

УДК 537.362

## АНОМАЛИИ ФОНОННОГО СПЕКТРА ВТСП СИСТЕМ

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

*В рамках модели кислородного сверхструктурного упорядочения объясняется природа фоновых аномалий, наблюдаемых в ВТСП системах. Показано, что скачкообразное изменение частоты продольной оптической фоновой моды обусловлено нестингом поверхности Ферми.*

На качественных монокристаллических образцах систем с высокотемпературной сверхпроводимостью (ВТСП)  $La_{2-x}Sr_xCuO_{4-\delta}$ ,  $YBa_2Cu_3O_{6+x}$  и других были выполнены нейтронографические измерения дисперсии фононов для образцов с различным уровнем легирования [1 – 4]. В металлической фазе было обнаружено аномальное поведение высокочастотной оптической продольной фоновой моды  $\omega_{LO}(\mathbf{Q})$  (здесь  $\mathbf{Q}$  – волновой вектор). Например, для направления [100] при увеличении волнового вектора  $\mathbf{Q}$  величина  $\omega_{LO}$  скачком уменьшается при  $\mathbf{Q} \approx \mathbf{G}/4$ , где  $\mathbf{G} = (2\pi/a)$  [100]. Детальные исследования [1 – 4] показали, что в кристалле на микроуровне сосуществуют две фазы: диэлектрическая и металлическая. При промежуточном легировании обнаружены две частоты продольных оптических фононов  $\omega_{LO}$ , одна из которых характерна для металлической фазы, наблюдаемой при сильном легировании, а вторая соответствует чисто диэлектрической фазе. Найдено, что при изменении уровня легирования обе частоты  $\omega_{LO}$  практически не меняются, перераспределяется лишь интенсивность нейтронографических линий. Т.е. с ростом уровня легирования увеличивается объем металлической фазы за счет сокращения объема диэлектрической фазы. На эксперименте видят также необычные особенности поведения с легированием других ветвей фоновой спектра, например, поперечных акустических фононов  $\omega_{TA}(\mathbf{Q})$ .

В настоящей работе будут рассмотрены особенности поведения с легированием ветвей  $\omega_{LO}(\mathbf{Q})$ , т.к. влияние легирования на эти ветви наиболее сильно и аномально. Поведение поперечных акустических фононов  $\omega_{TA}(\mathbf{Q})$  будет затронуто лишь вкратце.

*Сверхструктурное и электронное упорядочение ВТСП систем.* Известно, что высокочастотные оптические колебания  $\omega_{LO}$  в ВТСП системах обусловлены, в основном, колебаниями ионов кислорода, как наиболее легких ионов в этих соединениях. С другой стороны, электронные состояния вблизи уровня Ферми  $E_F$  определяются в основном  $2p$ -состояниями кислорода [5]. Поэтому аномалии  $\omega_{LO}$ , наблюдающиеся при легировании, связаны с особенностями изменения поверхности Ферми с уровнем легирования.

Для понимания изменения  $E_F$  с легированием вначале необходимо рассмотреть диэлектрическое состояние ВТСП системы без легирования. Для простоты ниже будет рассматриваться случай системы  $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ . В диэлектрической фазе, т.е. при  $x = 0$ , как было показано нами ранее [6, 7], в плоскостях  $CuO_2$  ионы кислорода существуют в двух зарядовых состояниях:  $O^{-2}$  и  $O^{-1.5}$ . Это соответствует ионным связям  $Cu-O^{-2}$  и ионно-ковалентным ("ковалентным") связям  $Cu-O^{-1.5}$ . Упорядочение таких ковалентных связей  $Cu-O^{-1.5}$  с учетом антиферромагнитного упорядочения ионов меди приводит к удвоению периода решетки в плоскостях  $CuO_2$  в направлении  $[100]$  и эквивалентным ему направлениям. Т.е. в подрешетке кислорода возникает волна зарядовой плотности (ВЗП). При этом у потолка нижней Хаббардовской зоны образуется узкая ( $\sim 0.3$  эВ) кислородная зона, которая отделена от верхней Хаббардовской зоны диэлектрической щелью  $E_g \sim 2$  эВ [8, 9].

В соседней плоскости  $CuO_2$  упорядочение таких ковалентных связей  $Cu-O^{-1.5}$  происходит в перпендикулярном направлении. При этом диэлектрическая щель возникает и в направлении оси "с". Таким образом, основное состояние ВТСП системы без легирования является диэлектрическим. В итоге получается новая элементарная ячейка, которая помимо 28 ионов  $O^{-2}$  содержит 4 иона  $O^{-1.5}$ . Полная химическая формула для диэлектрического соединения  $La_2CuO_4$  с учетом удвоения во всех трех направлениях имеет вид:  $8 \cdot (La_2CuO_4) = La_{16}^{+3}Cu_8^{+1.75}O_4^{-1.5}O_{28}^{-2}$ .

Характерные смещения ионов в плоскости  $CuO_2$  (например, ионов кислорода) при сверхструктурном упорядочении составляют величины  $\sim 0.004$  Å [10]. Такое изменение трудно заметить, измеряя дисперсию фононов или делая рентгеноструктурный анализ.

Верхняя валентная зона  $2pO^{-1.5}$  содержит 6 электронов на ячейку. Эти электроны заполняют три зоны Бриллюэна для плоской квазидвумерной решетки, включающей две плоскости  $CuO_2$ .

При слабом легировании, учитывая узость кислородной валентной зоны ( $\sim 0.3$  эВ), оказывается энергетически выгоднее заполнить третью зону Бриллюэна в отдельных областях кристалла дырками до половины вектора обратной решетки за счет осво-

бождения от дырочных носителей промежуточных областей [11]. При этом возникает выигрыш в энергии системы и Пайерлсовская щель  $\Delta^*$  в таких заполненных наполовину областях ("Пайерлсовские" области). Период решетки для этих "Пайерлсовских" областей еще раз удваивается в направлении [100]. Это приводит к появлению нового вектора обратной решетки  $\mathbf{G}_4 = \mathbf{G}/4$ , где  $\mathbf{G}$  – вектор обратной решетки для исходной прямой решетки без удвоения.

Упорядочение таких "Пайерлсовских" областей ведет к образованию "Пайерлсовских" полосок, которые в литературе называют "страйпами". Такие полоски располагаются в кристалле периодически с периодом  $L$ , который уменьшается с легированием как  $L = 3a/4x$ , где  $a$  – минимальное расстояние  $\text{Cu-Cu}$ . При легировании с ростом  $x$  величина  $L$  меняется от бесконечности до  $L = 4a$  при  $x = x_{opt}$ , где  $x_{opt}$  – оптимальный уровень легирования.

Таким образом, в рассмотренной схеме при  $L > 4a$  сосуществуют на локальном уровне две фазы: диэлектрическая и "Пайерлсовская". Это было зафиксировано методом ARPES [12, 13] при измерении формы поверхности Ферми и ее изменения с легированием и нейтронными измерениями дисперсии фононов [1 – 4].

Металлическая проводимость "Пайерлсовских" областей связана с тем, что в направлениях [11] Пайерлсовская щель не образуется [11, 14].

На рис. 1 показана поверхность Ферми, полученная в рамках рассматриваемого подхода [7, 11]. Видно, что конгруэнтные участки поверхности Ферми связывает волновой вектор, модуль которого  $Q \geq G/4$ .

*Влияние легирования на фононный спектр.* Фононная аномалия для высокочастотных продольных оптических фононов  $\omega_{LO}(\mathbf{Q})$  следует из предложенной выше схемы электронного упорядочения в ВТСП системах. Как известно [15], для продольных оптических фононов можно приближенно записать

$$\omega_{LO}^2(\mathbf{Q}) \approx \omega_{TO}^2 + \omega_p^2/\epsilon(\mathbf{Q}), \quad (1)$$

где  $\omega_{TO}$  – частота поперечных оптических фононов (дисперсией которых для простоты пренебрегается),  $\omega_p$  – плазменная частота ионов, определяемая формулой

$$\omega_p^2 = 4\pi N(e^*)^2/\Omega M, \quad (2)$$

$e^*$  – эффективный заряд ионов кислорода,  $N/\Omega$  – число ионов кислорода в единичной ячейке,  $\epsilon(\mathbf{Q})$  – макроскопическая диэлектрическая проницаемость электронной подсистемы,  $M$  – масса иона кислорода. В диэлектрической фазе ( $x = 0$  для  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ )

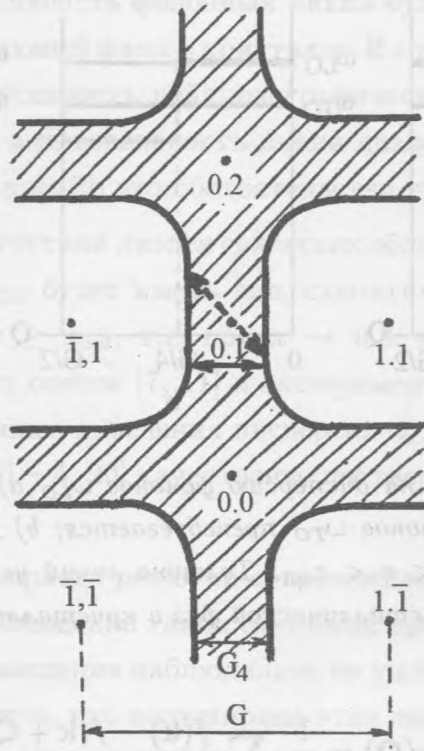


Рис. 1. Поверхность Ферми в схеме расширенных зон для случая, близкого к оптимальному легированию (сплошные линии). Заштрихована область состояний, занятых электронами. Вектор обратной решетки  $G_4 = G/4$  – минимальный вектор, связывающий плоские конгруэнтные участки поверхности Ферми (жирная стрелка). Вектор  $G_4 + Q$  связывает состояния на поверхности Ферми, симметричные относительно точки  $(0,1)$  (пунктирная стрелка).

в пределе длинных волн  $Q \rightarrow 0$ , величина  $\epsilon(Q) \rightarrow \epsilon_\infty$ , где  $\epsilon_\infty$  – статическая диэлектрическая постоянная. С ростом  $Q$  от  $Q = 0$  до  $Q = G/2$  величина  $\epsilon(Q)$  остается положительной. На рис. 2а схематично показана дисперсия  $\omega_{LO}$  и  $\omega_{TO}$ , где для простоты пренебрегается дисперсией  $\epsilon(Q)$ . При легировании происходит расслоение на диэлектрическую и металлическую фазы на микроскопическом уровне. Для диэлектрической фазы зависимость  $\omega_{LO}$  от  $Q$  остается качественно такой же, как показано на рис. 2а для  $x = 0$ . Однако для металлической фазы должны наблюдаться сильные изменения. Фононы с  $G/4 \leq Q \leq G/2$  будут связывать плоские конгруэнтные участки поверхности Ферми, как видно из рис. 1. Известно [16 – 19], что при наличии конгруэнтных участков поверхности Ферми и нестинга для волновых векторов  $Q$ , когда  $E(k) = E(k + Q)$ , статическая электронная восприимчивость  $\chi(Q)$

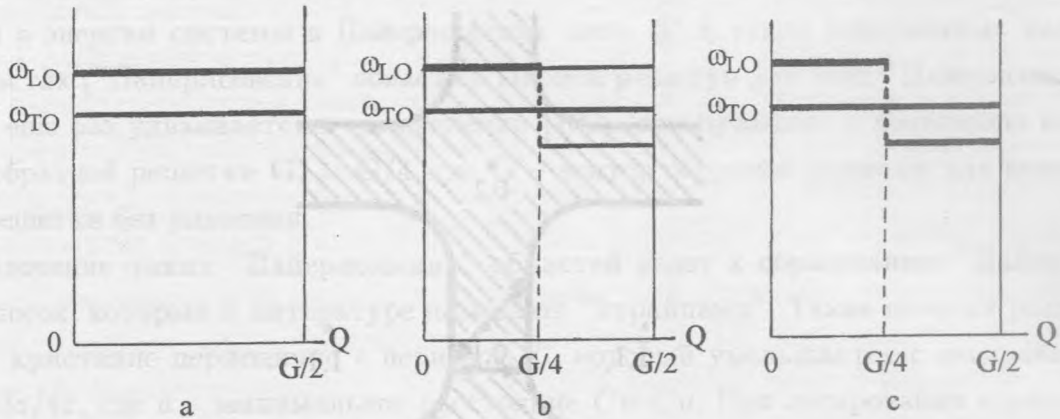


Рис. 2. Влияние легирования на дисперсию фононов  $\omega_{LO}$  а) Схема дисперсии фононов для диэлектрика. Дисперсией фононов  $\omega_{TO}$  пренебрегается; б) Дисперсия фононов при промежуточном легировании  $0.05 < x < x_{opt}$ . Толщина линий условно отражает соотношение объемов диэлектрической и металлической фаз в кристалле; в) Дисперсия при  $x \geq x_{opt}$ .

$$\chi(\mathbf{Q}) = \frac{1}{\Omega} \cdot \sum_k \frac{f(\mathbf{k}) - f(\mathbf{k} + \mathbf{Q})}{E(\mathbf{k} + \mathbf{Q}) - E(\mathbf{k})} \quad (3)$$

расходится при  $\mathbf{Q}$ , равном вектору нестинга (здесь  $f$  – функция распределения). В нашем случае это должно наблюдаться при  $\mathbf{Q} = \mathbf{G}_4 = \mathbf{G}/4$ . При этом макроскопическая диэлектрическая проницаемость электронной подсистемы  $\epsilon(\mathbf{Q})$  становится отрицательной, как это следует из выражения [16, 18, 19]:

$$\epsilon(\mathbf{Q}) = 1 + \frac{(4\pi e^2/Q^2) \cdot \chi(\mathbf{Q})}{1 - (4\pi e^2/Q^2) \cdot L(\mathbf{Q}) \cdot \chi(\mathbf{Q})} + \Delta\epsilon. \quad (4)$$

Здесь  $e$  – заряд электрона,  $\Delta\epsilon$  – неособый вклад в диэлектрическую проницаемость,  $L(\mathbf{Q})$  – поправка на локальное поле в кристалле ( $0 < L(\mathbf{Q}) < 1$ ). В (4)  $\chi(\mathbf{Q})$  означает модуль статической электронной восприимчивости. В этом случае для  $\omega_{LO}$  можно записать при  $\mathbf{G}_4 \leq \mathbf{Q} \leq \mathbf{G}_2 = \mathbf{G}/2$ :

$$\omega_{LO}^2(\mathbf{Q}) \approx \omega_{TO}^2 - \omega_p^2/|\epsilon(\mathbf{G}_4)|. \quad (5)$$

Таким образом, частота  $\omega_{LO}$  при  $\mathbf{Q} = \mathbf{G}_4 = \mathbf{G}/4$  скачком должна уменьшиться на конечную величину  $2\omega_p^2/|\epsilon(\mathbf{G}_4)|$ . Это схематично показано на рис. 2б. Учитывая, что в кристалле при  $0.05 < x < x_{opt}$  имеется две фазы, реальный спектр будет содержать две

разные частоты  $\omega_{LO}$ . Интенсивность фоновых линий будет пропорциональна относительному объему соответствующей фазы в кристалле. И с ростом объема металлической фазы при легировании интенсивность нейтронографических линий, соответствующих  $\omega_{LO}$  этой фазы, будет расти, а интенсивность линий диэлектрической фазы – падать в диапазоне  $G_4 \leq Q \leq G_2$ . На рис. 2b это обстоятельство учтено шириной линий.

При  $x \geq x_{opt}$ , т.е. при отсутствии диэлектрических областей между металлическими полосками, дисперсия для  $\omega_{LO}$  будет иметь вид, схематически показанный на рис. 2с. При сильном легировании  $x \geq x_{opt}$ , т.е. при  $x \rightarrow 0.3$ , меняется форма поверхности Ферми, как следует из наших оценок [7, 11] и эксперимента ARPES [12, 13]. При этом должны возникать качественные изменения дисперсии  $\omega_{LO}$ , которые мы не обсуждаем в этой работе. Эксперимент [1 – 4, 20] качественно подтверждает рассмотренную выше модель.

Удвоение и учетверение периода решетки сопровождается очень малым смещением ионов ( $\sim 0.004 \text{ \AA}$ ). Прямое наблюдение таких смещений при измерении дисперсии фононов затруднено, однако эти смещения наблюдались по уширению нейтронографических линий [1, 2]. В работе [2] найдено, что полуширина этих линий сильно возрастает и имеет максимум при волновых векторах, соответствующих удвоенному периоду решетки. В работе [1] показано, что значительное уширение линий наблюдается при волновых векторах, соответствующих учетверенному периоду решетки. Эти аномалии становятся наблюдаемыми только благодаря нестингу и расходимости восприимчивости.

Низкочастотные поперечные акустические фоновые ветви  $\omega_{TA}$  на границе зоны Бриллюэна смягчаются при понижении температуры. Можно показать, что без учета взаимодействия ионов с ВЗП структура ВТСП неустойчива [6]. Структура стабилизируется, т.е.,  $\omega_{TA}$  становится положительной на границе зоны Бриллюэна, из-за этого взаимодействия. При нагревании, начиная с  $T = 0$ , амплитуда ВЗП и указанное взаимодействие уменьшаются, что должно приводить к сжатию кристалла в этой области температур, где вклад ВЗП является определяющим. Таким образом, в ВТСП системах (особенно в их диэлектрической фазе) тепловое расширение при низких температурах должно быть отрицательным. Такое аномальное тепловое расширение наблюдается на эксперименте [21 – 24].

Таким образом, в рамках модели кислородного сверхструктурного упорядочения качественно объясняется природа фоновых аномалий, наблюдаемых при легировании, сосуществование металлической и диэлектрической фаз на микроуровне, возникновение скачкообразного изменения частоты продольных оптических фононов  $\omega_{LO}$  при  $Q \approx G/4$ .

Такой скачок обусловлен нестингом поверхности Ферми, когда фононы начинают связывать состояния на ее конгруэнтных участках.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект N 01-02-16395) и Научного совета ГНТП "Актуальные направления в физике конденсированных сред" (подпрограмма "Сверхпроводимость").

## ЛИТЕРАТУРА

- [1] Pintschovius L. and Braden M. Phys. Rev., **B60**, R15039 (1999).
- [2] McQueeney R. J., Petrov Y., Egami T., et al. Phys. Rev. Lett., **82**, 628 (1999).
- [3] Petrov Y., Egami T., McQueeney R. J., et al. Cond-mat/0003414 (2000).
- [4] McQueeney R. J., Egami T., Chung J.-H., et al. Cond-mat/0105593 (2001).
- [5] Pickett W. E. Rev. Mod. Phys., **61**, 433 (1989).
- [6] Головашкин А. И., Русаков А. П. УФН, **170**, 192 (2000).
- [7] Аншукова Н. В., Головашкин А. И., Иванова Л. И., Русаков А. П. ФТТ, **44**, 769 (2002).
- [8] Wells B. O., Shen Z.-X., Matsuura A., et al. Phys. Rev. Lett., **74**, 964 (1995).
- [9] Damascelli A., Lu D. H., and Shen Z.-X. J. Electron Spectr. Relat. Phenom., **117 – 118**, 165 (2001).
- [10] Tranquada J. M., Axe J. D., Ichikawa N. I., et al. Phys. Rev., **B54**, 7489 (1996).
- [11] Аншукова Н. В., Головашкин А. И., Иванова Л. И., Русаков А. П. Краткие сообщения по физике ФИАН, N 7, 34 (2002).
- [12] Ino A., Kim C., Mizokawa Y., et al. J. Phys. Soc. Japan, **68**, 1496 (1999).
- [13] Ino A., Kim C., Nakamura M., et al. Phys. Rev., **B62**, 4137 (2000).
- [14] Ding H., Yokooya T., Sampruzano J. C., et al. Nature, **382**, 51 (1996).
- [15] Rice M. J. and Wang Y. R. Physica, **C157**, 192 (1989).
- [16] Булаевский Л. Н., Гинзбург В. Л., Жарков Г. Ф., и др. Проблемы высокотемпературной сверхпроводимости. Ред. В. Л. Гинзбург, Д. А. Киржниц, М., Наука, 1977.
- [17] Копаев Ю. В. Труды ФИАН, **86**, 3 (1975).

- [18] Максимов Е. Г. Труды ФИАН, **86**, 101 (1975).
- [19] Гинзбург В. Л., Максимов Е. Г. Сверхпроводимость: физика, химия, технология, **5**, 1543 (1992).
- [20] Electronic Properties and Mechanisms of High  $T_c$  Superconductors. Eds. T. Oguchi, K. Kadowaki, T. Sasaki. (Elsevier, Amsterdam, 1992).
- [21] Anshukova N. V., Golovashkin A. I., Ivanova L. I., et al. Intern. J. Modern Phys., **B12**, 3251 (1998).
- [22] Аншукова Н. В., Головашкин А. И., Иванова Л. И., Русаков А. П. Письма в ЖЭТФ, **71**, 550 (2000).
- [23] You H., Welp U., and Fang Y. Phys. Rev., **B43**, 3660 (1991).
- [24] Yang Z. J., Yewondwossen M., Lawther D. W., et al. J. Supercond., **8**, 223 (1995).

Поступила в редакцию 23 августа 2002 г.