

УДК 537.362

ОСОБЕННОСТИ ЗОННОЙ СТРУКТУРЫ И КОНЦЕНТРАЦИОННЫЕ ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В ОКСИДНЫХ ВТСП СИСТЕМАХ

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

Показано, что учет волны зарядовой плотности в дополнение к волне спиновой плотности позволяет объяснить новые экспериментальные результаты для оксидных ВТСП систем.

Недавно [1 – 2] было показано, что в оксидных высокотемпературных сверхпроводящих (ВТСП) системах с критической температурой $T_c = 30 - 60 \text{ K}$ (образцы с малым уровнем легирования) дырочная поверхность Ферми расположена вокруг точек $(\pm\pi/2, \pm\pi/2)$, в которых находятся максимумы валентной зоны. Эти эксперименты противоречат результатам расчетов зонной структуры, которые предсказывают, что дырочная поверхность Ферми должна находиться вокруг точек $(\pm\pi, \pm\pi)$. Шриффер и др. [3] и Даготто и др. [4] показали, что необходимо учитывать существование волны спиновой плотности (ВСП). Их теоретические расчеты согласуются с экспериментальными результатами для слабо легированных образцов, но расходятся с результатами для образцов с оптимальным уровнем легирования [1, 2]. Таким образом, учет влияния лишь ВСП не достаточен для объяснения всех экспериментальных результатов исследований зонной структуры ВТСП. Известно, что ВСП или антиферромагнитное упорядочение магнитных моментов меди μ_{Cu} в оксидных купратных ВТСП дает решетку с линейным размером элементарной ячейки, равным $a\sqrt{2}$, где a – период плоской решетки CuO_2 .

Полную совокупность экспериментов [1 – 2] можно объяснить, если привлечь, дополнительно к антиферромагнитному упорядочению (ВСП), зарядовое упорядочение, т.е. волну зарядовой плотности (ВЗП), возникающую в ВТСП системах в определенной степени независимо от ВСП. Учет как ВСП, так и ВЗП приводит к удвоению периода исходной решетки ВТСП системы в плоскостях CuO_2 .

Для простоты рассмотрим систему Ln_2CuO_4 с валентностью у первого элемента Ln^{+3} (здесь $Ln = Nd, La$ и т.д.). Из магнитных и нейтронных измерений известно [5], что магнитные моменты Cu равны $\mu_{Cu} = 0,5\mu_B$ (μ_B – магнетон Бора), так что эффективная валентность меди должна быть $Cu^{+1,5}$. В силу зарядовой нейтральности мы можем написать формулу этого соединения в виде $Ln_2^{+3}(Cu^{+1,5}O^{-1,5})O^{-2}$. Это означает, что в диэлектрической фазе соединения имеются как ионные ($Cu-O^{-2}$), так и ионно-ковалентные ($Cu-O^{-1,5}$) связи. Упорядочение этих ковалентных связей (ВЗП упорядочение) и антиферромагнитное упорядочение моментов меди (ВСП упорядочение) совместно дадут в плоскости CuO_2 новую $2a \cdot 2a$ – элементарную ячейку (рис. 1а). Каждая ковалентная связь дает 1,5 электрона (или 0,5 дырки) в зону проводимости праметалла Ln_2CuO_4 . Четыре таких связи, приходящиеся на каждую элементарную ячейку (рис. 1а), дадут две дырки и полностью заполнят [6] первую зону Бриллюэна вокруг точек $(\pm\pi, \pm\pi)$ (рис. 1б). Вектор нестинга $\vec{G}_N = [\pi, 0]$ трансформирует [7] зонную структуру праметалла (рис. 1с) в структуру диэлектрика (рис. 1д).

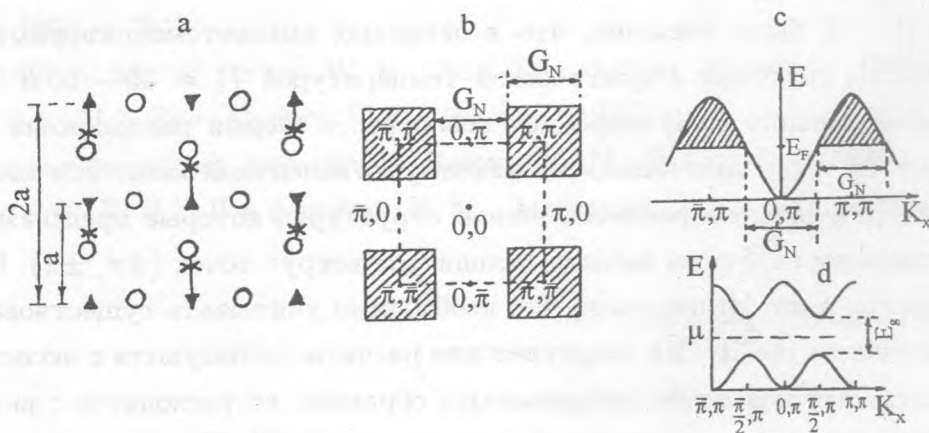


Рис. 1. (а) $2a \cdot 2a$ – элементарная ячейка в плоскости CuO_2 (Δ, ∇ – спины ионов Cu направлены вверх и вниз; \circ – ионы кислорода; * – ковалентные связи $Cu-O^{-1,5}$); (б) первые дырочные зоны Бриллюэна для $2a \cdot 2a$ – элементарные ячейки (\vec{G}_N – вектор нестинга; пунктир – первая зона Бриллюэна для $a \cdot a$ – элементарной ячейки в плоскости CuO_2); (с) электронная структура $E(\vec{k})$ праметалла (E_F – энергия Ферми); (д) электронная структура $E(\vec{k})$ для диэлектрика, возникающего из праметалла из-за нестинга (μ – химпотенциал, E_g – диэлектрическая щель).

Легирование акцепторной примесью будет создавать дырки в максимуме валентной зоны такой системы, т.е. в точках $(\pm\pi/2, \pm\pi/2)$ (рис. 2а). При более высоких уровнях

легирования дырочная поверхность Ферми возникает вдоль границы зоны Бриллюэна (рис. 2b). Соответствующие энергетические спектры $E(\vec{k})$ для n - и p -типов легирования показаны на рис. 2c,d. Такая модельная поверхность Ферми как для слабого легирования (рис. 2a), так и для оптимального легирования (рис. 2b) согласуется с экспериментами [1 - 2].

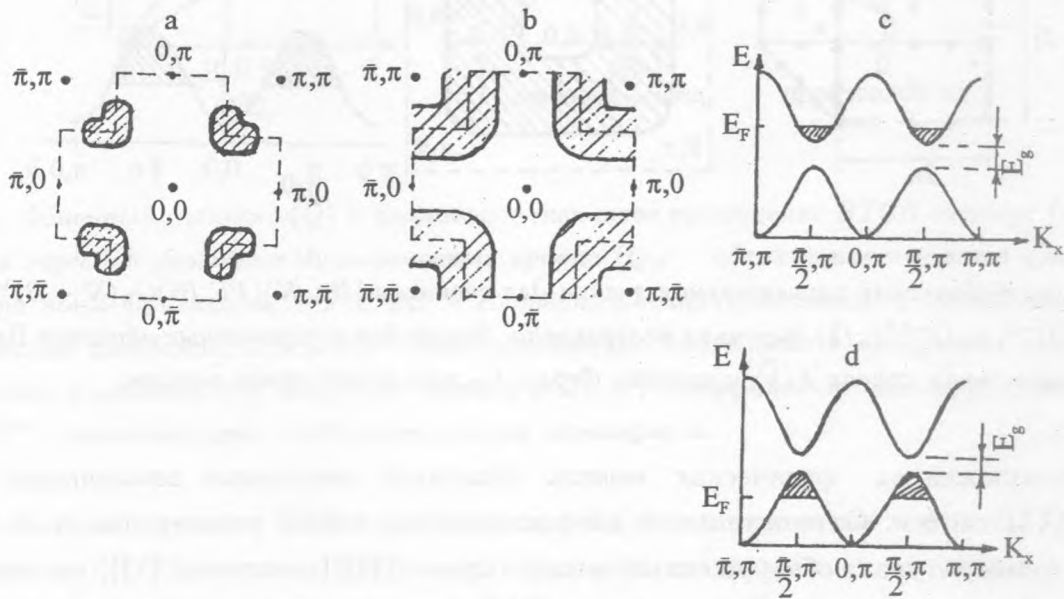


Рис. 2. Поверхности Ферми и дисперсионные кривые $E(\vec{k})$ в легированных ВТСП: (a) слабое легирование; (b) оптимальное легирование; (c) легирование n -типа; (d) легирование p -типа.

В кубических трехмерных системах типа $(Ba, K)(Pb, Bi)O_3$ возникает $2a \cdot 2a \cdot 2a$ элементарная ячейка (рис. 3a) в согласии с нейтронными экспериментами [8, 9]. Соответствующая ВЗП в кислородной подрешетке диэлектрика $BaBiO_3$ может быть представлена как $8Ba^{+2}Bi_7^{+3}(Bi^{+5}O_4^{-0,5})O_{20}^{-2}$. Как и в купратах, здесь имеются ионно-ковалентные связи $Bi-O^{-0,5}$ кроме ионных связей $Bi-O^{-2}$. Их упорядочение приводит к удвоению периода решетки. В новой элементарной ячейке имеются четыре такие связи $Bi-O^{-0,5}$. Два электрона, таким образом, заполняют первую зону Бриллюэна около точки $(0,0)$, поскольку поверхность Ферми является кубической с границами, параллельными границам зоны Бриллюэна [10]. Из-за наличия нестинга с вектором $\vec{G}_N = [\pi, 0]$ праметалл трансформируется в диэлектрик. При акцепторном легировании дырки возникают наверху валентной зоны. Для вырожденного случая поверхность Ферми будет расположена вокруг точки $(0,0)$ (рис. 3b). Соответствующий энергетический

спектр $E(\vec{k})$ показан на рис. 3с. Такая модель поверхности Ферми кубических ВТСП систем согласуется с экспериментом [10].

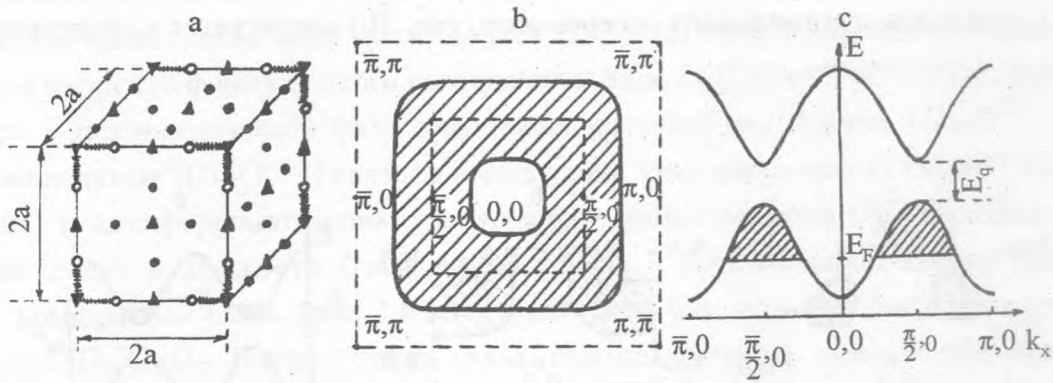


Рис. 3. (а) Кубическая элементарная ячейка для системы $(Ba, K)(Pb, Bi)O_3$ ($\nabla - Bi^{+5}$, $\Delta - Bi^{+3}$, $\bullet - O^{-2}$, $\circ - O^{-0,5}$); (б) дырочная поверхность Ферми для легированных образцов $BaBiO_3$; (с) дисперсионная кривая $E(\vec{k})$ и уровень Ферми E_F при легировании р-типа.

Вышеизложенная физическая модель объясняет некоторые аномальные свойства ВТСП систем. Отрицательный коэффициент теплового расширения $\alpha < 0$ при низких температурах, обнаруженный в некоторых ВТСП системах [11], связывается с вкладом электронного взаимодействия с ВЗП в стабильность решетки. Рассмотрим упрощенную картину фоновых дисперсионных кривых $\omega(\vec{Q})$ для направления $[1, 0, 0]$ и фоновую плотность состояний $g(\omega)$ (рис. 4). В изотропной модели Фрелиха фазовый переход от праметалла к диэлектрику приводит к решеточной нестабильности, т.е. частота поперечных акустических колебаний $\omega_{TA}^2 = \omega_i^2 \rightarrow 0$ (здесь ω_i – частота ионных колебаний). Для реальной неоднородной системы с ВЗП можно записать $\omega_{TA}^2 = \omega_i^2 + \omega_e^2$, где ω_e – электронный вклад в частоту ω_{TA} из-за дополнительного кулоновского взаимодействия с ВЗП. Величина ω_e определяется величиной амплитуды ВЗП. Поскольку $\omega_e^2 > 0$, то $\omega_{TA}^2 > 0$, что означает устойчивость структуры. При нагревании с низких температур, когда возбуждаются фоновые частоты ω_{TA} , кристалл будет сжиматься ($\alpha < 0$) из-за растущего экранирования ВЗП. При дальнейшем увеличении T в игру вступают другие фоновые моды и величина α становится положительной (рис. 4). Так как при низких температурах коэффициент $\alpha < 0$ как в диэлектрической, так и в металлической фазах (в области оптимального легирования), это указывает на существование ВЗП и в металлической фазе.

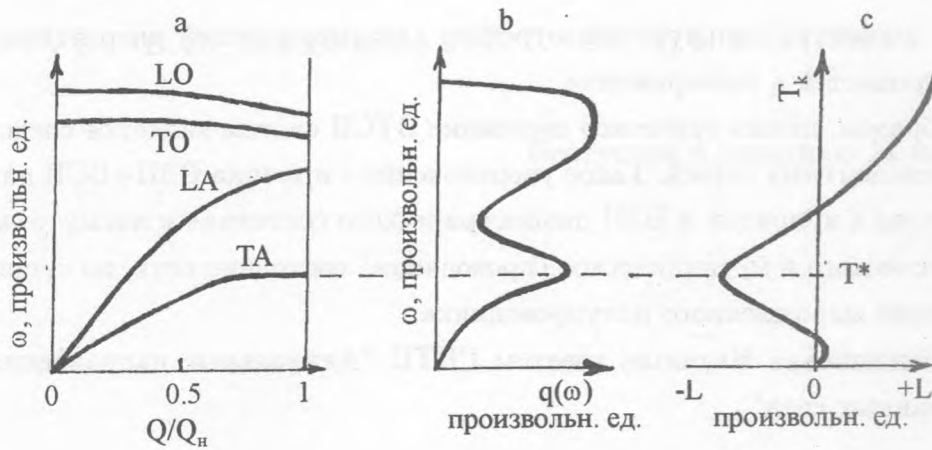


Рис. 4. Фононный спектр $\omega(\vec{Q})$ и аномальное тепловое расширение ВТСП систем: (а) Упрощенная картина фононных дисперсионных кривых (Q_N – абсолютная величина граничного вектора зоны Бриллюэна, LO и TO – соответственно продольная и поперечная ветви оптических колебаний, LA и TA – соответственно продольная и поперечная ветви акустических колебаний. (б) Фононный спектр $g(\omega)$. (с) Коэффициент теплового расширения $\alpha(T)$. T^* – температура, соответствующая минимуму α .

Необычные сигналы ЭПР с g -фактором 4,2 (помимо сигналов с $g \approx 2,1$), наблюдавшиеся в ВТСП системах [12], можно объяснить как результат наличия некоторого беспорядка в упорядоченной системе ковалентных связей. Такой беспорядок ("примесь" или "дефект") будет приводить к появлению примесных уровней в запрещенной зоне. Возбужденные триплетные состояния пар таких "примесей" и дадут сигнал ЭПР с $g \approx 4,2$. Поскольку такие сигналы были обнаружены как в диэлектрической, так и металлической (кроме перелегированной) фазах, это означает, что энергетическая щель сохраняется и в металлической фазе ВТСП.

Наличие нестинга (рис. 2а,б) приводит к расходимости электронной восприимчивости и отрицательности диэлектрической проницаемости для волновых векторов $\vec{q} \approx \vec{G}_N = [\pi, 0]$ [13]. Это, в свою очередь, вызывает притяжение электронов с такими \vec{q} , делает кулоновский псевдопотенциал μ^* отрицательным и может приводить к высоким T_c [14]. При малых уровнях легирования условие $\mu^* < 0$ может приводить к псевдощели. Можно указать и другой возможный механизм, обеспечивающий высокие T_c в предлагаемой модели. Взаимодействие свободных носителей с возбуждениями в системе, имеющими энергии $\sim 0,1$ эВ, может обеспечить $T_c \geq 100$ K при разумных значениях константы взаимодействия. Наконец, анизотропия поверхности Ферми (рис.

2b) должна вызывать сильную анизотропию сверхпроводящей энергетической щели, которая наблюдается в эксперименте.

Таким образом, диэлектрическое состояние ВТСП систем является следствием упорядочения ковалентных связей. Такое упорядочение – причина ВЗП+ВСП диэлектрического состояния в купратах и ВЗП диэлектрического состояния в висмутатах. Переход из диэлектрического в металлическое (проводящее) состояние есть, по существу, переход в состояние вырожденного полупроводника.

Работа поддержана Научным советом ГНТП "Актуальные направления в физике конденсированных сред".

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Marshall D. S., Dessau D. S., Loeser A. G. et al., Phys. Rev. Lett., **76**, 4841 (1996).
- [2] La Rosa S., Vobornik I., Zwick F. et al., Phys. Rev., **B 76**, R525 (1997).
- [3] Schrieffer J. R., Wen X. G., and Zhang S. C. Phys. Rev., **B 39**, 11663 (1989).
- [4] Dagotto E., Nazarenko A., and Boninsegni M. Phys. Rev. Lett., **73**, 728 (1994).
- [5] Sinha S. K., Vaknin D., Alvarez M. S. et al., Physica B, **156–157**, 854 (1989).
- [6] Freeman A. J., Massidda S. Yu, J. Chemistry of HTS, **2**, 64 (1988).
- [7] Копаев Ю. В. Труды ФИАН, **86**, 3 (1975).
- [8] Pei S., Jorgensen J. D., Hinks D. G. et al., Mat. Res. Bull., **25**, 1467 (1990).
- [9] Du C.-H., Hatton P. D., Tang H. Y., and Wu M. K. J. Phys: Condens. Matter, **6**, L575 (1994).
- [10] Mosley W. D., Dykes J. W., Shelton R. N. et al., Phys. Rev. Lett., **73**, 1271 (1994).
- [11] Anshukova N. V., Golovashkin A. I., Ivanova L. I. et al., Physica C, **282 – 287**, 1065 (1997).
- [12] Yakubovskii A., Gudenko S., Rusakov A. et al., Physica C, **282 – 287**, 1929 (1997).
- [13] Проблема высокотемпературной сверхпроводимости. Ред. В. Л. Гинзбург, Д. А. Киржиц. М., Наука, 1977.

[14] Гинзбург В. Л., Максимов Е. Г. СФХТ, 5, 1543 (1992).

Поступила в редакцию 11 июня 1998 г.