическое состояние возможно удастся закалкой образцов от высоких температур. Такое электронное состояние с половинным заполнением зоны, как известно, неустойчиво и может понизить свою энергию путем образования диэлектрической щели на поверхности Ферми. Это достигается с помощью удвоения периода решетки, для чего необходимо упорядочение эпикальных (дырочных) связей, т.е. появление ВЗП. Диэлектрическое состояние, образующееся в результате такой перестройки, будем называть исходным диэлектрическим состоянием. В случае ионов Cu это состояние может быть антиферромагнитным (например, в $BaBiO_3$). На рис. 1 переход из состояния праметалла в состояние исходного диэлектрика обозначен цифрой 1. Отметим здесь возможность появления в кристалле ВТСП системы упорядоченных областей ("доменов"), разделенных неупорядоченными прослойками.

При легировании возникает проводящее состояние, с ростом легирования оно переходит в состояние вырожденного полупроводника. Экспериментально это проявляется как переход диэлектрик-металл с плохой проводимостью (Д-М). Опыт показывает, что такая электронная неустойчивость не сопровождается заметной структурной неустойчивостью.

При понижении температуры в фазе вырожденного полупроводника возникает сверхпроводящее состояние. Величина критической температуры T_c при этом переходе определяется концентрацией легирующей примеси, т.е. концентрацией свободных носителей, и механизмом их спаривания через короткодействующие экситоны (локальные бозоны) [1 - 5]. На рис. 1 переход Д-М обозначен цифрой 2. Такое состояние характеризуется целым рядом аномалий физических свойств - λ -типом скачка теплоемкости при T_c , положительной кривизной температурной зависимости верхнего критического магнитного



Рис. 1. Схема основных последовательных электронных и структурных перестроек в ВТСП системах при легировании. Стрелками показаны процессы: (1) упорядочение ковалентных (дырочных) связей; (2) фазовый переход диэлектрик – вырожденный полупроводник (Д-М); (3) переход (кроссовер) в состояние "хорошего" металла при повышении уровня легирования; (4) переход вырожденный полупроводник – компенсированный диэлектрик, например, при введении вакансий кислорода.

поля $H_{c2}(T)$, аномалиями теплового расширения [1 – 5], отличием от нуля коэффициента в электронной теплоемкости [2, 9]. Последний эффект для ВТСП связан с вкладом в электронную теплоемкость тяжелых дырок, обладающих некоторой подвижностью в состоянии вырожденного полупроводника. Подробнее этот эффект ($\gamma \neq 0$) для частного случая ВКВО рассмотрен нами ранее [2].

При еще большем легировании происходит постепенный переход в состояние металла с хорошей проводимостью (как правило, n -типа). При этом щель E_g полностью исчезает. На рис. 1 этот переход отмечен цифрой 3. Такой металл может характеризоваться обычной фоновой сверхпроводимостью. В таком металле отсутствуют отмеченные выше аномалии $H_{c2}(T)$, скачка теплоемкости, коэффициента теплового расширения и т.д.

Из состояния вырожденного полупроводника ВТСП система может быть переведена в состояние компенсированного диэлектрика, в котором концентрация легких дырочных

носителей компенсируется концентрацией электронов. Технологически такая компенсация в различных ВТСП системах проще всего осуществляется откачкой кислорода, т.е. созданием кислородных вакансий. На рис. 1 этот переход отмечен цифрой 4. Примером такого перехода является переход от $YBa_2Cu_3O_7$ к $YBa_2Cu_3O_6$.

Таким образом, при легировании в ВТСП системах возникает последовательность электронных и структурных фазовых переходов как следствие соответствующих неустойчивостей этих систем. Основная неустойчивость связана с наличием вырождения d -уровней меди (или s -уровней висмута) и p -уровней кислорода или галогена. Снятие этого вырождения приводит к деформации кислородной ячейки и образованию более ковалентной связи иона металла с одним из эпикальных ионов (т.е. образованию локализованной на этой связи тяжелой дырки). Следующая неустойчивость приводит к упорядочению локализованных тяжелых дырок, возникновению ВЗП и диэлектрической щели с $E_g \simeq 2 \text{ эВ}$. При легировании происходит переход в состояние вырожденного полупроводника p -типа или n -типа, в котором возникает высокотемпературная сверхпроводимость. Более сильное легирование дает состояние с $E_g \rightarrow 0$, с обычной металлической проводимостью и возможной низкотемпературной сверхпроводимостью. Вырожденный полупроводник (с плохой проводимостью) можно кроме того перевести в состояние компенсированного диэлектрика.

Таким образом, образование, упорядочение и возбуждение тяжелых дырок являются ключевым фактором, приводящим к вышеуказанным неустойчивостям и возникновению сверхпроводимости с высокими критическими температурами. Т.е. неустойчивость ВТСП систем является их фундаментальным свойством.

Работа поддержана РФИИ и Научным Советом ГНТП "Актуальные направления в физике конденсированных сред".

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Anshukova N. V., Golovashkin A. I., Ivanova L. I., and Rusakov A. P. Progress in high- T_c superconductivity, **32**, 403 (1992).
- [2] Аншук ова Н. В., Голова шкин А. И., Ива нова Л. И., и др., ЖЭТФ, **108**, 2132 (1995).
- [3] Аншук ова Н. В., Голова шкин А. И., Ива нова Л. И. и др., ФТТ, **38**, 2319 (1996).
- [4] Anshukova N. V., Golovashkin A. I., Ivanova L. I. et al. Physica, **C 273**, N 1 - 2, 151 (1996).

- [5] Аншукова Н. В., Головашкин А. И., Иванова Л. И.,
Русаков А. П. Краткие сообщения по физике ФИАН, N 7-8, 81 (1997).
- [6] Bianconi A., Lusignoli M., Saini N. L. et al. Phys. Rev., **B 54**, N 6,
4310 (1996).
- [7] Verwerft M., Van Tendeloo G., Hinks D. G., et al. Phys. Rev., **B**
44, N 17, 9547 (1991).
- [8] Breit V., Schweiss P., Hauff R. et al. Phys. Rev., **B 52**, N 22, R15727
(1995).
- [9] Buan J., Stojkovic B. P., Israeloff N. et al. Phys. Rev., **B 54**, N 10,
7462 (1996).

Поступила в редакцию 15 мая 1997 г.