

УДК 537.362

КОНЦЕНТРАЦИОННАЯ ЗАВИСИМОСТЬ T_c ДЛЯ ВИСМУТАТНЫХ И КУПРАТНЫХ ВТСП СИСТЕМ

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

Получена универсальная зависимость критической температуры T_c от концентрации легирующей примеси x , описывающая как купратные, так и висмутатные оксидные системы с высокотемпературной сверхпроводимостью (ВТСП). Результаты подтверждают принципиальную роль учета волны зарядовой плотности в кислородной подрешетке для ВТСП систем.

Для купратных высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП) была экспериментально обнаружена немонотонная (с максимумом) зависимость критической температуры $T_c(x)$ от концентрации легирующей примеси x , т.е. от концентрации дырочных носителей заряда. Эта зависимость для всех исследованных купратных ВТСП с дырочным легированием описывается эмпирической формулой [1, 2]

$$T_c(p) = T_c^{max}[1 - 82.6(p - 0.16)^2], \quad (1)$$

где p – концентрация дырочных носителей, приходящихся на один атом меди, T_c^{max} – максимальное значение T_c .

Из измерений, например, для $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ (LSCO) следовало, что T_c обращается в нуль для концентраций $x < x_{ud} = 0.05$ и $x > x_{od} = 0.27$. Физический смысл подгоночных параметров формулы (1) и граничных концентраций x_{ud} и x_{od} до сих пор не ясен. Предполагается, что зависимость (1) возникает из-за влияния медных состояний в плоскости CuO_2 . Однако качественно похожие зависимости $T_c(p)$ получены и для висмутатных оксидных систем $Ba_{1-x}K_xBiO_3$ (ВКВО) и $BaPb_xBi_{1-x}O_3$ (ВРВО) [3, 4]. Поскольку в этих системах отсутствует медь, зависимость типа (1) определяется другими факторами. Более того, наличие оптимальной концентрации носителей

заряда, соответствующей максимальному значению T_c , было обнаружено и для других сверхпроводящих систем, в частности, систем с решеткой A15 [5].

Нами ранее [6] для ВТСП систем была развита физическая модель "упорядоченных ковалентных связей", в которой в дополнение к антиферромагнитному упорядочению ионов меди (волна спиновой плотности – ВСП) учитывалось зарядовое упорядочение ионов кислорода в плоскости CuO_2 (волна зарядовой плотности – ВЗП). Эти упорядочения приводят к образованию диэлектрического состояния, которое при легировании переходит в металлическое состояние. Опираясь на эту модель, ниже будет получена зависимость $T_c(x)$, описывающая как купратные, так и висмутатные ВТСП; при этом будут обоснованы входящие в нее параметры. Результаты подтверждают принципиальную роль учета кислородного упорядочения для объяснения $T_c(x)$ в ВТСП.

В работе [6] нами было показано, что с учетом как ВСП, так и ВЗП происходит удвоение периодов решетки. Элементарная ячейка содержит 8 ионов меди для купратов или 8 ионов висмута для висмутатов. При этом в такой "удвоенной" ячейке в диэлектрической фазе содержится 4 "ковалентные" связи $Cu-O^{-\alpha}$ или $Bi-O^{-\alpha}$ в дополнение к "ионным" связям $Cu-O^{-2}$ или $Bi-O^{-2}$. Для купратов $\alpha = 1.5$, для висмутатов $\alpha = 0.5$. Четыре таких иона кислорода слабее связаны в решетке по сравнению с ионами O^{-2} , поэтому при вакуумировании они легче "уходят" из образца. Это означает, что их состояния находятся ближе всего к уровню хипотенциала. Эти кислородные состояния образуют узкую ($0.4 - 0.5$ эВ) зону у потолка валентной зоны, которая в целом имеет ширину ≈ 3 эВ и состоит из других кислородных и медных (для купратов) или висмутовых (для висмутатов) состояний. Из данных по фотоэмиссии следует, что именно эта узкая кислородная зона шириной $0.4 - 0.5$ эВ у потолка валентной зоны наиболее существенна для сверхпроводимости указанных соединений. Поэтому ниже будут рассматриваться только состояния этой зоны. 4α электронов на "удвоенную" ячейку от ионов кислорода $O^{-\alpha}$ заполняют первую зону Бриллюэна в висмутатах и первые три зоны Бриллюэна в купратах [6], учитывая, что диэлектрическая щель до следующей зоны порядка 2 эВ. Таким образом, в пересчете на один ион металла (Cu или Bi) для заполненной зоны в диэлектрике приходится (2 электрона/ 8 атомов) = 0.25 электронов на атом. Следовательно, при дырочном легировании полное опустошение зоны будет достигаться при концентрации дырок $p = 0.25$ дырок/атом. При p -типе легирования образуются дырочные состояния в первой (в висмутатах) или в третьей (в купратах) зонах Бриллюэна, поэтому ниже будут рассматриваться именно эти зоны.

При дырочном легировании и вырождении дырочных носителей возникает сверх-

проводимость. При полном опустошении зоны, т.е., например, для LSCO при $p = 0.25$, сверхпроводимость исчезает. Максимальное значение плотности состояний и T_c^{max} будут достигаться при некоторой ("оптимальной") концентрации p_{opt} . В первом приближении p_{opt} соответствует половинному заполнению зоны, т.е. $p_{opt} = 0.125$, поскольку все рассматриваемые соединения являются не чисто двумерными, а содержат конечный вклад трехмерности в плотность состояний. Таким образом, учитывая параболическую зависимость $T_c(p)$, можно написать

$$\frac{T_c}{T_c^{max}} = 1 - \left(\frac{p - 0.125}{0.125} \right)^2. \quad (2)$$

Рассмотрим связь концентрации дырок p с концентрацией легирующей примеси x . В идеализированном случае $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ величина $p = x$. Однако для полупроводников хорошо известно явление локализации ("прилипания") дырок на акцепторных примесях в запрещенной зоне при слабом легировании. Обозначив через x_L концентрацию легирующей примеси, при которой еще нет вырождения носителей, получим, что $p = x - x_L$ (при этом должно быть $p \gtrsim 0$).

Для соединения La_2CuO_{4+x} легирование связано с избытком ионов кислорода. При этом каждый атом кислорода вносит два дырочных носителя ($\Delta p = 2$) в отличие от легирования стронцием, где каждый ион Sr^{+2} при замещении иона La^{+3} дает один дырочный носитель ($\Delta p = 1$). С учетом разного Δp связь между p и x будет иметь вид

$$p = x\Delta p - x_L, \quad (3)$$

где $p \gtrsim 0$.

В купратах в плоскости CuO_2 ионы Cu имеют одинаковую валентность, однако в висмутатах (ВКВО, ВРВО) в диэлектрической фазе имеются две группы ионов висмута с разной валентностью. Например, для $BaBiO_3$ половина ионов Bi имеет валентность Bi^{+3} , а половина — $Bi^{+3.5}$ [6]. Т.е. разница валентностей составляет $\Delta z = 0.5$. При легировании калием до $x = 0.25$ не возникает свободных дырочных носителей у потолка валентной зоны, т.к. они локализируются на ионах Bi^{+3} , переводя их в $Bi^{+3.5}$ (при этом $p = 0$). И только после того, как выровняются валентности обеих групп висмута (и составят $Bi^{+3.5}$), начинают появляться дырочные носители у потолка валентной зоны ($p > 0$). Таким образом, с учетом величины Δz формула (3) приобретает вид

$$p = x\Delta p - \frac{\Delta z}{2} - x_L, \quad (4)$$

где $p \gtrsim 0$. В этой формуле коэффициент $1/2$ при Δz учитывает, что в формульной единице $BaBiO_3$ содержится только половина иона висмута с валентностью Bi^{+3} . Для купратов $\Delta z = 0$.

В ВРВО при легировании два иона $Bi^{+3.5}$ заменяются ионами Pb^{+2} и Pb^{+4} , т.е. в среднем при замене одного иона Bi на Pb получается 0.5 дырки, т.е. $\Delta p = 0.5$.

Таким образом, подставляя (4) в формулу (2), получим

$$\frac{T_c}{T_c^{max}} = 1 - \left(\frac{x\Delta p - 0.5\Delta z - x_L - 0.125}{0.125} \right)^2 \quad (5)$$

Здесь необходимо учитывать те значения x , при которых $T_c \gtrsim 0$. Из (5) следует, что $T_c = 0$ при $x = x_{ud} = (\Delta z/2 + x_L)/\Delta p$ и $x = x_{od} = (0.25 + \Delta z/2 + x_L)/\Delta p$. Величина $T_c = T_c^{max}$ достигается при $x = x_{opt} = (\Delta z/2 + x_L + 0.125)/\Delta p$.

В таблице указаны значения параметров, входящие в формулу (5) для LSCO, La_2CuO_{4+x} , ВКВО и ВРВО, значения x , соответствующие началу (x_{ud}) и концу (x_{od}) области сверхпроводимости, а также максимуму T_c (значение x_{opt}), полученные по формуле (5). Эти данные хорошо согласуются с экспериментом [1 – 4].

Т а б л и ц а

Параметры зависимости $T_c(x)$ для оксидных ВТСП

Система	x_{ud} ($T_c = 0$)	x_{od} ($T_c = 0$)	x_{opt} ($T_c = T_c^{max}$)	Параметры		
				Δp	Δz	x_L
$La_{2-x}Sr_xCuO_4$	0.05	0.30	0.175	1	0	0.5
La_2CuO_{4+x}	0.007	0.13	0.07	2	0	0.015
$Ba_{1-x}K_xBiO_3$	0.27	0.52	0.395	1	0.5	0.02
$BaPb_xBi_{1-x}O_3$	0.5	1	0.75	0.5	0.5	0.00

Зависимости $T_c(p)$ для других купратных ВТСП аналогичны этой зависимости для LSCO [1, 2], поэтому в таблице не приводятся данные для других купратов.

Отметим, что кислород в ковалентных связях $Bi-O^{-0.5}$ соединений ВКВО и ВРВО при вакуумировании образцов в процессе эксперимента легче уходит из образцов по сравнению с кислородом связей $Cu-O^{-1.5}$. Это приводит к некоторому искажению измеряемой параболической зависимости $T_c(x)$ для висмутатов по сравнению с купратами.

Формула (5) показывает связь между хорошо известными фактами существования максимального значения T_c , например, для LSCO при $x \approx 0.17$ и ВРВО при $x \approx 0.75$.

Это указывает на качественную общность механизмов сверхпроводимости как для купратов, так и для висмутатов.

Как показывает опыт, область устойчивости оксидных ВТСП систем ограничена концентрацией дырочных носителей $p \approx 0.25$, соответствующей опустошению первой зоны Бриллюэна для висмутатов и третьей зоны для купратов. При таком сильном легировании исчезают участки поверхности Ферми, параллельные направлениям (100), что приводит к исчезновению ВЗП в направлениях (100) в кислородной подрешетке [6]. Поскольку устойчивость решетки в оксидных ВТСП системах определяется дополнительным взаимодействием именно ВЗП с ионами решетки, то исчезновение ВЗП и определяет границу существования этой фазы. Такое изменение с легированием поверхности Ферми, например, для монокристаллов $La_{2-x}Sr_xCuO_4$, было подтверждено экспериментально методом ARPES в работе [7].

Общим между висмутатными и купратными ВТСП является также то, что в обоих этих соединениях при легировании возникают значительные участки поверхности Ферми в первой (для висмутатов) и в третьей (для купратов) зонах Бриллюэна, параллельные семейству плоскостей {100} [6]. Это приводит к нестингу и связанной с ним высокотемпературной сверхпроводимости. При оптимальном легировании $x \approx x_{opt}$, когда достигается максимальная плотность состояний вблизи поверхности Ферми, нестинг приводит к образованию пар электронов с нулевым суммарным импульсом и возможностью рассеяния в большой области фазового пространства. При таком рассеянии импульс каждого электрона в паре может не сохраняться. Как уже отмечалось, параллельность участков поверхности Ферми плоскостям (100) возникает из-за ВЗП в кислородной подрешетке. Учитывая высокую фононную частоту (энергия 70 – 90 мэВ) кислородной подрешетки, это является дополнительным фактором, обеспечивающим высокие значения T_c .

Работа поддерживается Научным советом ГНТП "Актуальные направления в физике конденсированных сред" (направление "Сверхпроводимость").

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Uchida S. Japan. J. Appl. Phys., **32**, 3784 (1993).
- [2] Williams G. V. M., Tallon J. L., Michalak R., and Dupres R. Phys. Rev., **B54**, R6909 (1996).
- [3] Idemoto Y., Iwata Y., and Fueki K. Physica C **201**, 43 (1992); **222**, 257 (1994).

- [4] Suzuki M. *Japan. J. Appl. Phys.*, **31**, 3830 (1992); **32**, 2640 (1993).
- [5] Головашкин А. И., Мотулевич Г. П. *ФТТ*, **13**, 1232 (1971).
- [6] Golovashkin A. I., Anshukova N. V., Ivanova L. I., and Rusakov A. P. *Physica*, C **317-318**, 630 (1999).
- [7] Ino A., Kim, Mizokawa T., et al. *J. Phys. Soc. Japan*, **68**, 1496 (1999).

Поступила в редакцию 10 мая 2000 г.