Физика низких температур, 1996, т. 22, № 5, с. 485–489 УДК 537.312.62

Фазовые переходы и механизм сверхпроводимости в ВТСП оксидах

Н. В. Аншукова, А. И. Головашкин

Физический институт им. П. Н. Лебедева РАН, Россия, 117924, г. Москва, Ленинский пр., 53

Л. И. Иванова, О. Т. Малючков, А. П. Русаков

Московский институт стали и сплавов, Россия, 117936, г. Москва, Ленинский пр., 4

На основе анализа экспериментальных данных предложена физическая модель электронного упорядочения, механизма концентрационного фазового перехода диэлектрик — металл и механизма сверхпроводимости оксидных ВТСП. В рамках модели объяснены аномальные свойства этих материалов.

На основі аналізу експериментальних даних запропоновано фізичну модель електронного упорядкування, механізму концентраційного фазового переходу діелектрик — метал та механізму надпровідності оксидних ВТНП. У межах моделі пояснено аномальні властивості цих матеріалів.

Надежные термодинамические измерения, выполненные на качественных образцах ВТСП, показали наличие скачки теплоемкости при T_c типа λ-перехода в ^{4}He, аномальную температурную зависимость верхнего критического поля $H_{c2}(T)$ не только вблизи T_c, но и в широком интервале температур, аномальное тепловое расширение вблизи границы перехода диэлектрик — металл [1,2]. Всю совокупность этих и других экспериментальных данных невозможно объяснить в рамках только одного обычного фононного механизма сверхпроводимости даже с учетом анизотропии, затухания квазичастиц и наблюдаемых констант электрон-фононного взаимодействия λ. Полученные результаты нельзя объяснить и конденсацией локальных бозонов, существующих как ниже, так и выше T_c, так как эксперименты однозначно указывают на существование поверхности Ферми выше T_c. Таким образом, вопрос о природе сверхпроводящих пар с локальным взаимодействием в ВТСП остается открытым. Поэтому актуальна формулировка общей физической модели, основанной на анализе современных твердо установленных экспериментальных фактов. Ниже будет рассмотрена модель электронной структуры, описывающая природу высокотемпературной сверхпроводимости и учитывающая указанные выше экспериментальные факты.

Высокотемпературная сверхпроводимость в оксидных материалах связана с их особой электронной структурой и спецификой электронного упорядочения в них. Нагляднее это можно продемонстрировать на относительно простой модельной системе $Ba_{1-x}K_xBiO_3$ (ВКВО), а затем учесть специфику других ВТСП оксидов. Соединение ВКВО, как будет показано, обладает всеми характерными особенностями ВТСП, но не содержит магнитных ионов и не обладает сильной анизотропией.

Из прямых электронномикроскопических исследований ВКВО ясно, что ионы Bi обладают примерно одинаковой валентностью, поэтому модель «дышащей моды» $2Bi^{4+} \rightarrow Bi^{3+} + Bi^{5+}$ не согласуется с экспериментом. Из магнитных измерений видно, что ионы Bi не обладают локальным магнитным моментом, т.е. не могут иметь валентность Bi^{4+} или близкую к ней. Непротиворечиво эти данные можно объяснить в предложенной нами модели «упорядоченных дырочных связей» [2,3]. Соединение ВКВО при малом уровне легирования описывается частично ковалентной формулой $Ba^{2+}_{1-x}K^{1+}_xBi^{(3+\delta)+}O^{2-}_2O^{(1+\delta)-} + h_x$, где h_x — концентрация свободных дырок, $\delta \approx 0{,}03$–$0{,}05$ — примесь состояний Bi ($6s$) к состояниям O ($2p$) у потолка валентной зоны. Учитывая малость δ, можно упрощенно переписать формулу соединения как $Ba^{2+}_{1-x}K^{1+}_xBi^{3+}_2O^{2-}O^{1-}$, т.е. вблизи одного из апикальных ионов кислородного октаэдра (расположенного вокруг иона Bi) находится локализованная дырка. Эти дырочные связи могут упорядочиваться в одном из направлений решетки (ось c) навстречу друг другу в соседних октаэдрах. Тогда возникает последовательность $Bi^{3+}O^0Bi^{3+}O^{2-}Bi^{3+}O^0$, как показано на рис. 1,*а*. На рис. 1 обозначены ионы Bi (●), кислорода (○), Ba или K (△), локализованная дырка на

© Н. В. Аншукова, А. И. Головашкин, Л. И. Иванова, О. Т. Малючков, А. П. Русаков, 1996

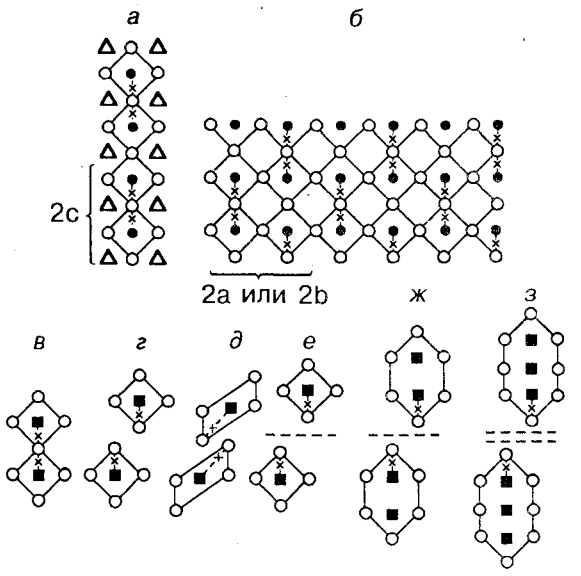

Рис. 1. Электронная структура (локализация тяжелых дырок и их упорядочение) в диэлектрическом состоянии ВТСП оксидов: упорядочение локализованных дырок в направлениях *c* и *a* (или *b*) соответственно с результирующим удвоением периода в соединении ВКВО (*а,б*); две структурные единицы с локализованными и упорядоченными вдоль оси *c* дырками в ВКВО (*в*), $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ (*г*), $Nd_{2-x}Ce_xCuO_4$ (*д*), $TlBa_2CuO_5$ (*е*), $TlBa_2CaCu_2O_7$ или $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ (*ж*), $Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10}$ (*з*); ● — Bi^{3-}, ○ — O^{2-}, △ — Ba^{2+} или K^{1+}, ■ — Cu, – × – — локализованная дырка на связи Bi–O или Cu–O, пунктир — слои TlO, BiO или цепочки Cu–O. Для ясности все другие ионы не показаны.

связи (– × – –). При этом происходит удвоение периода решетки вдоль оси *c* кристалла. Соответствующее удвоение периода решетки для двух других кристаллографических направлений *a* и *b* показано на рис. 1,*б*. Результатом такого удвоения периодов решетки является образование диэлектрической щели $E_g \approx 2$ эВ на поверхности Ферми. Рассмотренная схема эквивалентна представлению о волне зарядовой плотности (ВЗП) с экстремумами на апикальных атомах кислорода. Чередование O^0 и O^{2-} приводит к появлению антисегнетоэлектричества и диэлектрической фазе ВКВО.

Эту схему локализации и упорядочения тяжелых дырок можно распространить и на другие оксидные ВТСП (рис. 1,*г–з*). Однако если в ВКВО кислородные октаэдры имеют общий атом кислорода (рис. 1,*в*), то в купратных ВТСП кислородные октаэдры или, в общем случае, кислородные полиэдры разделены между собой вдоль оси *c*. На рис. 1,*г–з* кислородный полиэдр окружает ионы Cu (обозначенные ■). На рис. 1,*г* показано упорядочение тяжелых дырок в $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ (LSCO), в котором апикальные ионы кислорода вдоль оси *c* находятся в соседних атомных слоях. Поскольку в LSCO кислородные октаэдры разделены, апикальные ионы кислорода при локализации дырки имеют заряд O^{1-}, а не O^0, как в ВКВО. В купратных ВТСП тяжелая дырка локализована также на апикальной связи, а не строго на апикальном ионе кислорода. Однако она больше смещена к иону меди из-за большей примеси медных состояний к кислородным у потолка валентной зоны, так что величина δ превышает 30%. В результате упрощенно можно записать химическую формулу LSCO как $La^{3+}_{2-x}Sr^{2+}_xCu^{(1+\delta)+}O^{2-}_3O^{(1+\delta)-} + h_x$, где $\delta \approx 0{,}4$. Появление у иона меди валентности $1 + \delta$ приводит к антиферромагнетизму с локальным магнитным моментом на ионе меди, равным примерно 0,4 магнетона Бора [4]. Наличие разделенных апикальных ионов кислорода вместо одного общего, как в ВКВО, приводит дополнительно с ВЗП к появлению волн спиновой плотности (ВСП). Локализация и упорядочение тяжелых дырок с удвоением периода в LSCO (рис. 1,*г*) также приводит к диэлектризации электронного спектра с $E_g \approx 2$ эВ.

Кислородный октаэдр вокруг иона меди может быть искажен, как и в случае $Nd_{2-x}Ce_xCuO_4$, из-за большого иона Nd (рис. 1,*д*). Кроме того, в этом электронном соединении трехвалентный атом неодима замещается четырехвалентным атомом церия, что эквивалентно введению донорной примеси.

Между кислородными октаэдрами могут быть расположены дополнительные слои TlO в соединении $TlBa_2CuO_6$ или BiO в соединении $BiSr_2CuO_6$ (рис. 1,*е*, где эти слои обозначены пунктиром). Кислородный полиэдр может содержать не один, а два иона меди (рис. 1,*ж*), что соответствует случаям $TlBa_2CaCu_2O_7$, $BiSr_2CaCu_2O_7$ или $YBa_2Cu_3O_{6+x}$. Внутри кислородного полиэдра может находиться и большее число ионов меди, например на рис. 1,*з* показано соединение $Bi_2Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4}$ с $n = 3$. При этом между апикальными ионами кислорода может находиться несколько атомных слоев (на рис. 1 пунктиром указано два слоя BiO). Обобщение на другие оксидные ВТСП очевидно. Во всех этих случаях кислородный полиэдр содержит только одну дырочную связь с локализованной дыркой. Механизм упорядочений этих дырочных ВЗП и ВСП остается при этом таким же, как и раньше.

Упорядочение локализованных дырок приводит также к перестройке фононного и электронного энергетического спектров ВТСП. На рис. 2 схематически показан электронный спектр ВТСП и его изменение при легировании. При малых уровнях легирования в диэлектрической фазе (рис. 2,*а*) в плотности электронных состояний $N(E)$ наблюда-

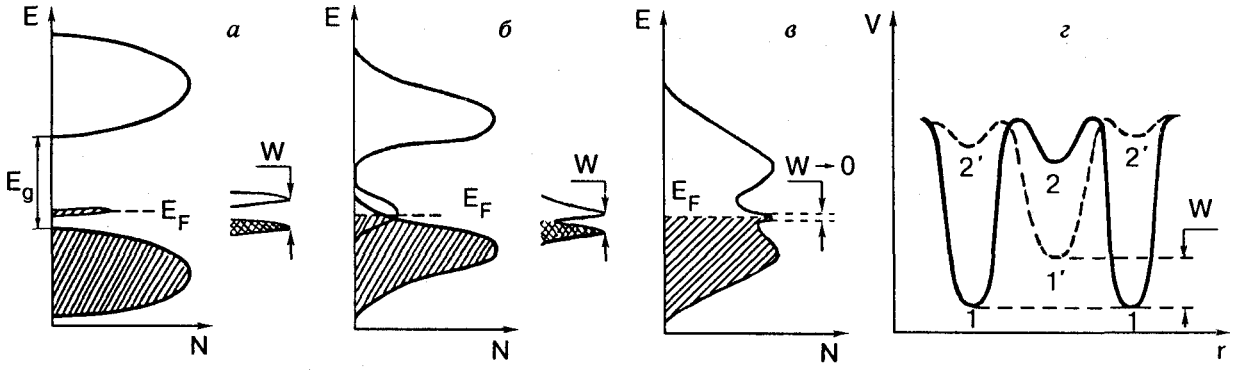

Рис. 2. Схематическое представление электронного спектра ВТСП при разных уровнях легирования (*а–в*) и потенциальные функции $V(r)$ при учете снятия вырождения двух ВЗП (*г*).

ется энергетическая щель $E_g \approx 1$–2 эВ. Вблизи уровня Ферми E_F в запрещенной зоне при легировании возникают примесные уровни. При увеличении легирования они образуют примесную зону, которая перекрывается с потолком валентной зоны (рис. 2,*б*). При еще более высоком уровне легирования зоны перекрываются, и образуется обычное металлическое состояние (рис. 2,*в*). Таким образом, видно, что в ВТСП при легировании происходит концентрационный фазовый переход диэлектрик — металл (рис. 2,*б*).

Из рис. 1 видно, что для отдельного направления существуют два способа распределения тяжелых дырок на двух соседних апикальных связях, что соответствует двукратному вырождению ВЗП. Кристаллическое поле снимает вырождение двух этих ВЗП, при этом возникает энергетическая щель W между основным и возбужденным состояниями в подсистеме тяжелых дырок. После снятия вырождения потенциальные функции $V(r)$, соответствующие каждой ВЗП, меняются с появлением разности энергий W между минимумами потенциала на соседних апикальных связях (точки 1 и 1′ на рис. 2,*г*). На рис. 2,*г* показаны потенциальные функции $V(r)$: сплошная линия — основное состояние (1-2-1); пунктир — возбужденное состояние (2′-1′-2′). Переход из основного в возбужденное состояние соответствует перескоку (туннелированию) тяжелой дырки между соседними апикальными связями. Энергия W соответствует переходу из точки 1 в точку 1′.

Снятие вырождения между двумя ВЗП и появление энергетической щели W — проявление неустойчивости решетки. Это означает, что поправка к энергии системы во втором порядке теории возмущений для неперестроенного состояния будет отрицательной для процессов переброса тяжелых дырок между соседними связями с расстоянием порядка периода решетки a с учетом фононов $\omega_{ph}(Q)$ с волновым вектором $Q \approx G/2 = \pi/a$ вблизи границы зоны Бриллюэна (G — вектор обратной решетки). Отрицательная поправка к энергии приводит к отрицательной диэлектрической проницаемости $\varepsilon(\omega, q, q+G/2)$ для соответствующих частот $\omega_{ph}(Q)$ и волновых векторов $Q \approx G/2$, здесь q — полный волновой вектор. Возбуждение таких фононов при нагревании кристалла с учетом отрицательной ε будет сопровождаться сжатием кристалла, т.е. отрицательным коэффициентом теплового расширения α. Возбуждение других фононов, для которых $\varepsilon > 1$, приводит к обычному расширению решетки и тем самым к стабилизации ее. Таким образом, в ВТСП существует локальная неустойчивость.

Предполагаемый подход позволяет понять отличие механизма высокотемпературной сверхпроводимости от обычного фононного механизма. Наличие возбуждений через щель W соответствует коротковолновым бозонам. Взаимодействие свободных носителей заряда с такими локальными бозонами должно приводить к спариванию этих носителей. Таким парам соответствует малая длина когерентности ξ из-за локальности бозонов. Возникает сверхпроводящее состояние с $T_c \sim (W/\hbar)\exp(-1/\lambda)$, где $W \sim 0{,}1$ эВ, а константа электрон-бозонного взаимодействия $\lambda \sim 1$. При этом T_c может превышать 100 K. Естественно, существует и спаривание носителей через фононы.

Из-за локальной природы бозонов и малости ξ возникает аномальная зависимость $H_{c2}(T)$. В этом случае, когда неприменимо приближение среднего поля и возрастает роль флуктуаций параметра порядка, зависимость $H_{c2}(T)$ должна иметь положительную кривизну во всем интервале температур, независимо от природы связи электронов в пары [5,6]. С ростом легирования из-за экранировки свободными носителями уменьшается щель W, размываются края зон (рис. 2,*в*), понижается T_c и исчезают аномалии. В результате в металлической фазе при сильном легировании остается лишь обычная фононная сверхпроводимость.

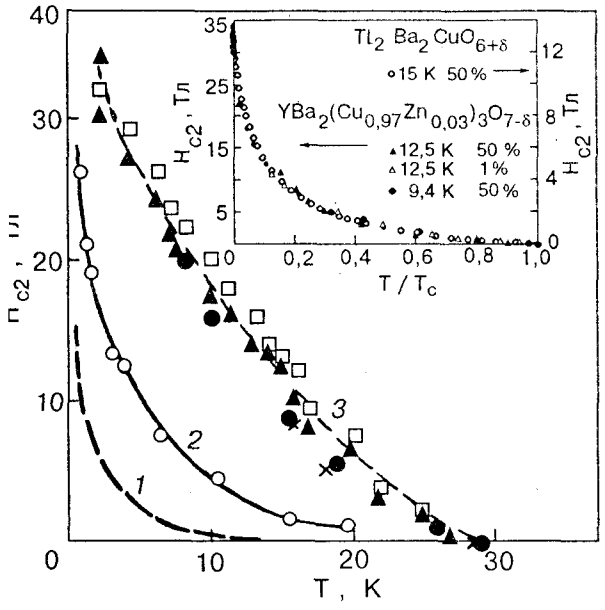

Рис. 3. Температурные зависимости верхнего критического магнитного поля $H_{c2}(T)$ для $Tl_2Ba_2CuO_6$ [7] (кривая *1*), $Bi_2Sr_2CuO_y$ [8] (кривая *2*), $Ba_{0,6}K_{0,4}BiO_3$ [9–12] (кривая *3*). На вставке — результаты для $YBa_2(Cu_{0,97}Zn_{0,03})_3O_{7-\delta}$ [13].

Развитая модель основана на широком классе экспериментальных исследований, проведенных с нашим участием. Важными являются измерения $H_{c2}(T)$. На рис. 3 показаны примеры зависимостей $H_{c2}(T)$ для образцов разных классов ВТСП. Кривая *1* относится к $Tl_2Ba_2CuO_6$ [7], кривая *2* — к $Bi_2Sr_2CuO_y$ [8], кривая *3* — к $Ba_{0,6}K_{0,4}BiO_3$ (● — данные [9], × — [10], □ — [11], ▲ — [12]), на вставке показаны результаты для $YBa_2Cu_{0,97}Zn_{0,03}O_{7-\delta}$ [13]. Последние представлены для образцов с разными T_c и для разных способов определения H_{c2}, а также сравниваются с данными для $Tl_2Ba_2CuO_{6+\delta}$ (правая шкала) (см. [13]). Видно, что для всех этих температур зависимости $H_{c2}(T)$ аномальны, т.е. имеют положительную кривизну и принципиально отличаются от зависимости, предсказываемой традиционной моделью. Эти экспериментальные зависимости $H_{c2}(T)$ однозначно доказывают локальность электронного спаривания в ВТСП. Отметим, что в ВТСП при высоком уровне легирования, например в ВКВО при $x \geq 0{,}5$, зависимость $H_{c2}(T)$ перестает быть аномальной [14], что согласуется с выводами нашей модели.

Измерения упругих свойств и теплового расширения в ВКВО, YBaCuO и LSCO [2,15,16] показали, что при низких температурах при малых уровнях легирования нагревание кристалла сопровождается его сжатием. Максимальное сжатие наблюдается для диэлектрической фазы. В металлической фазе при сильном легировании аномалия коэффициента теплового расширения исчезает, и $\alpha > 0$ во всем интервале температур. Как было показано выше, в рамках предполагаемой модели такое поведение α является следствием локальной неустойчивости решетки.

Из нашей модели вытекает и ряд других экспериментально подтвержденных следствий. Например, различие констант электрон-фононной связи λ, измеренных разными (кинетическими или термодинамическими) методами, нелинейность вольт-амперных характеристик при достаточно больших напряжениях ~ W.

В заключение отметим, что анализ экспериментальных данных по ВТСП позволил выяснить особенности их электронного упорядочения, механизма концентрационого перехода диэлектрик — металл, объяснить ряд их общих аномальных свойств, установить некоторые особенности механизма сверхпроводимости ВТСП. Предложенная модель описывает целый ряд свойств оксидных ВТСП и допускает дальнейшую экспериментальную проверку.

Работа поддерживается научным советом по ВТСП, Международным научным фондом и РФФИ.

1. A. S. Alexandrov and J. Ranninger, *Solid State Commun.* **81**, 403 (1992).
2. Н. В. Аншукова, А. И. Головашкин, Л. И. Иванова, О. Т. Малючков, А. П. Русаков, *ЖЭТФ* **108**, В11 (1995).
3. N. V. Anshukova, A. I. Golovashkin, L. I. Ivanova, and A. P. Rusakov, *Progress in High-T_c Superconductivity* **32**, 403 (1991).
4. S. K. Sinha, D. Vakhin, M. S. Alvarez, A. Jacobson, D. Newsam, J. Lewandowski, J. Johnston, C. Stassis, J. Tranguada, T. Freltoft, H. Moudden, and A. Goldman, *Physica* **B156–157**, 854 (1989).
5. R. Micnas, J. Ranninger, and S. Robaszkiewicz, *Rev. Mod. Phys.* 62, 113 (1990).
6. J. R. Cooper, J. W. Loram, and J. M. Wade, *Phys. Rev.* **B51**, 6179 (1995).
7. A. P. Mackenzie, S. R. Julian, G. G. Lonzazich, A. Carrington, S. Hughes, R. Liu, and D. Sinclair, *J. Supercond.* **7**, 271 (1994).
8. M. S. Osofsky, R. J. Soulen, S. A. Wolt, J. Broto, H. Rakoto, J. Ousset, G. Coffe, S. Askenazy, P. Pari, I. Bozovic, J. Eckstein, and G. Virshup, *J. Supercond.* **7**, 279 (1994).
9. Г. Х. Панова, А. А. Шишков, Б. И. Савельев, А. П. Жернов, Н. В. Аншукова, А. И. Головашкин, Л. И. Иванова, А. П. Русаков, *ЖЭТФ* **103**, 605 (1993).
10. Н. В. Аншукова, А. И. Головашкин, Л. И. Иванова, О. Т. Малючков, А. П. Русаков, *СФХТ* **7**, 1476 (1994).
11. C. Escribe-Filippini, J. Marcus, and M. Affronte, *Physica* **C210**, 133 (1993).
12. M. Affronte, J. Marcus, C. Escribe-Filippini, A. Sulpice, H. Rakoto, J. Broto, J. Ousset, and S. Askenazy, *Phys. Rev.* **B49**, 3502 (1994).
13. D. J. Walker, O. Laborde, and A. P. Mackenzie, *Phys. Rev.* **B51**, 9375 (1995).
14. М. Н. Хлопкин, Г. Х. Панова, А. В. Суэтин, Н. А. Черноплеков, А. А. Шиков, *СФХТ* **7**, 495 (1994).

15. T. Hanaguri, T. Fukase, T. Suzuki, I. Tanaka, and H. Kojima, *Physica* **B194–196**, 1579 (1994).
16. Н. В. Аншукова, А. И. Головашкин, Л. И. Иванова, О. Т. Малючков, А. П. Русаков, *ФТТ* (в печати).

Phase transitions and superconductivity mechanism in HTSC oxides

N.V. Anshukova, A. I. Golovashkin, L. I. Ivanova, O. T. Maljuchkov, and A. P. Rusakov

On the base of the experimental data analysis, the physical model of the electronic ordering, the concentration phase transition dielectric — metal mechanism, and the superconductivity mechanism of the high-T_c oxides is proposed. The anomalous properties of these materials are explained within this model.