

УДК 537.362

ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРОННОГО И СТРУКТУРНОГО УПОРЯДОЧЕНИЯ В СИСТЕМАХ $Va_{1-x}K_xBiO_3$ И $VaPb_xBi_{1-x}O_3$

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

Рассматриваются особенности электронного и структурного упорядочения, общность и различие влияния легирования на свойства систем $Va_{1-x}K_xBiO_3$ и $VaPb_xBi_{1-x}O_3$. Обсуждается общность этих систем с купратными ВТСП системами.

Недавно в системах $Va_{1-x}K_xBiO_3$ (VKBO), $VaPb_xBi_{1-x}O_3$ (VPBO) и $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ (LSCO) нами были обнаружены аномалии ряда физических свойств – отрицательное тепловое расширение при низких температурах [1, 2], сильное влияние магнитного поля на тепловое расширение [3], "запрещенные" линии в спектрах ЭПР [4] и другие. Схожесть обнаруженных аномалий в купратах и висмутатах указывает на наличие некоторых общих физических причин, приводящих к этим особенностям. В то же время, хорошо известны и различия этих соединений – разница в структурах, сильная разница температур перехода в сверхпроводящее состояние T_c между LSCO, VKBO и VPBO, различие в особенностях легирования этих соединений. Так, например, переход из диэлектрического в металлическое состояние в LSCO происходит при $x \geq 0.05$, в VKBO – при $x \geq 0.3$ и в VPBO при $x \geq 0.6$. В данной работе обсуждается природа как указанных различий VKBO и VPBO, их отличия от LSCO, так и общности аномалий их физических свойств.

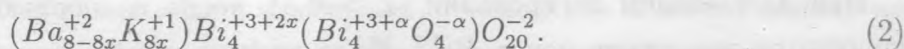
В качестве исходной системы, т.е. без учета легирования, рассмотрим особенности электронной структуры и структурного упорядочения в $VaBiO_3$. Нейтронографически измерениями было показано, что при нагревании структурные низкотемпературные искажения в $VaBiO_3$ исчезают, решетка становится кубической с удвоением периодов вдоль всех трех направлений [5 – 7]. Элементарная ячейка этого соединения с удвоенным периодом записывается как $Va_8Bi_8O_{24-\delta}$. При этом в ячейке обнаружено два разных расстояния $Bi - O$. Величина δ характеризует количество вакансий кислорода,

причем $\delta = 0$ при давлении $P = 1 \text{ атм}$ в атмосфере кислорода. При понижении давления атомы кислорода легко уходят из образца, при этом величина δ может достигать значения 4. В образовавшемся соединении $Ba_8Bi_8O_{20}$ из-за ухода четырех атомов кислорода ионы висмута имеют зарядовое состояние Bi^{+3} , т.е. химическая формула соединения имеет вид $Ba_8^{+2}Bi_8^{+3}O_{20}^{-2}$ [7]. При увеличении давления до нормального четыре атома кислорода вновь входят в ячейку и заполняют кислородные вакансии так, что $\delta = 0$. При этом в кубической ячейке восемь ионов висмута, окруженные кислородными октаэдрами, делятся на две группы с разным межатомным расстоянием $Bi-O$. Вошедшие в ячейку четыре нейтральных атома кислорода (O_4^0) перетягивают на себя часть заряда (α) с четырех ионов Bi^{+3} . Это приводит к увеличению зарядового состояния этих четырех ионов висмута до $Bi^{+3+\alpha}$ и, следовательно, к уменьшению расстояния $Bi-O$. Т.е. возникают две группы связей: "ионная" ($Bi^{+3} - O^{-2}$) и "ковалентная" ($Bi^{+3+\alpha} - O^{-\alpha}$). Таким образом, при $\delta = 0$ химическая формула соединения $BaBiO_3$ имеет вид



Понижение температуры приводит к небольшому искажению кубической структуры, однако ее приближенно можно рассматривать как псевдокубическую с удвоенным периодом.

Численное значение α можно определить из экспериментальных данных по легированию калием. Известно [8, 9], что образующиеся при легировании диэлектрика $BaBiO_3$ дырки (при образовании соединения $Ba_{1-x}K_xBiO_3$ с $x \leq 0.25$) локализуются на ионах висмута с меньшей валентностью (т.е. на Bi^{+3}). При этом зарядовое состояние этих ионов Bi изменяется до Bi^{+3+2x} . Значение $2x$ при концентрации калия x возникает из-за того, что дырки локализуются на половине ионов Bi (т.е. на ионах висмута с меньшей валентностью). Разница зарядовых состояний двух типов ионов висмута в удвоенной ячейке уменьшается с легированием и становится равной нулю в $Ba_{1-x}K_xBiO_3$ при $x \geq 0.25$. Соответственно уменьшается до нуля разница расстояний $Bi-O$ в октаэдрах, как показывает эксперимент [10 – 14]. Лишь при $x > 0.25$ образующиеся при легировании дырки начинают заполнять дырочные состояния у потолка валентной зоны [15 – 17] и появляется металлическая проводимость. Таким образом, при легировании калием в диэлектрической фазе ($x \leq 0.25$) химическая формула (1) приобретает вид



Поскольку при $x = 0.25$ зарядовые состояния двух групп ионов висмута Bi^{+3+2x} и

$Vi^{3+\alpha}$ выравниваются, т.е. $3 + 2x = 3 + \alpha$, следовательно $\alpha = 0.5$. Тогда формулы (1) и (2) приобретают вид

$$Va_8^{+2} Vi_4^{+3} (Vi_4^{+3.5} O_4^{-0.5}) O_{20}^{-2}, \quad (1a)$$

$$(Va_{8-8x}^{+2} K_{8x}^{+1}) Vi_4^{+3+2x} (Vi_4^{+3.5} O_4^{0.5}) O_{20}^{-2}. \quad (2a)$$

При $x > 0.25$ (введем обозначение $x = 0.25 + y$) появляются дырочные носители и химическая формула (2a) превращается в

$$(Va_{8-8(0.25+y)}^{+2} K_{8(0.25+y)}^{+1}) Vi_4^{+3.5} (Vi_4^{+3.5} O_4^{-0.5}) O_{20}^{-2} + 8p, \quad (3)$$

где $p = y$ – концентрация дырочных носителей, приходящихся на один ион Vi , без учета явления частичной локализации ("прилипания") дырок на акцепторных примесных уровнях. Максимальное значение $p = 0.25$, что соответствует полному опустошению от электронов узкой кислородной зоны шириной $0.4 - 0.5 \text{ эВ}$ [16].

Отметим, что физической причиной экспериментально наблюдаемого удвоения периодов решетки $VaViO_3$ [5 - 7], а также $Va_{1-x}K_xViO_3$ [18], является сверхструктурное упорядочение ионов $O^{-0.5}$ и O^{-2} , точнее, "ковалентных" $Vi-O^{-0.5}$ и "ионных" $Vi-O^{-2}$ связей или, другими словами, образование волны зарядовой плотности (ВЗП) в подрешетке ионов кислорода [19, 20].

Из формулы (1a) следует, что в $VaViO_3$ половина ионов висмута имеет валентность $+3.5$. Однако магнитного момента в этом соединении не должно наблюдаться, поскольку из-за сверхструктурного упорядочения образуется смешанная ($2pO - 6sVi$) зона шириной примерно 3 эВ , расположенная ниже узкой кислородной зоны.

В отличие от рассмотренного выше случая легирования калием, легирование свинцом для системы $VaPb_xVi_{1-x}O_3$ имеет свои особенности. Из данных по фото- и рентгеновской эмиссии следует, что ионы свинца при замещении висмута находятся в зарядовых состояниях Pb^{+2} и Pb^{+4} [14, 21]. Средний радиус этих двух ионов свинца близок к радиусу иона Vi^{+3} , в отличие от иона $Vi^{+3.5}$. Поэтому при легировании два иона Pb будут замещать, в первую очередь, два иона Vi^{+3} , т.к. это соответствует меньшей энергии деформации решетки. Однако такое замещение не приводит к появлению дырочных носителей. Поэтому для диэлектрической фазы при $x \leq 0.5$ можно записать вместо (1a)

$$Va_8^{+2} (Vi_{4-8x}^{+3} Pb_{4x}^{+4} Pb_{4x}^{+2}) (Vi_4^{+3.5} O_4^{-0.5}) O_{20}^{-2}. \quad (4)$$

При дальнейшем легировании ($x > 0.5$), когда полностью замещены ионы Vi^{+3} , начинается замещение ионов $Vi^{3.5}$. Из-за значительной разницы в размерах двух ионов $Vi^{3.5}$ и среднего размера двух ионов Pb^{+4} и Pb^{+2} возникают искажения решетки.

(которыми для простоты пренебрегается). Кроме того, возникают дырочные носители из-за разницы суммарных зарядов пар ионов (0.5 дырки на пару замещенных ионов). Для составов с $x > 0.5$ введем обозначение $x = 0.5 + y$. Тогда для $x > 0.5$ формулу для соединения ВРВО можно записать как

$$Ba_8^{+2}(Pb_2^{+4}Pb_2^{+2})(Bi_{4-8y}^{+3.5}Pb_{4y}^{+4}Pb_{4y}^{+2}O_4^{-0.5})O_{20}^{-2} + 8p, \quad (5)$$

здесь $p = y/2$ – концентрация дырочных носителей, приходящихся на один ион металла (Bi и Pb). Максимальное значение $y = 0.5$, что соответствует максимальному значению $p = 0.25$. При этом полностью опустошается от электронов узкая кислородная зона (0.4 – 0.5 эВ) [22]. Магнитного момента из-за наличия ионов $Bi^{+3.5}$ также не возникает, поскольку из-за сверхструктурного упорядочения образуется смешанная зона $2pO - 6s(Bi, Pb)$ шириной, примерно 3 эВ [22].

При полном замещении ионов висмута на свинец получим (в идеализированном случае) формулу

$$Ba_8^{+2}(Pb_4^{+4}Pb_4^{+2})O_4^{-0.5}O_{20}^{-2} + 2 \text{ дырки}. \quad (6)$$

Таким образом, сравнивая результаты легирования в ВКВО и ВРВО, можно сделать заключение, что в обоих случаях при легировании устраняется исходная разница валентностей висмута, переход в состояние с металлической проводимостью происходит при наличии ионов висмута только одной валентности. В обоих случаях легирование приводит к дырочной проводимости и заполнению узкой кислородной зоны. При ее половинном заполнении (что соответствует концентрации дырок на один ион металла $p = 0.125$) достигается максимум критической температуры T_c . Дальнейшее легирование до $p = 0.25$ в обеих системах приводит к опустошению от электронов узкой кислородной зоны, что приводит к понижению плотности электронных состояний и уменьшению T_c .

Однако результаты показывают, что достижение равенства валентностей ионов висмута происходит по-разному. В случае ВКВО валентности двух групп ионов висмута при легировании калием выравниваются, а в случае ВРВО легирование свинцом приводит к устранению ионов Bi^{+3} . С этим связано то, что как в ВКВО, так и в ВРВО сверхпроводящая фаза возникает при высоком уровне легирования ($x > 0.25$ и $x > 0.5$, соответственно) в отличие от купратов (например, в LSCO при $x \sim 0.05$). В купратах (например, в $La_{2-x}Sr_xCuO_4$) ионы меди изначально, т.е. при $x = 0$, имеют одинаковое зарядовое состояние. Поэтому, пренебрегая эффектом локализации ("прилипания") дырок, проводящая фаза (и сверхпроводимость) в идеальном случае должна начинаться

при $x \geq 0$. Наиболее близко этому случаю соответствует La_2CuO_{4+x} . В этих и других купратах, так же как и в висмутатах, при дырочном легировании заполняется узкая кислородная зона ($\sim 0.5 \text{ эВ}$), при половинном заполнении зоны (т.е. при $p = 0.125$ на один ион Cu) достигается максимум T_c и плотности электронных состояний, при увеличении значения p до 0.25 опустошается третья зона Бриллюэна [20] и исчезает сверхпроводимость. Таким образом, существует и глубокая аналогия между купратами и рассмотренными выше висмутатами. В основе этой аналогии лежит сверхструктурное упорядочение ионов кислорода, т.е. ВЗП в кислородной подрешетке.

Работа поддерживается Научным Советом ГНТБ "Актуальные направления в физике конденсированных сред" (направление "Сверхпроводимость").

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Аншук ова Н. В., Головашкин А. И., Иванова Л. И., и др. ФТТ, **35**, 1415 (1993).
- [2] Anshukova N. V., Golovashkin A. I., Ivanova L. I., et al. Intern. J. Mod. Phys., **B12**, 3251 (1998).
- [3] Аншук ова Н. В., Головашкин А. И., Иванова Л. И., и др. Краткие сообщения по физике ФИАН, N 8, 30 (1999); Письма в ЖЭТФ, **71**, 550 (2000).
- [4] Якубовский А. Ю., Гуденко С. В., Аншук ова Н. В., и др. ЖЭТФ, **115**, 1326 (1999).
- [5] Pei S., Jorgensen J. D., Hinks D. G., et al. Mat. Res. Bull., **25**, 1467 (1990).
- [6] Sakuma H., Hashizume H., Yamana ka A. Acta Cryst., **B46**, 693 (1990).
- [7] Lightfoot P., Hriljac J. A., Pei S., et al. J. Sol. State Chem., **92**, 473 (1991).
- [8] Pei S., Jorgensen J. D., Dabrowski B., et al. Phys. Rev., **B41**, 4126 (1990).
- [9] Taylor R. C., Plechaty M. M., Beach D. B., Mat. Res. Bull., **26**, 1185 (1991).
- [10] Menushenkov A. P., Ignatov A. Yu., Klementev K. V., Kochubey D. I. Physica, **B208-209**, 295 (1995).

- [11] Ignatov A. Yu., Menushenkov A. P., Chernov V. A. *Physica*, **C271**, 32 (1996).
- [12] Salem-Sugui S., Yr., Alp E. E., Mini S. M., et al. *Phys. Rev.*, **B43**, 5511 (1991).
- [13] Heald S. M., DiMazzio D., Croft M., et al. *Phys. Rev.*, **B40**, 8828 (1989).
- [14] Akhtar Z. N., Akhtar M. J., Catlow C. R. A. *J. Phys.: Condens. Matter.*, **5**, 2643 (1993).
- [15] Nagoshi M., Fukuda Y., Suzuki T., et al. *Physica*, **C185-189**, 1051 (1991).
- [16] Nagoshi M., Suzuki T., Fukuda Y., et al. *J. Phys.: Condens. Matter*, **4**, 5769 (1992).
- [17] Namatame H., Fujimore A., Torii H., et al. *Phys. Rev.*, **B50**, 13674 (1994).
- [18] Du C. H., Hatton P. D., Tang H. Y., Wu M. K. *J. Phys.: Condens. Matter*, **6**, L575 (1994).
- [19] Аншукова Н. В., Головашкин А. И., Иванова Л. И., Русаков А. П. *СФХТ*, **5**, 664 (1992).
- [20] Golovashkin A. I., Anshukova N. V., Ivanova L. I., Rusakov A. P. *Physica*, **C317-318**, 630 (1999).
- [21] Hashimoto T., Kawazoe H. *Physica*, **C223**, 131 (1994).
- [22] Nagoshi M., Suzuki T., Fukuda Y., et al. *Phys. Rev.*, **B47**, 5196 (1993).

Поступила в редакцию 13 июня 2000 г.