

УДК 537.362

ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА И АНОМАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ОКСИДНЫХ ВТСП

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

На основе экспериментальных данных по термическому расширению, ЭПР, исследованиям фононных спектров и других предлагается физическая модель для объяснения природы аномалий свойств оксидных ВТСП. Показано, что эти аномалии можно объяснить существованием ВЗП в подрешетке кислорода в дополнение к известной ВСП в подрешетке меди. Обсуждается влияние дополнительного электронного упорядочения на зонную структуру и поверхность Ферми. Рассматривается влияние легирования.

Ранее [1] на основании экспериментальных данных нами было показано, что в купратных системах с высокотемпературной сверхпроводимостью (ВТСП) существует сверхструктурное упорядочение в кислородной подрешетке в плоскости CuO_2 с результирующим удвоением периода решетки в направлениях [100]. Недавно этот тип упорядочения был экспериментально подтвержден в работе [2] для соединения $La_{1.85}Sr_{0.15}CuO_4$. Упорядочение в кислородной подрешетке реализуется в дополнение к известному антиферромагнитному упорядочению в подрешетке меди в направлениях [110]. Известно, что состояния вблизи поверхности Ферми оксидных ВТСП сформированы в значительной мере $2p$ -состояниями кислорода. Следовательно, форма поверхности и зависящие от нее свойства ВТСП должны сильно зависеть от наличия такого сверхструктурного упорядочения, что обычно не учитывается при анализе.

Ниже рассмотрены особенности трехмерного упорядочения в кислородной подрешетке и влияние такого упорядочения на свойства оксидных ВТСП. На рис. 1 показано упорядочение ионов Cu и O в двух соседних плоскостях CuO_2 оксидных ВТСП систем в

диэлектрической фазе с удвоением периода решетки "а". Величина "а" – это кратчайшее расстояние между ионами Cu , т.е. период исходной, неперестроенной решетки. В дополнение к антиферромагнитному упорядочению ионов Cu в направлении $[110]$ (волна спиновой плотности – ВСП), как видно из рисунка, существует зарядовое упорядочение ионов кислорода в направлении $[100]$ (волна зарядовой плотности – ВЗП). Эта ВЗП в диэлектрике обусловлена наличием двух типов ионов кислорода с разными эффективными зарядами O^{-2} и $O^{-\alpha}$ ($\alpha < 2$). Анализ экспериментальных данных показывает, что $\alpha = 1.5$ [1]. Фактически, это кислородное упорядочение обусловлено чередованием ионных ($Cu - O^{-2}$) и ионно-ковалентных ($Cu - O^{-\alpha}$) связей, специально отмеченных на рис. 1.

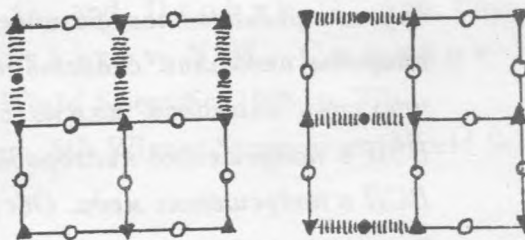


Рис. 1. Упорядочение в соседних плоскостях CuO_2 диэлектрических фаз оксидных ВТСП систем с удвоением периода решетки в направлениях $[100]$: $\blacktriangle, \blacktriangledown$ – ионы Cu с разным направлением спинов; O – ионы кислорода O^{-2} ; \bullet – ионы кислорода $O^{-\alpha}$ ($\alpha < 2$); $\blacktriangle - O - \blacktriangledown$ – ионные связи $Cu - O^{-2}$; $\blacktriangle ||||| O ||||| \blacktriangledown$ – ионно-ковалентные связи $Cu - O^{-\alpha}$.

На рис. 2 дано схематическое изображение результирующей трехмерной ячейки с удвоенным периодом решетки в плоскости CuO_2 для систем типа $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ (рис. 2а) и $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ (рис. 2б). Для простоты на рисунках показаны только ионы Cu и O , а в случае $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ приведена только часть элементарной ячейки, включающая две плоскости CuO_2 . В цепочках $Cu-O$ соединения $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ при легировании кислородом ($x \rightarrow 0$) также возникает дополнительное упорядочение кислородных ионов вдоль оси "в" (не показано на рис. 2б). Легко рассмотреть аналогичное удвоение периода решетки в висмутатных ВТСП [1].

На рис. 3 показано возникновение диэлектрического состояния для купратных ВТСП из "праметалла", имеющего простую ячейку в плоскости CuO_2 . Первая зона Бриллюэна для плоскости CuO_2 без удвоения периода (период решетки "а" – минимальное расстояние между ионами Cu) показана на рис. За пунктирными линиями. Размеры приведены в единицах $1/a$. Границы новой зоны Бриллюэна для плоской решетки с удвоенным

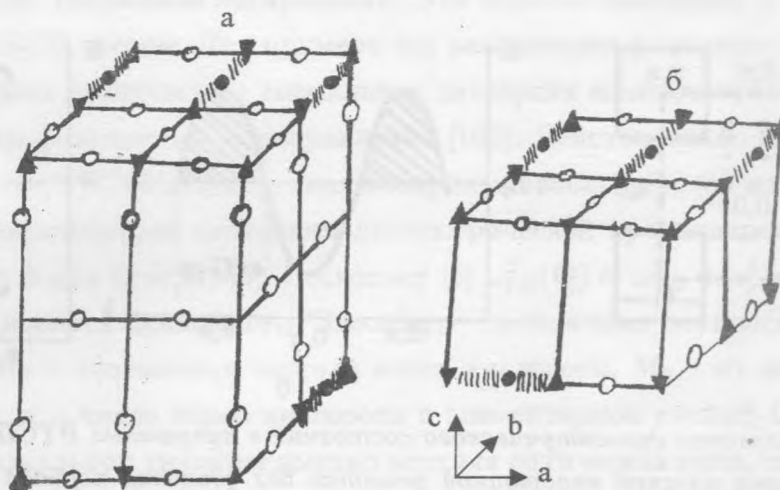


Рис. 2. Удвоение периода решетки: (а) $La_{2-x}Sr_xCuO_4$; (б) $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ (показана только часть элементарной ячейки, включающая две плоскости CuO_2). Обозначения те же, что на рис. 1.

периодом (2a) показаны на рис. За сплошными линиями. Расчеты зонной структуры [3] показывают, что в купратных ВТСП возникает почти квадратная дырочная поверхность Ферми вокруг точек $(\pm\pi/a, \pm\pi/a)$ со сторонами, параллельными направлениям [100].

На примере La_2CuO_4 можно показать [1], что состояние этого соединения с удвоенным периодом решетки и упорядоченными в плоскости CuO_2 ионами Cu и O описывается химической формулой $La_{16}^{+3}Cu_8^{+1.75}O_4^{-1.5}O_{28}^{-2}$. В этом диэлектрике имеется четыре иона $O^{-1.5}$, каждый из которых можно представить как ион O^{-2} с локализованной на нем дыркой (с зарядом +0.5). Таким образом, в такой удвоенной ячейке находятся четыре дырки с полным зарядом +2. Следовательно, первая зона Бриллюэна около точек $(\pm\pi/a, \pm\pi/a)$ должна быть заполнена (рис. 3б). Из-за нестинга на вектор $\mathbf{G} = (\pi/a)$ [100] между конгруэнтными частями поверхности Ферми "праметалла" возникает диэлектрическая щель $\Sigma \sim 2\text{эВ}$ (рис. 3в).

Влияние легирования показано на рис. 4. При легировании носителями заряда p -типа на вершине сформировавшейся валентной зоны появляются дырки (рис. 4а). При их вырождении возникает дырочная поверхность Ферми, показанная на рис. 4б.

Аналогичные химические формулы (как для La_2CuO_4 с четырьмя ионами $O^{-1.5}$ на удвоенную элементарную ячейку) можно записать также для других ВТСП систем.

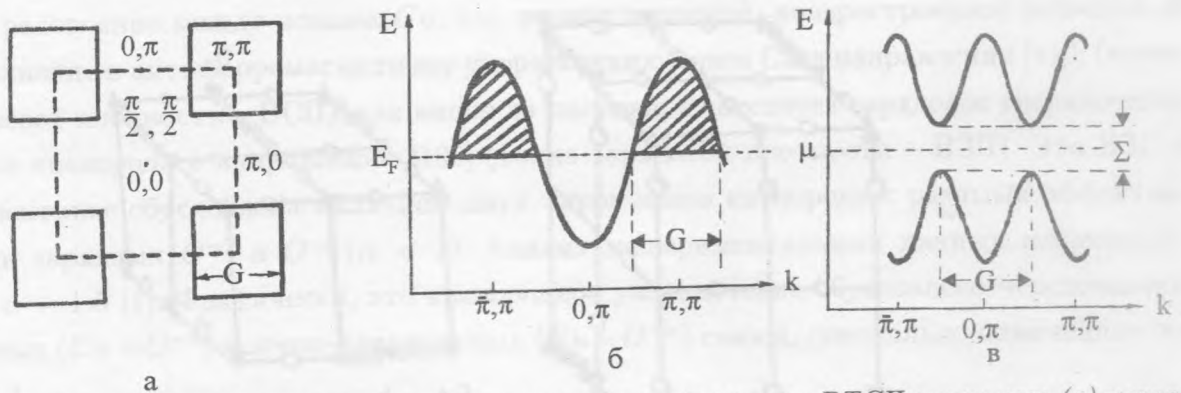


Рис. 3. Образование диэлектрического состояния в купратных ВТСП системах: (а) первая зона Бриллюэна плоской квадратной решетки без удвоения периода (пунктирные линии); первая дырочная зона Бриллюэна для удвоенной ячейки CuO_2 (сплошные линии); вектор нестинга $\mathbf{G} = (\pi/a) [100]$; (б) схематическая дисперсионная кривая $E(\mathbf{k})$ для "праметалла" без нестинга; (в) диэлектрическая щель Σ , возникающая из-за нестинга на вектор \mathbf{G} (μ - химический потенциал).

Упорядочение таких кислородных ионов (ионно-ковалентных связей) приведет к возникновению диэлектрической щели Σ . При легировании возникнет поверхность Ферми, показанная на рис. 4б. Экспериментальные данные для $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$, полученные методом ARPES [4], находятся в качественном согласии с нашими оценками (на рис. 4б эти данные отмечены крестиками).

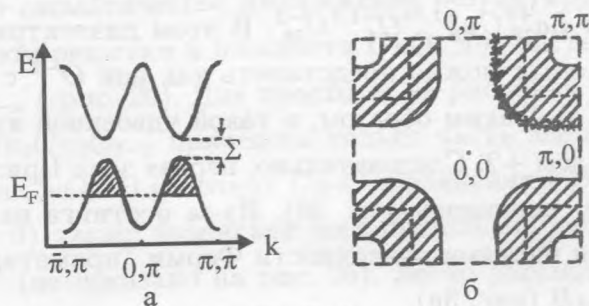


Рис. 4. Дисперсионная кривая $E(\mathbf{k})$ и поверхность Ферми ВТСП при дырочном легировании: (а) дисперсия $E(\mathbf{k})$ в направлении $[100]$; (б) расчетная поверхность Ферми (сплошные линии) и экспериментальные данные ARPES (крестики) [4].

Из предлагаемой схемы следует, что нестинг между конгруэнтными участками поверхности Ферми ВТСП систем сохраняется и для перестроенной в результате удвоения

зонной структуры при умеренном легировании. Это должно приводить к целому ряду аномалий свойств ВТСП систем. Для примера мы рассмотрим фононную аномалию. В таких системах должна наблюдаться аномальная дисперсия высокочастотной продольной оптической ветви фононов ω_{LO} в направлении $[100]$. Действительно, для волновых векторов $\mathbf{Q} \rightarrow \mathbf{G} = (\pi/a) [100]$ электронная восприимчивость $\chi \rightarrow \infty$ из-за нестинга, что приводит к отрицательным значениям диэлектрической проницаемости $\epsilon(\mathbf{Q})$ для таких \mathbf{Q} (т.е. $\epsilon(\mathbf{Q}) < 0$ для $\mathbf{Q} \approx \mathbf{G}$) [5]. Поскольку [6] $\omega_{LO}^2(\mathbf{Q}) \approx \omega_{TO}^2 + \omega_p^2/\epsilon(\mathbf{Q})$, то, следовательно, ω_{LO} становится меньше ω_{TO} . Здесь ω_{TO} – поперечная оптическая фононная ветвь, $\omega_p = 4\pi e_0^2 n/M_0$ – плазменная частота ионов кислорода, M_0 – их масса, e_0 – их эффективный заряд, n – число ионов кислорода в элементарной ячейке, \mathbf{Q} – волновой вектор. Наиболее аномальной является именно верхняя оптическая мода, поскольку она обусловлена колебаниями наиболее легких ионов – ионов кислорода. С другой стороны, состояния вблизи конгруэнтных участков поверхности Ферми сформированы в основном из кислородных состояний. Поэтому колебания ионов кислорода наиболее сильно сказываются на рассеянии электронов у поверхности Ферми.

Аномальная дисперсия $\omega_{LO}(\mathbf{Q})$ схематически показана на рис. 5. Эта аномалия согласуется с экспериментальными данными для $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ [2], $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ [7], $Ba_{1-x}K_xBiO_3$ [8].

Предлагаемая схема позволяет объяснить и другую аномалию – отрицательное тепловое расширение, наблюдающееся в ряде ВТСП [9]. ВЗП, возникающая из-за сверхструктурного упорядочения кислородной подрешетки, и связанная с таким упорядочением возможность рассеяния на вектор $\mathbf{G} = (\pi/a) [100]$, приводят к дополнительному кулоновскому взаимодействию, стабилизирующему структуру ВТСП ($\omega_{TA}^2(\mathbf{Q} \approx \mathbf{G}) > 0$). Это явление аналогично явлению стабилизации решетки зарядами на связи в полупроводниках типа ZnS . С ростом температуры амплитуда ВЗП уменьшается из-за увеличения экранирования, что приводит к аномальному (отрицательному) расширению.

Локальные разупорядочения в кислородной подрешетке эквивалентны дефектам и приводят к появлению "примесных" уровней в запрещенной зоне Σ (рис. 3в). Соответствующие состояния обладают локализованным зарядом и магнитным моментом и могут быть обнаружены методом ЭПР [10]. Если такие разупорядочения случаются в соседних ячейках, образуются локальные пары таких дефектов. Возбужденные состояния магнитных моментов локализованных на них дырочных пар являются триплетными. Наличие таких состояний объясняет наблюдающийся в ряде ВТСП аномальный сигнал ЭПР "в половинном поле" [10].

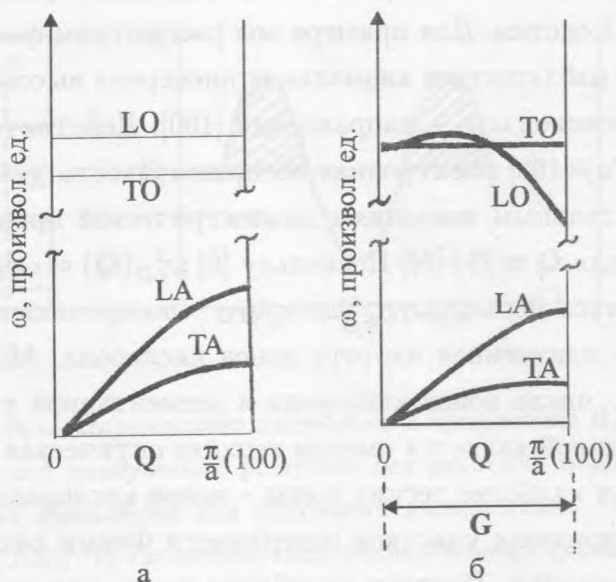


Рис. 5. Аномальная дисперсия высокочастотной продольной оптической ветви колебаний $\omega_{LO}(Q)$ ВТСП систем для направления $[100]$: (а) диэлектрик; (б) металл. Указаны только верхние оптические (LO, TO) и акустические (LA, TA) ветви колебаний.

Наличие отрицательных значений $\epsilon(Q)$ для векторов $Q \approx (\pi/a) [100]$ должно приводить, помимо аномалий фононного спектра, и к связыванию электронов в пары на конгруэнтных участках поверхности Ферми в направлениях $[100]$ (рис. 46). Т.е. в спектре одночастичных состояний при температуре $T < T^*$ появится псевдощель. Наличие такого двухчастичного уровня (узкой зоны) и конденсации этих пар при понижении температуры, по-видимому, и наблюдается методом ARPES в работе [11]. Наконец, при Бозе-Эйнштейновской конденсации этих пар, т.е. при возникновении фазовой когерентности при $T \leq T_c < T^*$, появится сверхпроводимость. При этом наличие анизотропии спаривания (выделенное направление $[100]$) должно приводить к d -типу параметра порядка. Механизм спаривания при этом, по-существу, может быть различным.

Наконец, рассматриваемая физическая модель может объяснить еще одно интересное физическое явление, наблюдаемое в ВТСП системах – рост сопротивления образцов до очень высоких температур, когда превышает предел Мотта-Иоффе-Регеля для металлической проводимости. Фактически, указанные соединения при небольших уровнях легирования (рис. 4) являются "плохими металлами" и находятся вблизи фазового перехода металл-диэлектрик. При небольших изменениях уровня легирования площадь

поверхности Ферми и концентрация свободных носителей заряда N могут заметно меняться. Даже рост температуры может существенно влиять на эти и другие фундаментальные электронные характеристики. Увеличение концентрации носителей заряда с температурой может объяснить рост сопротивления при температурах, превышающих формальный предел Мотта–Иоффе–Регеля. Превышение этого предела наблюдалось, кроме ВТСП систем, и в других "плохих металлах" – фуллеритах M_xC_{60} , некоторых органических соединениях, слоистом соединении Sr_2RuO_4 [12]. Во всех этих случаях существуют определенные типы неустойчивостей, и рост концентрации N с температурой может объяснить наблюдаемое явление.

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

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Golovashkin A. I., Anshukova N. V., Ivanova L. I., and Rusakov A. P. I Euroconference ACS'98 (Greece, Crete, 1998); Physica C (1999) (in print).
- [2] Queeney R. J., Petrov Y., Egami T., et al. Phys. Rev. Lett., **82**, 628 (1999).
- [3] Freeman A. J., J. Ju. Helvetica Phys. Acta, **61**, 401 (1988).
- [4] Ding H., Norman M. R., Yokoyama T., et al. Phys. Rev. Lett., **78**, 2628 (1997).
- [5] Гинзбург В. Л., Максимов Е. Г. СФХТ, **5**, 1543 (1992).
- [6] Rice M. J. and Wang Y. R. Physica, C **157**, 192 (1989).
- [7] Reichardt W. J. Low Temp. Phys., **105**, 807 (1996).
- [8] Braden M., Reichardt W., Schmidbauer W., et al. J. Supercond., **8**, 595 (1995).
- [9] Anshukova N. V., Golovashkin A. I., Ivanova L. I., et al. J. Modern Phys., **12**, 3251 (1998).
- [10] Якубовский А. Ю., Гуденко С. В., Аншукова Н. В. и др. ЖЭТФ, **115**, 1326 (1999).
- [11] Fedorov A. V., Valla T., Johnson P. D., et al. Phys. Rev. Lett., **82**, 2179 (1999).
- [12] Tyler A. W., Mackenzie A. P., Nishi Zaku S., and Maeno Y. Phys. Rev., **B 58**, R 10107 (1998).

Поступила в редакцию 30 августа 1999 г.