

УДК 537.362

ВЛИЯНИЕ ЛЕГИРОВАНИЯ НА СВЕРХСТРУКТУРНОЕ УПОРЯДОЧЕНИЕ И МОДУЛЯЦИЮ ЭЛЕКТРОННОЙ ПЛОТНОСТИ В ОКСИДНЫХ ВТСП

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

Показано, что модель кислородного упорядочения в плоскостях CuO_2 объясняет новые экспериментальные данные по решеточной и спиновой модуляции в оксидных высокотемпературных сверхпроводниках (ВТСП) без привлечения идеи "страйпов". Объяснена также форма поверхности Ферми оксидных ВТСП и ее изменение с легированием.

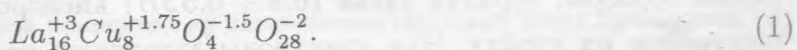
В последнее время получены новые экспериментальные данные по сверхструктурному решеточному и спиновому упорядочению, возникающему при легировании оксидных высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП) [1 – 3]. Наиболее отчетливо такая модуляция наблюдается в соединении $La_{2-x-y}Nd_ySr_xCuO_4$. На основе этих и других экспериментов по решеточному и спиновому упорядочению была предложена модель электронного упорядочения, получившая название модели "страйпов" [4]. Эта теоретическая модель основана на предположении, что электронная плотность в металле жестко следует за атомным смещением даже на локальном уровне. Прямых экспериментов, подтверждающих гипотезу такого электронного перераспределения (безусловно, справедливую для диэлектриков), не известно. Поэтому для металлов гипотезу страйпов нельзя считать доказанной.

Ниже будет показано, что наблюдавшаяся атомная и спиновая модуляция в ВТСП является следствием особенностей их зонной структуры, вытекающих из факта существования проводящих плоскостей типа CuO_2 . А другим следствием этих же особенностей зонной структуры ВТСП является модуляция электронной плотности, сильно отличающейся от гипотетической модели страйпов. Результаты нашего рассмотрения хорошо согласуются с новыми экспериментальными данными и объясняют их.

Основное внимание в настоящей работе будет уделено системам $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ (LSCO) и $La_{1.6-x}Nd_{0.4}Sr_xCuO_4$ (LNSCO), поскольку для этих систем получено наибольшее число экспериментальных данных по решеточной и спиновой модуляции. Именно для этих соединений опубликовано наибольшее число теоретических работ о страйпах.

Для рассмотрения процессов, происходящих в ВТСП при легировании, необходимо вначале остановиться на природе диэлектрического состояния без легирования. В частности, для системы LSCO и LNSCO это соответствует $x = 0$. Теоретические расчеты показывают, что исходное состояние системы без легирования ($x = 0$) должно быть металлическим. Соответствующий металл называют "прафазой". Как было показано нами ранее [5], в этой прафазе в плоскостях CuO_2 существуют ионы кислорода в двух зарядовых состояниях: O^{-2} и $O^{-1.5}$. Это соответствует ионным связям $Cu-O^{-2}$ и ионно-ковалентным связям $Cu-O^{-1.5}$. Упорядочение таких "ковалентных" связей $Cu-O^{-1.5}$ приводит к удвоению периода решетки этой металлической прафазы в плоскости CuO_2 в направлениях $[1,0,0]$ и $[0,1,0]$. Т.е. возникает электронная волна зарядовой плотности и вместо "свободных" электронов проводимости появляется диэлектрическое состояние. Появляется диэлектрическая щель E_g (в оксидных ВТСП $E_g \sim 2$ эВ). Таким образом, реально наблюдаемой является диэлектрическая фаза, а не металлическая прафаза. Чтобы отличать эту "ковалентную" волну зарядовой плотности в кислородной подрешетке диэлектрика от волн зарядовой плотности (ВЗП), возникающих при легировании, обозначим ее как КВЗП.

В соседних плоскостях CuO_2 упорядочение ковалентных связей $Cu-O^{-1.5}$ должно осуществляться в двух взаимно перпендикулярных направлениях ($[1,0,0]$ и $[0,1,0]$). Именно при таком типе упорядочения получается наибольший выигрыш в энергии при образовании диэлектрической щели. При этом возникает диэлектрическая щель не только в плоскости CuO_2 , но и в направлении оси "с". В итоге получается новая элементарная ячейка, содержащая помимо ионов O^{-2} четыре иона $O^{-1.5}$. Полная формула, описывающая диэлектрическое соединение La_2CuO_4 с такой удвоенной ячейкой, имеет вид:



Поскольку ионы $O^{-1.5}$ слабее связаны с решеткой по сравнению с ионами O^{-2} , их электронные состояния являются ближайшими к уровню химпотенциала диэлектрика, т.е. находятся у потолка сложной валентной зоны. Рассмотренное выше упорядочение этих слабо связанных ионов $O^{-1.5}$ в кристалле приводит также к образованию узкой,

практически чисто кислородной, валентной зоны, лежащей выше широкой смешанной (медь-кислородной) зоны $Cu-O^{-2}$, как схематически показано на рис. 1а. Эта схема согласуется с имеющимися экспериментальными данными. Некоторые величины энергий, полученные из эксперимента [6], показаны для наглядности на том же рисунке 1а. Узость верхней кислородной зоны определяется относительно слабым перекрытием $2p$ -состояний $O^{-1.5}$, т.к. в элементарной ячейке содержится только 4 таких иона по сравнению с 28 ионами O^{-2} . Последние формируют широкую (~ 3 эВ) валентную зону вместе с $3d$ -состояниями Cu .

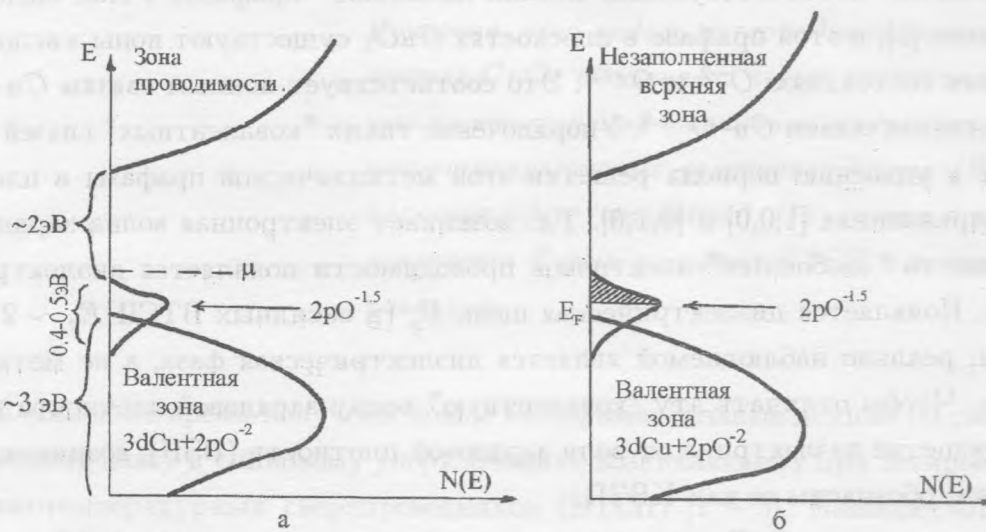


Рис. 1. Схема энергетических зон купратных ВТСП систем в диэлектрическом состоянии без легирования (а) и в металлическом состоянии при оптимальном легировании (б). Стрелкой обозначена узкая чисто кислородная зона, образованная из состояний $O^{-1.5}$, E – энергия, μ – химический потенциал, E_F – энергия Ферми, $N(E)$ – плотность электронных состояний. Значения энергий взяты из экспериментальных данных [6]. Заштрихованы дырочные состояния, возникающие при легировании.

В формуле (1) для удвоенной элементарной ячейки имеются 4 иона кислорода $O^{-1.5}$. Таким образом, верхняя узкая ($0.4 - 0.5$ эВ) кислородная зона содержит $4 \cdot 1.5 = 6$ электронов на ячейку. Эти электроны заполняют три зоны Бриллюэна для плоской квазидвумерной решетки, состоящей из двух плоскостей CuO_2 . Из-за взаимодействия кислородных $O^{-1.5}$ состояний эти две плоскости можно рассматривать как единую квазидвумерную структуру. Три заполненные зоны Бриллюэна для плоской решетки для случая диэлектрика показаны на рис. 2а. На третью зону Бриллюэна приходится два

электрона, т.е. в пересчете на один ион меди в формульной единице (1) приходится $2/8 = 0.25$ электрона.

Рассмотрим теперь процесс легирования. При слабом легировании стронцием образуются дырочные состояния у потолка валентной зоны, как показано на рис. 1b (заштриховано). Возникающая поверхность Ферми близка к границам третьей зоны Бриллюэна, как показано на рис. 2b (сплошные линии).

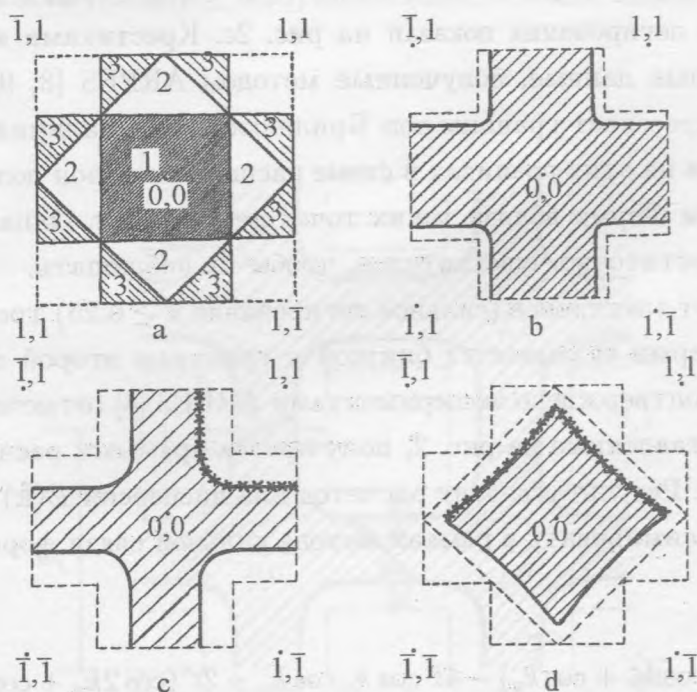


Рис. 2. (a) Первые три заполненные зоны Бриллюэна (указаны цифрами) для плоской удвоенной решетки CuO_2 в случае диэлектрика $x = 0$. Пунктиром показана первая зона Бриллюэна для плоской решетки CuO_2 без удвоения периода. Точки указаны в единицах π/a , где a – минимальное расстояние $\text{Cu}-\text{Cu}$. (b) Поверхность Ферми при слабом дырочном легировании ($x \approx 0.05 - 0.1$, сплошные линии). Пунктиром показана граница третьей зоны Бриллюэна. Заштрихованы заполненные электронные состояния. (c) Поверхность Ферми при оптимальном легировании, соответствующем половинному заполнению третьей зоны Бриллюэна. (d) Поверхность Ферми при сильном ($x = 0.3$, $p > 0.25$) легировании. Пунктир – границы второй и третьей зон Бриллюэна. Крестиками на рисунках показаны экспериментальные данные, полученные методом ARPES [8, 9].

Оптимальное легирование (соответствующее максимальному значению T_c) дости-

гается при половинном заполнении дырками узкой кислородной энергетической зоны. Действительно, с учетом конечного вклада из-за трехмерности взаимодействия половинное заполнение этой зоны соответствует максимуму плотности состояний $N(E)$, как показано на рис. 1b. В схеме зон Бриллюэна это соответствует половинному заполнению дырками третьей зоны Бриллюэна. Таким образом, половинное заполнение достигается при концентрации дырок $p_{opt} = 0.25/2 = 0.125$ на ион Cu в формульной единице (1). С учетом "залипания" части дырок δp [3, 7] на глубоких примесных уровнях Sr и Nd для достижения оптимального легирования необходимо $x = x_{opt} = p_{opt} + \delta p \approx 0.15 - 0.16$. Случай оптимального легирования показан на рис. 2c. Крестиками на рисунке отмечены экспериментальные данные, полученные методом ARPES [8, 9]. Отметим, что поверхность Ферми пересекает границы зон Бриллюэна. При наличии заметных скачков энергии электронов на этих границах в схеме расширенных зон должны появляться разрывы в поверхности Ферми вблизи таких точек пересечения. Однако, эксперимент, по-видимому, еще недостаточно чувствителен, чтобы их наблюдать.

При опустошении от электронов (сильное легирование $x \geq 0.25$) третьей зоны Бриллюэна поверхность Ферми оказывается близкой к границам второй зоны Бриллюэна (рис. 2d). Это также подтверждено экспериментами ARPES [8] (отмечено крестиками).

Результаты, представленные на рис. 2, получаются прямыми расчетами электронной зонной структуры. Результаты этих расчетов для дисперсии $E(\mathbf{k})$ верхних валентных зон можно аппроксимировать в рамках метода сильной связи формулой типа [10 – 12]:

$$E(\mathbf{k}) = -2t(\cos k_x + \cos k_y) - 4t' \cos k_x \cos k_y - 2t''(\cos 2k_x + \cos 2k_y) - t_{\perp}(\cos k_x - \cos k_y)^2/4, \quad (2)$$

где $\mathbf{k} = (k_x, k_y)$ – волновой вектор для квазидвумерной обратной решетки, нормированный на период решетки; t, t', t'' – интегралы перекрытия с ближайшими, вторыми и третьими соседями, соответственно; t_{\perp} – интеграл перекрытия для взаимодействия между соседними плоскостями CuO_2 . Параметры t, t', t'' и t_{\perp} – определяются из сравнения расчетов с экспериментами ARPES. Для диэлектрика $Sr_2CuO_2Cl_2$, для которого существуют наиболее полные экспериментальные данные, в работе [11] получены следующие значения параметров: $t = 386$ мэВ, $t'/t = -0.272$, $t''/t = 0.223$, $t_{\perp} = 150$ мэВ. При этом оказывается, что рассчитанные максимумы валентных зон совпадают с границами зон Бриллюэна (рис. 2a), как и предсказывает наша модель кислородного упорядочения. Значительная величина параметров t' и t'' указывает на важность учета дальнего действия

в диэлектрическом или слабо легированном состояниях ВТСП систем. Такое совпадение подтверждает правильность обсуждаемой модели с удвоением периодов решетки.

При легировании расчеты приводят к формам поверхностей Ферми, показанным на рис. 2b – 2d. Например, для случая оптимального легирования (рис. 2c), т.е. половинного заполнения зоны, параметры $t = 0.5 \text{ эВ}$, $t'/t = -0.3$, $t''/t = 0.2$, $t_{\perp} = 0.15 \text{ эВ}$ [10]. Для случая сильного легирования (рис. 2d), т.е. при полностью опустошенной от электронов третьей зоне Бриллюэна $t' = t'' = 0$. Таким образом, при большой концентрации дырочных носителей ($p \geq 0.25$) дальнедействующее взаимодействие эффективно заэкранировано.

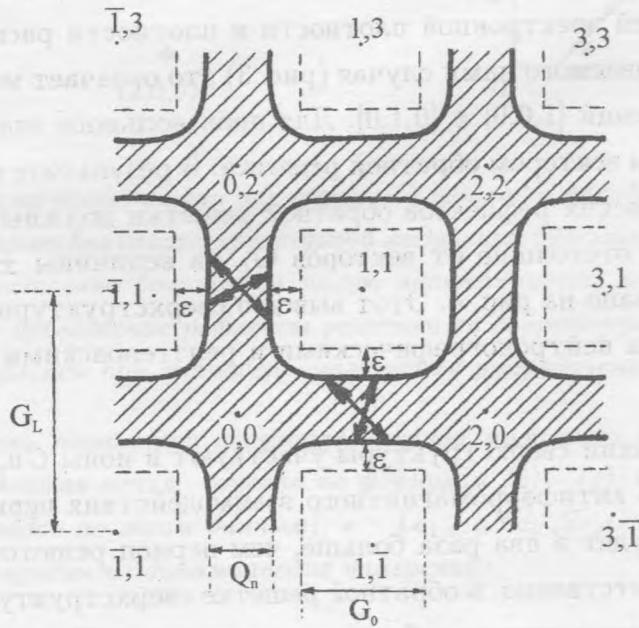


Рис. 3. Поверхность Ферми в схеме расширенных зон для случая, близкого к оптимальному легированию (сплошные линии). Пунктир – границы третьей зоны Бриллюэна. Заштрихована область состояний, занятых электронами. ϵ – расстояние между границей третьей зоны Бриллюэна и поверхностью Ферми. Обозначения векторов G_L, G_0 и Q_n см. в тексте.

Для дальнейшего обсуждения удобно перейти к схеме расширенных зон. На рис. 3 эта схема показана для случая, близкого к оптимальному легированию. Сплошными линиями показано сечение поверхности Ферми плоскостью $z = 0$, полученное в соответствии с формулой (2). Заштрихована область состояний, занятая электронами. Пунктиром указаны границы третьей зоны Бриллюэна. Точки обозначены в единицах π/a . Вектор

$\mathbf{G}_L = 2(\pi/a) [1, 0, 0]$ (или $\mathbf{G}_L = 2(\pi/a) [0, 1, 0]$) является вектором обратной решетки для прямой решетки без удвоения (для простоты считаем, что периоды решетки в плоскостях CuO_2 для обоих направлений одинаковы и равны "а"). Т.е. вектор \mathbf{G}_L является вектором трансляции в подрешетке ионов меди. Вектор $\mathbf{G}_0 = \mathbf{G}_L/2$ – вектор обратной решетки для прямой решетки с удвоенным периодом. Т.е. это вектор трансляции в кислородной подрешетке ионов $O^{-1.5}$, которые образуют узкую валентную зону вблизи уровня Ферми. Обозначим через ϵ расстояние между границей третьей зоны Бриллюэна и поверхностью Ферми, как показано на рис. 3. Вектор $\mathbf{Q}_n = \mathbf{G}_0 - 2\epsilon$ (рис. 3) является вектором нестинга между почти параллельными (конгруэнтными) участками поверхности Ферми. Хорошо известно [13], что нестинг приводит к пайерлсовской неустойчивости с образованием диэлектрической щели на поверхности Ферми с соответствующей модуляцией электронной плотности и плотности распределения ионов в решетке. Для рассматриваемого нами случая (рис. 3) это означает модуляцию в прямой решетке вдоль направлений $[1, 0, 0]$ и $[0, 1, 0]$. Для произвольного значения ϵ вектор \mathbf{Q}_n является несоизмеримым вектором обратной решетки. В результате на нейтронограмме вместо основных брегговских рефлексов обратной решетки должны появляться сверхструктурные рефлексы, отстоящие от векторов \mathbf{G}_L на величины $\pm 2\epsilon$ в направлениях $[1, 0, 0]$ и $[0, 1, 0]$, как показано на рис. 4. Этот вывод о сверхструктурной решеточной модуляции подтверждается нейтронографическими и рентгеновскими исследованиями [1 – 3].

Поскольку в образовании сверхструктуры участвуют и ионы Cu , имеющие магнитный момент, то из-за их антиферромагнитного взаимодействия период антиферромагнитного упорядочения будет в два раза больше, чем период решеточной модуляции (в прямой решетке). Соответственно, в обратной решетке сверхструктурные рефлексы будут отстоять от антиферромагнитных брегговских векторов $\mathbf{G}_{AF} = (\pi/a)[\pm 1, \pm 1, 0]$ на величину в два раза меньшую (т.е. на $\pm \epsilon$, рис. 4). Итак, антиферромагнитные сверхструктурные рефлексы должны наблюдаться при $\mathbf{G}_{AF} \pm \epsilon$. Это также подтверждается экспериментом [1 – 3].

При увеличении легирования поверхность Ферми удаляется от границы третьей зоны Бриллюэна и, как видно из рис. 3, при этом растет величина ϵ . Вектор \mathbf{Q}_n становится соизмеримым с вектором \mathbf{G}_0 при $\epsilon = 0.25(\pi/a)$, т.е. вектор $\mathbf{Q}_n = \mathbf{G}_0 - 2\epsilon = (\pi/a)[1, 0, 0] - 0.5(\pi/a)[1, 0, 0] = 0.5(\pi/a)[1, 0, 0] = 0.5\mathbf{G}_0 = 0.25\mathbf{G}_L$. Таким образом, при $\epsilon = 0.25(\pi/a)$ происходит учетверение периода решетки в плоскости CuO_2 .

При дальнейшем легировании пайерлсовская щель Δ^* , возникающая из-за нестин-

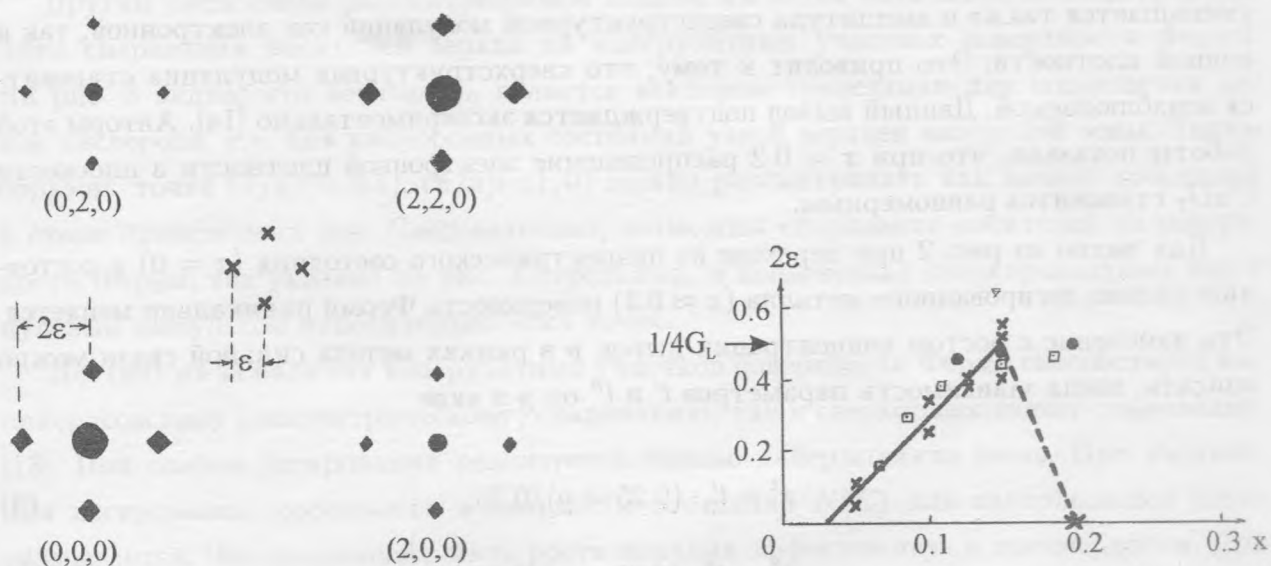


Рис. 4. Рефлексы и их расщепление для обратной решетки оксидных ВТСП: ●, • – брегговские рефлексы решетки без сверхструктурной модуляции (большие и малые размеры значков означают соответственно большую и малую интенсивность рефлексов из-за симметрии кристалла); ◆, ♦ – брегговские рефлексы решетки со сверхструктурной модуляцией ($\pm 2\epsilon$); x – брегговские рефлексы при антиферромагнитном упорядочении с модуляцией ($\pm \epsilon$).

Рис. 5. Зависимость параметра сверхструктурной модуляции ϵ от уровня акцепторного легирования x . Сплошная линия – оценка по формулам (2) – (4); крестики – данные работы [14] (пунктир проведен по этим данным); • – $La_{1.6-x}Nd_{0.4}Sr_xCuO_4$ [2]; □ – $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ [2] (эти данные получены из динамических измерений).

га на значительных участках поверхности Ферми, будет уменьшаться из-за нарушения условий конгруэнтности в направлениях $[1,0,0]$ (это видно из рис. 2). Как известно, пайерсовская щель максимальна для квазиодномерного случая при небольшом вкладе эффектов двумерного или трехмерного взаимодействия для подавления флуктуаций. Т.е. щель максимальна при слабом легировании, когда поверхность Ферми почти параллельна границам зоны Бриллюэна (рис. 2b и формула (2)), и уменьшается при легировании из-за искривления поверхности Ферми и увеличения вклада двумерности. Из формулы (2) следует, что при малых ϵ сильная зависимость $E(\mathbf{k})$ существует только в одном направлении. Такая квазиодномерность и приводит к почти параллельным участкам поверхности Ферми вблизи границ третьей зоны Бриллюэна. При легировании ($x \geq 0.15$)

зависимость $E(\mathbf{k})$ становится более двумерной. При этом, помимо уменьшения щели Δ^* , уменьшается также и амплитуда сверхструктурной модуляции как электронной, так и ионной плотности. Это приводит к тому, что сверхструктурная модуляция становится ненаблюдаемой. Данный вывод подтверждается экспериментально [14]. Авторы этой работы показали, что при $x = 0.2$ распределение электронной плотности в плоскости CuO_2 становится равномерным.

Как видно из рис. 2 при переходе из диэлектрического состояния ($x = 0$) к состоянию сильно легированного металла ($x \approx 0.3$) поверхность Ферми радикально меняется. Это изменение с ростом концентрации дырок p в рамках метода сильной связи можно описать, введя зависимость параметров t' и t'' от p в виде

$$t' = t'_0 \cdot (0.25 - p)/0.25, \quad (3)$$

$$t'' = t''_0 \cdot (0.25 - p)/0.25, \quad (4)$$

где t'_0 и t''_0 – параметры для диэлектрического состояния ($p = 0$). Максимальное значение p , соответствующее полному опустошению третьей зоны Бриллюэна, равно 0.25.

На основе формул (2) – (4) можно построить зависимость $\epsilon(p)$. На рис. 5 показана зависимость величины 2ϵ от уровня легирования $x = p + \delta p$ (сплошная кривая). Результаты качественно согласуются с работами [1 – 3, 14]. В работе [14] измерялась не сама величина ϵ , а связанная с ней полуширина линий при наличии сверхструктурного упорядочения. Поэтому для удобства сравнения данные [14] приведены в относительных единицах, нормированных по значению ϵ при $x = 0.15$ работы [2]. Однако, принципиальным моментом работы [14] является то, что сверхструктурная модуляция наблюдается лишь в диапазоне $x < 0.2$ и исчезает при $x = 0.2$.

Таким образом, очевидно, что имеющиеся новые экспериментальные данные [1 – 3] находят естественное и простое объяснение в рамках модели кислородного упорядочения без привлечения модели страйпов. Модель кислородного упорядочения предсказывает также и другие экспериментально наблюдаемые эффекты. Обсуждавшаяся выше пайерлсовская щель Δ^* , как можно показать, имеет такие же свойства (зависимость от температуры, уровня легирования и т.д.), как и хорошо известная псевдощель, наблюдаемая при температурах ниже T^* . Уменьшение пайерлсовской щели с ростом легирования, наблюдение диэлектрического состояния при разрушении сверхпроводимости сильным магнитным полем при $x < x_{opt}$ [15 – 17] приводят к выводу, что пайерлсовская щель и есть наблюдаемая экспериментально псевдощель.

Другим следствием рассматриваемой модели является возможность сверхпроводящего спаривания носителей заряда на конгруэнтных участках поверхности Ферми. На рис. 3 видно, что вектор \mathbf{G}_0 является вектором трансляции для подрешетки ионов кислорода, т.е. для кислородных состояний узкой верхней валентной зоны. Таким образом, точки $(\pi/a)(0, \pm 1)$, $(\pi/a)(\pm 1, 0)$ можно рассматривать как начало координат в схеме приведенных зон. Следовательно, возможны спаривание носителей на поверхности Ферми, как указано на рис. 3 стрелками, и конденсация сверхпроводящих пар с нулевым импульсом относительно этих точек.

Нестинг из-за наличия конгруэнтных участков поверхности Ферми способствует как пайерлсовскому (диэлектрическому) спариванию, так и сверхпроводящему спариванию [13]. При слабом легировании реализуется только пайерлсовская щель. При увеличении легирования особенность в плотности состояний $N(E)$ для пайерлсовской щели размывается. Это происходит из-за роста влияния эффектов дву- и трехмерности. При наличии такого размыва в пайерлсовской плотности состояний может возникать сверхпроводящее состояние. Этот вывод подтверждается туннельными измерениями [18], которые обнаруживают как сверхпроводящую щель, так и особенности в плотности состояний, обусловленные пайерлсовской щелью, при более высоких энергиях.

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

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Tranquada J. M. et al. Nature, **375**, 561 (1995).
- [2] Tranquada J. M. et al. Phys. Rev., **B54**, 7489 (1996).
- [3] Ichikawa N. et al. Phys. Rev. Lett., **85**, 1738 (2000).
- [4] Löw U., Emery V. J., Fabricius K., and Kivelson S. A. Phys. Rev. Lett., **72**, 1918 (1994).
- [5] Головашкин А. И., Русаков А. П. УФН, **170**, 192 (2000).
- [6] Electronic Properties and Mechanisms of High T_c Superconductors, eds. T. Oguchi, K. Kadowaki, and T. Sasaki, (Elsevier, Amsterdam, 1992).
- [7] Аншуква Н. В., Головашкин А. И., Иванова Л. И., Русаков А. П. Краткие сообщения по физике ФИАН, N 8, 16 (2000).
- [8] Ino A. et al. J. Phys. Soc. Japan, **68**, 1496 (1999).
- [9] Ino A. et al. Phys. Rev., **62**, 4137 (2000).

- [10] Liechtenstein A. I., Gunnarsson O., Andersen O. K., and Martin R. M. Phys. Rev., **B54**, 12505 (1996).
- [11] Sushkov O. P., Sawatzky G. A., Eder R., and Eskes H. Phys. Rev., **B56**, 11769 (1997).
- [12] Mishonov T. and Penev E. J. Phys.: Condens. Matter, **12**, 143 (2000).
- [13] К о п а е в Ю. В. В кн. "Проблема высокотемпературной сверхпроводимости", под ред. В. Л. Гинзбурга и Д. А. Киржница. М., Наука, 1977, с. 205.
- [14] Vozin E. S., Kwei G. H., Takagi H., and Billinge S. J. L. Phys. Rev. Lett., **84**, 5856 (2000).
- [15] Ono S. et al. Phys. Rev. Lett., **85**, 638 (2000).
- [16] Voebinger et al. Phys. Rev. Lett., **77**, 5417 (1996).
- [17] Faumier P. et al. Phys. Rev. Lett., **81**, 4720 (1998).
- [18] Krasnov V. M. et al. Phys. Rev. Lett., **84**, 5860 (2000).

Поступила в редакцию 17 мая 2001 г.