

ВЛИЯНИЕ СВЕРХСТРУКТУРНОГО УПОРЯДОЧЕНИЯ НА СВОЙСТВА ОКСИДНЫХ ВТСП-СИСТЕМ

*Н. В. Аншукова, А. И. Головашкин**

*Физический институт им. П. Н. Лебедева Российской академии наук
119991, Москва, Россия*

Л. И. Иванова, А. П. Русаков

*Московский институт стали и сплавов
117936, Москва, Россия*

Поступила в редакцию 12 ноября 2002 г.

Рассматривается влияние сверхструктурного упорядочения в кислородной подрешетке (в дополнение к антиферромагнитному взаимодействию ионов меди) на электронные и фоновые характеристики ВТСП-систем. С учетом такого упорядочения объясняется широкий спектр экспериментальных данных: изменение формы поверхности Ферми при легировании, особенности фононного спектра, наличие страйпов, псевдощель и ее сосуществование со сверхпроводящей щелью, особенности фазовой диаграммы.

PACS: 65.40.De, 65.90.+i

1. ВВЕДЕНИЕ

За последние годы были разработаны методики получения качественных монокристаллических образцов различных ВТСП-систем. ВТСП-системы — это системы, образцы которых в определенном интервале составов являются высокотемпературными сверхпроводниками. Меняя уровень легирования, можно изменять состояние таких систем от диэлектрического до металлического. Наличие качественных образцов позволило провести детальные исследования электронных, фононных и других характеристик в зависимости от уровня легирования. Эти исследования были выполнены для ВТСП-систем типа $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4-\delta}$, $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$, $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2\text{O}_{8-\delta}$ и других. Были обнаружены новые особенности электронных и фононных свойств при слабом легировании и вблизи границы перехода диэлектрик–металл. Например, методом ARPES (фотоэлектронная спектроскопия с угловым разрешением) было показано [1, 2], что вблизи границы перехода диэлектрик–металл соединения $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4-\delta}$ при $x \geq 0.05$ появляется поверхность Ферми, имеющая в плоскости волновых

векторов (k_x, k_y) широкие плоские участки, параллельные направлению [100] и эквивалентным ему направлениям. При этом площадь сечения возникшей поверхности Ферми не меняется пропорционально уровню легирования x , а сразу имеет конечное значение, близкое к площади сечения при оптимальном легировании. При повышении уровня легирования вплоть до $x \approx 0.15$ поверхность Ферми практически не меняется, увеличивается только интенсивность линий ARPES. И лишь при легировании, превышающем оптимальный уровень, т. е. при $x \geq 0.17$, наблюдается сильное изменение поверхности Ферми и она становится параллельной направлениям типа [110] при $x \approx 0.25$.

Далее, в металлической фазе $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4-\delta}$ при слабом легировании ($x \approx 0.07$) методом ARPES было обнаружено сосуществование диэлектрической и металлической фаз на микроскопическом уровне [1, 2]. Таким образом, в этих экспериментах в образце одновременно наблюдались две зависимости энергии E от волнового вектора \mathbf{k} , одна из которых характерна для чисто диэлектрической фазы, а другая — для металлической фазы при оптимальном легировании. В диэлектрической фазе ($x < 0.05$) остается лишь одна из этих зависимостей $E(\mathbf{k})$ с большей энергией связи, в металлической

*E-mail: golov@sci.lebedev.ru

фазе при сильном легировании ($x \geq 0.15$) — вторая, с меньшей энергией связи.

Такое же сосуществование двух фаз (диэлектрической и металлической) на микроскопическом уровне обнаружено при нейтронографических исследованиях дисперсии высокочастотных продольных оптических фононов в $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4-\delta}$ [3, 4], $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ [5, 6] и других ВТСП-системах. При промежуточном легировании обнаружены две частоты продольных оптических фононов ω_{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 ω_{LO} практически не меняются, перераспределяется лишь интенсивность нейтронографических линий. При этом с ростом x увеличивается объем металлической фазы за счет сокращения объема диэлектрической фазы.

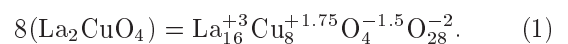
Совокупность этих и других наблюдений (магнитной сверхструктурной модуляции, как статической, так и динамической [7], отрицательного теплового расширения при низких температурах [8] и т. д.) ставит вопрос о природе сосуществования в ВТСП металлического и диэлектрического состояний на микроскопическом уровне и их взаимном упорядочении. Все эти данные трудно объяснить в рамках известных теоретических моделей с равномерным распределением электронной плотности при легировании. Ниже будет показано, что эти новые данные естественно объясняются, если учесть наличие в диэлектрической фазе зарядового сверхструктурного упорядочения в кислородной подрешетке в дополнение к известному антиферромагнитному упорядочению в подрешетке ионов меди. Будут рассмотрены особенности сверхструктурного упорядочения в кислородной подрешетке и их влияние на электронные и фононные спектры ВТСП-систем. Учет такого зарядового сверхструктурного упорядочения в кислородной подрешетке позволяет объяснить природу сосуществования диэлектрической и металлической фаз на микроуровне, наблюдающегося в легированных образцах ВТСП-систем.

2. ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЕ СОСТОЯНИЕ ВТСП-СИСТЕМ

Рассмотрим диэлектрическое состояние на примере системы $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4-\delta}$ при $x = 0$ и $\delta = 0$. Теоретические расчеты показывают, что исходное состояние этой системы без легирования должно быть металлическим [9]. Согласно расчетам, меж-

ду нижней и верхней хаббардовскими зонами, образованными в основном из $3d$ -состояний меди, находится широкая зона, состоящая преимущественно из $2p$ -состояний кислорода. Наличие такой зоны и делало бы материал металлом. Соответствующий металл называют «прафазой». Как было показано нами ранее [10], в этой прафазе в плоскостях CuO_2 ионы кислорода должны существовать в двух зарядовых состояниях: O^{-2} и $\text{O}^{-1.5}$. Это соответствует ионным связям $\text{Cu}-\text{O}^{-2}$ и ионно-ковалентным связям $\text{Cu}-\text{O}^{-1.5}$. Упорядочение таких «ковалентных» связей $\text{Cu}-\text{O}^{-1.5}$ с учетом антиферромагнитного упорядочения ионов меди приводит к удвоению периода решетки этой металлической «прафазы» в плоскости CuO_2 в направлении $[100]$ и эквивалентных ему направлениях. Это эквивалентно возникновению волны зарядовой плотности (ВЗП) в подрешетке ионов кислорода. При этом у потолка нижней хаббардовской зоны образуется узкая кислородная зона (вместо широкой расчетной зоны) и возникает диэлектрическая щель $E_g \sim 2$ эВ. В результате в ВТСП-системах без легирования реально наблюдается диэлектрическая фаза, а не металлическая прафаза.

В соседней плоскости CuO_2 упорядочение таких ковалентных связей $\text{Cu}-\text{O}^{-1.5}$ осуществляется в перпендикулярном направлении. При этом диэлектрическая щель возникает и в направлении оси c . В итоге получается новая элементарная ячейка, которая помимо ионов O^{-2} содержит четыре иона $\text{O}^{-1.5}$. Полная химическая формула, описывающая диэлектрическое соединение La_2CuO_4 с учетом удвоения во всех трех направлениях, имеет вид



Такая формульная единица соответствует элементарной ячейке диэлектрического соединения La_2CuO_4 .

По сути, рассмотренный выше механизм удвоения периода решетки является одним из проявлений хорошо известного эффекта Яна–Теллера, типичного для кислородных соединений меди. При этом снимается вырождение между $2p_x$ - и $2p_y$ -состояниями ионов кислорода в плоскости CuO_2 . Снятие вырождения сопровождается как упругой деформацией, так и перераспределением заряда между ионами. В системе достигается выигрыш энергии с типичными значениями равными приблизительно 1 эВ на ячейку [11]. В нашем случае это проявляется в образовании запрещенной зоны $E_g \sim 2$ эВ. Как показывают нейтронографические эксперименты [12, 13], характерное смещение ионов кислорода в плоскости

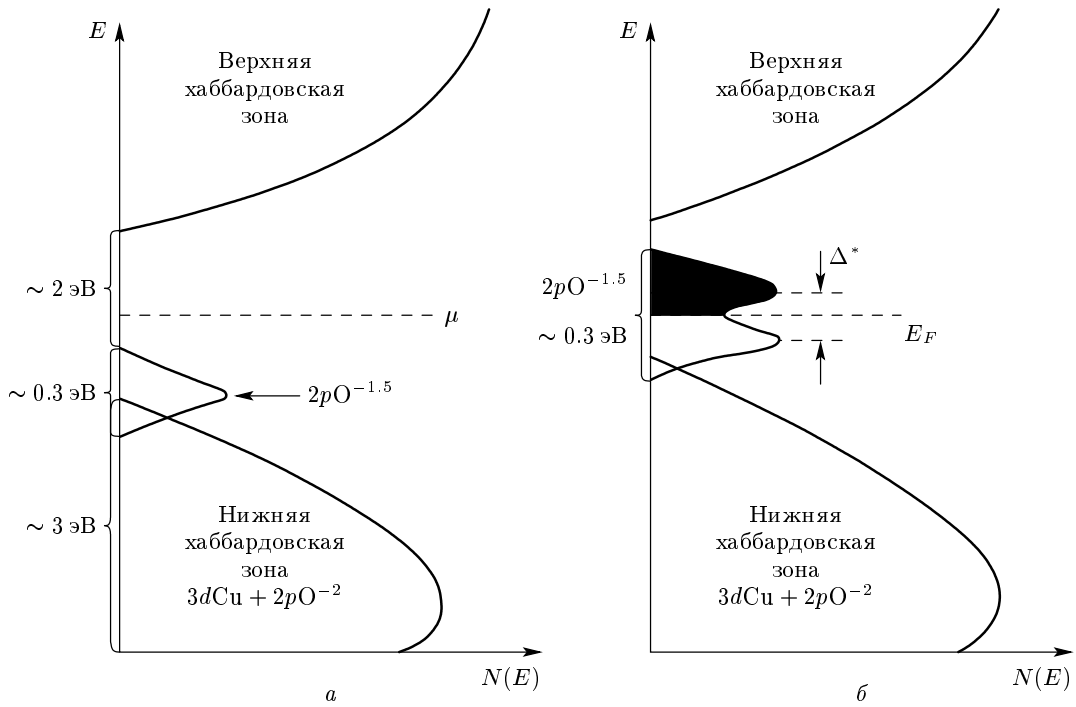


Рис. 1. Схема энергетических зон купратных ВТСП-систем: *а)* диэлектрическое состояние; *б)* металлическое состояние вблизи оптимального легирования. Стрелка указывает на узкую кислородную зону $2pO^{-1.5}$, E — энергия, μ — химический потенциал, E_F — энергия Ферми, $N(E)$ — плотность электронных состояний, Δ^* — пайерлсовская щель. Темная область соответствует состояниям, занятым дырками при легировании

CuO_2 в случае периодической модуляции, соизмеримой с периодом решетки, составляет величину порядка 0.004 \AA . Такое изменение трудно заметить при существующей точности при измерении дисперсии фононов или рентгеноструктурном анализе.

Четыре иона кислорода $O^{-1.5}$ на ячейку, удвоенную в трех направлениях, — это минимальное число ионов, при котором обеспечивается снятие вырождения для всех кислородных октаэдров. Удвоение периодов решетки приводит к появлению нового вектора обратной решетки $\mathbf{G}_2 = \mathbf{G}/2 = (\pi/a)[100]$, где $\mathbf{G} = (2\pi/a)[100]$ — вектор обратной решетки без удвоения периода, a — расстояние $Cu-Cu$ в плоскости CuO_2 . Как независимо показано в работе [14], такое удвоение следует из общего теоретического анализа для ВТСП-систем.

Поскольку ионы $O^{-1.5}$ слабее связаны с решеткой по сравнению с ионами O^{-2} , их электронные состояния являются ближайшими к уровню химического потенциала μ диэлектрика, т. е. они находятся у потолка сложной валентной зоны, состоящей из узкой кислородной зоны и нижней хаббардовской зоны. Рассмотренное выше упорядочение этих слабо связанных ионов $O^{-1.5}$ приводит,

как уже отмечалось, к появлению узкой (примерно 0.3 эВ) практически чисто кислородной валентной зоны, образованной из $2p$ -состояний кислорода $O^{-1.5}$ и лежащей выше широкой (примерно 3 эВ) смешанной медь-кислородной хаббардовской зоны $Cu(3d)-O^{-2}(2p)$, как схематично показано на рис. 1*а*. Характерные экспериментальные значения энергий [15] приведены для наглядности на том же рис. 1*а*. Малая ширина верхней кислородной валентной зоны $2p$ иона $O^{-1.5}$ определяется относительно слабым перекрытием $2p$ -состояний $O^{-1.5}$, так как в элементарной ячейке содержится только четыре таких иона. В то же время число ионов O^{-2} в ячейке равно 28.

Верхняя валентная кислородная зона $2p$ иона $O^{-1.5}$ содержит $4 \cdot 1.5 = 6$ электронов на ячейку. Эти электроны заполняют три зоны Бриллюэна для плоской квазидвумерной решетки, включающей две плоскости CuO_2 . Три первые, заполненные электронами, зоны Бриллюэна для случая диэлектрика показаны на рис. 2*а*. На третью зону Бриллюэна приходится два электрона, т. е. в пересчете на один ион меди в формульной единице (1) это соответствует $x = x_c = 2/8 = 0.25$ электрона.

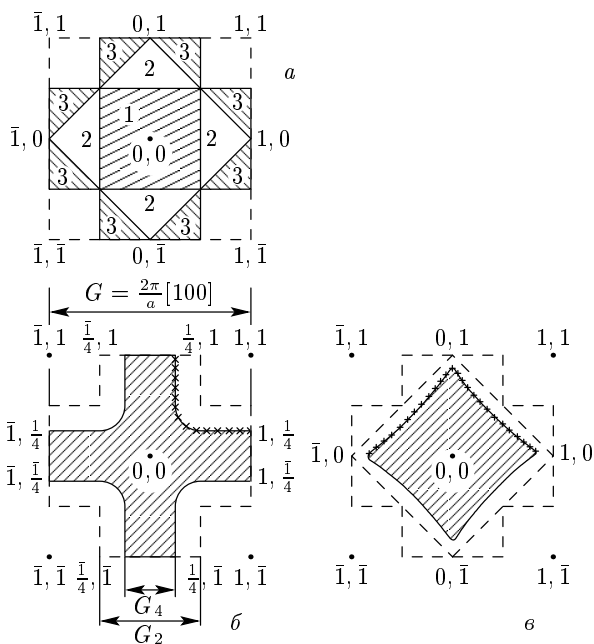


Рис. 2. Зоны Бриллюэна и форма поверхности Ферми в купратных ВТСП при разных уровнях легирования. Точки симметрии указаны в единицах π/a (a — минимальное расстояние Cu–Cu). Крестиками показаны экспериментальные данные, полученные методом ARPES [1, 2]. *а*) Первые три заполненные зоны Бриллюэна (указаны цифрами) для плоской решетки CuO_2 с удвоенными периодами в случае диэлектрика. Штриховой линией показана первая зона Бриллюэна для плоской решетки CuO_2 без удвоения периодов. *б*) Поверхность Ферми (сплошные линии) для случая $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ при $0.05 \leq x \leq 0.15$. Штриховыми линиями показаны границы третьей зоны Бриллюэна. Заштрихованы заполненные электронные состояния. Указаны векторы обратной решетки $\mathbf{G}_4 = \mathbf{G}_2/2 = \mathbf{G}/4$, где $\mathbf{G} = (2\pi/a)[100]$. *в*) Поверхность Ферми при сильном ($x > 0.25$) легировании. Штриховые линии — границы второй и третьей зон Бриллюэна. При $x = 0.25$ поверхность Ферми совпадает с границами второй зоны Бриллюэна. Заштрихованы заполненные электронные состояния при $x = 0.3$

3. ЛЕГИРОВАНИЕ И ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА

При слабом легировании стронцием в $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ должны были бы появиться дырочные носители у потолка узкой кислородной валентной зоны. При вырождении этих носителей поверхность Ферми должна была бы проходить вблизи границ внутри третьей зоны Бриллюэна. При этом расстояние между границей третьей

зоны Бриллюэна и поверхностью Ферми должно было бы быть пропорциональным концентрации легирующей примеси, т.е. величине x . Однако, как уже отмечалось выше, ARPES обнаруживает поверхность Ферми на значительном удалении от границ третьей зоны Бриллюэна, как показано на рис. 2б. Например, между точками $(0,1)$ и $(1/2,1)$ граница поверхности Ферми проходит примерно посередине, т.е. вблизи точки $(1/4,1)$. Эта граница практически не смещается при легировании вплоть до оптимального легирования $x = 0.15$ [1]. Кроме того, как уже отмечалось, при слабом легировании ($0.05 < x < 0.13$) наблюдается сосуществование металлической и диэлектрической фаз [2].

Эти и другие новые экспериментальные данные можно объяснить в рамках обсуждаемой нами модели. Результаты, представленные на рис. 2, получаются прямыми расчетами электронной зонной структуры. Полученные в этих расчетах значения дисперсии $E(\mathbf{k})$ верхних валентных зон можно аппроксимировать в рамках метода сильной связи формулой типа [16–18]

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

где $\mathbf{k} = (k_x, k_y)$ — безразмерный волновой вектор для квазидвумерной обратной решетки, нормированный на период решетки, t, t', t'' — интегралы перекрытия соответственно с ближайшими, вторыми и третьими соседними ионами, t_\perp — интеграл перекрытия для взаимодействия между соседними плоскостями CuO_2 . При этом рассчитанные максимумы валентных зон совпадают с границами зон Бриллюэна для диэлектрического состояния (рис. 2а) при значениях параметров $t = 386$ мэВ, $t'/t = -0.272$, $t''/t = 0.223$, $t_\perp = 150$ мэВ.

При легировании расчеты [16] приводят к форме поверхности Ферми, показанной на рис. 2б. Эта форма получена для уровня легирования $x = 3x_c/4 = 0.1875$, когда параметры, входящие в формулу (2), равны $t = 0.5$ эВ, $t'/t = -0.3$, $t''/t = 0.2$, $t_\perp = 0.15$ эВ. Используя значения полученных интегралов перекрытия, можно оценить дисперсию $E(\mathbf{k})$ для линии между точками $(0,1)$ и $(1/2,1)$. Эта дисперсионная кривая показана на рис. 3 как для чистого диэлектрика, так и при легировании. На рис. 3а точка $(1/2,1)$ соответствует границе третьей зоны Бриллюэна. Ширина заполненной электронами зоны составляет примерно 0.3 эВ. При слабом легировании дырки должны были бы появиться у потолка этой валентной зоны,

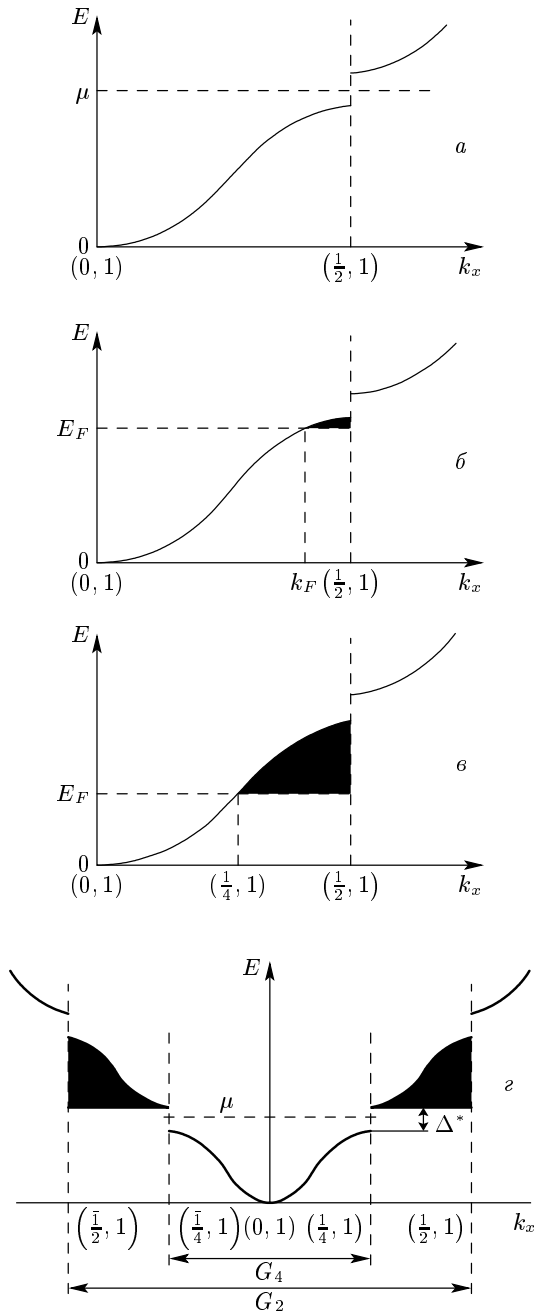


Рис. 3. Дисперсионные кривые $E(\mathbf{k})$ в направлении между точками $(0, 1)$ и $(\frac{1}{2}, 1)$. *а*) Случай диэлектрика. *б*) Случай слабого легирования в модели равномерного распределения дырочных носителей. Заштрихованы состояния, заполненные дырками. *в*) Случай половинного заполнения дырками энергетической зоны по импульсу, т. е. до точки $(\frac{1}{4}, 1)$. *г*) Образование пайерлсовской щели Δ^* и нового вектора обратной решетки при нестинге на вектор $\mathbf{G}_4 = \mathbf{G}/4$

как показано на рис. 3б. И при их вырождении уровень Ферми должен был бы появиться вблизи границ третьей зоны Бриллюэна. Однако для рассматриваемого нами случая узкой зоны и при слабом экранировании оказывается энергетически выгоднее заполнить эту зону в отдельных областях кристалла до половины вектора обратной решетки, как показано на рис. 3в, за счет освобождения от дырочных носителей каких-то промежуточных областей. При этом период решетки еще раз может удвоиться в направлении $[100]$ для таких заполненных наполовину дырочных областей кристалла. Для них возникает новый вектор обратной решетки, равный $\mathbf{G}_4 = \mathbf{G}/4$, показанный на рис. 3г, который является вектором нестинга (здесь \mathbf{G} — вектор обратной решетки для исходной прямой решетки без удвоения). Как хорошо известно, нестинг приводит к пайерлсовской неустойчивости с образованием диэлектрической щели Δ^* (см. рис. 3г). В итоге вместо равномерного по всему кристаллу заполнения зоны, показанного на рис. 3б, возникнет расслоение кристалла на диэлектрические области, свободные от дырок (с дисперсией, показанной на рис. 3а), и наполовину заполненные области с пайерлсовской щелью и учетверенным периодом решетки (с дисперсией, показанной на рис. 3г). Этим двум типам областей соответствуют плотности состояний, указанные на рис. 1а, б (рис. 1а соответствует диэлектрическим областям, рис. 1б — областям с пайерлсовской щелью Δ^*). В такой схеме возникает определенный выигрыш в энергии: в диэлектрических областях уменьшается кулоновская энергия отталкивания дырок, а в областях с пайерлсовской щелью понижается кинетическая энергия за счет образования щели Δ^* . Отметим, что такое фазовое расслоение возникает в кристалле, в котором упорядочены ковалентные связи $\text{Cu}-\text{O}^{-1.5}$.

В данной схеме система расслаивается на металлические полоски с наполовину заполненной зоной и диэлектрические области между ними. При этом вырождение дырочных носителей заряда возникает при появлении первых металлических полосок. Например, как показывает эксперимент, в $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ такое вырождение возникает при $x \approx 0.02-0.05$ в зависимости от качества кристалла [20].

Схематичные кривые дисперсии верхней валентной зоны $E(\mathbf{k})$ вдоль некоторых линий симметрии зон Бриллюэна, полученные на основе анализа формулы (2), показаны на рис. 4а для диэлектрического состояния и на рис. 4б для металлического состояния при $x = x_0 = 0.1875$.

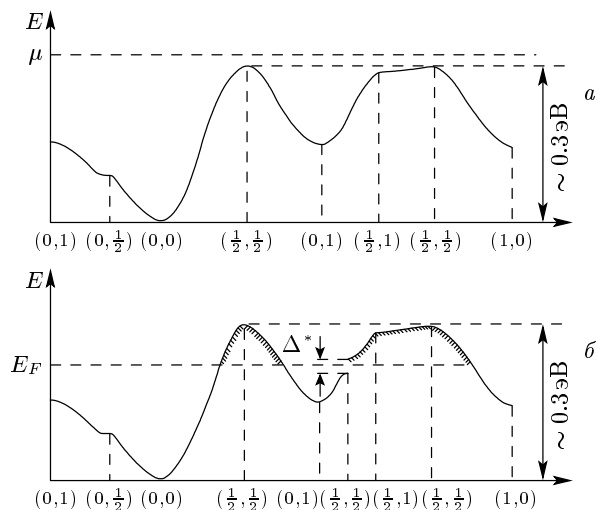


Рис. 4. Схематичные кривые дисперсии $E(k)$ верхней валентной зоны вдоль некоторых симметричных направлений зон Бриллюэна. *а*) Диэлектрическое состояние, *б*) металлическое состояние при $x = x_0$. Заштрихованы состояния, заполненные дырочными носителями

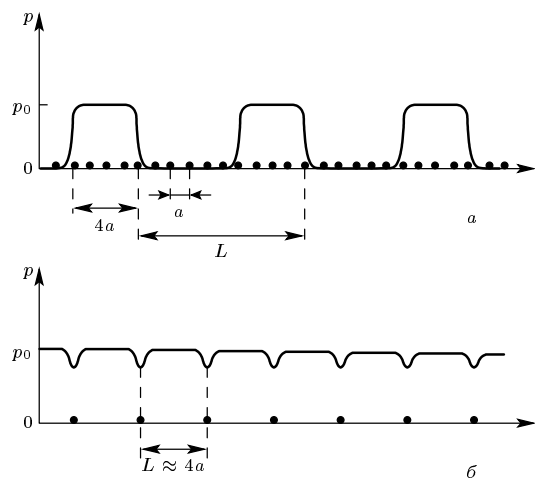


Рис. 5. Распределение заряда в одном из симметричных направлений в плоскости CuO_2 ; p — концентрация дырочных носителей, $p_0 = 0.1875$ — концентрация дырок в металлической полоске на один ион меди, L — период зарядовой модуляции решетки. *а*) Случай промежуточного легирования $0 < x < x_0$. *б*) Случай отсутствия диэлектрических прослоек между металлическими полосками ($x \approx x_0 = 0.1875$)

Поскольку легирование в случае $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ обеспечивается равномерно распределенными ионами стронция, при неравномерном распределении дырок, как следует из вышеописанной схемы, возникает дополнительное кулоновское взаимодействие между металлическими областями, которое должно приводить к их упорядочению (рис. 5). Это упорядочение из-за флуктуаций плотности заряда может быть динамическим. И действительно, такое динамическое упорядочение наблюдалось в соединении $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ [19]. В то же время при наличии дефектов, появляющихся при легировании атомами с сильно различающимися размерами (La, Nd), может возникнуть статическое упорядочение таких областей. Статическое упорядочение также наблюдалось в эксперименте в соединениях $(\text{La,Nd})_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ [12, 20] и $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ [21].

Эксперимент [22] показывает, что упорядочение имеет структуру в виде полос (страйпов). Такие полоски направлены либо вдоль вектора $[100]$, либо вдоль $[010]$ и разделены пространственно [22]. В нашем случае для элементарной ячейки, содержащей две плоскости CuO_2 , естественно считать, что направление $[100]$ характерно для одной плоскости CuO_2 , а направление $[010]$ — для соседней плоскости. Такое упорядочение полосок в двух взаимно перпендикулярных направлениях для соседних плоскостей CuO_2 для частного случая $(\text{La,Nd})_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ получено в работе [12] из анализа экспериментальных нейтронографических данных.

На рис. 5 схематично показано распределение заряда в одном симметричном направлении в плоскости CuO_2 . Точно такая же картина будет наблюдаться и в перпендикулярном направлении в соседней плоскости CuO_2 . Как видно на рис. 2б, условию нестинга с вектором $\mathbf{G}_4 = \mathbf{G}/4$ удовлетворяет значительная часть поверхности Ферми, т. е. рассмотренная картина верна для всех этих состояний. Исключение составляют лишь области в окрестности точек типа $(1/4, 1/4)$. Отметим также, что вдоль полосок пайерлсовская щель не образуется.

Металлическая проводимость легированных образцов в этой схеме связана с тем, что в окрестности точек типа $(1/4, 1/4)$ пайерлсовская щель не образуется. С учетом этого на рис. 1б пайерлсовская щель Δ^* нарисована частично заполненной и указан уровень Ферми E_F , а не химический потенциал.

Зарядовое упорядочение, показанное на рис. 5, должно сопровождаться упругой деформацией с тем же периодом. Величина этой деформации (например, смещение ионов кислорода в плоскости

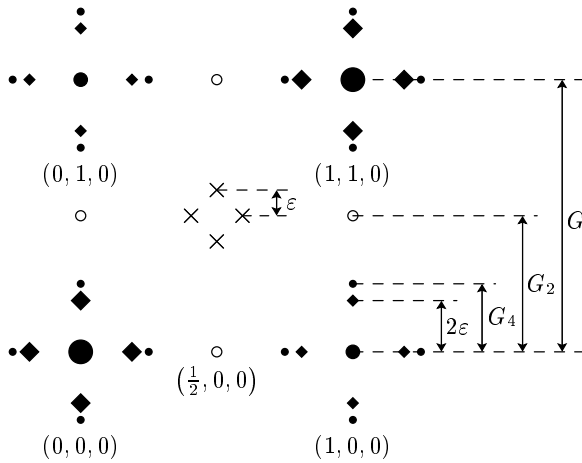


Рис. 6. Картина брэгговских рефлексов и их расщепления для обратной решетки оксидных ВТСП в области сосуществования металлической и диэлектрической фаз, вытекающая из рассматриваемой модели сверхструктурного упорядочения: большие темные кружки — рефлексы решетки без сверхструктурной модуляции; светлые кружки — рефлексы из-за удвоения периодов решетки; точки — рефлексы из-за учетверения периодов решетки; квадраты — рефлексы, отражающие периодическое распределение металлических областей с периодом L , где $2\varepsilon = 2\pi/L$; крестики — рефлексы из-за антиферромагнитного упорядочения ионов меди. Положения точек симметрии указаны в единицах $2\pi/a$; $G_4 = G_2/2 = G/4 = (2\pi/a)/4$; $0 \leq 2\varepsilon \leq G_4$. Интенсивность сверхструктурных рефлексов на много порядков меньше интенсивности основных брэгговских рефлексов

CuO_2), как следует из экспериментов по нейтронной дифракции в $(\text{La,Nd})_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ [12, 13], составляет величину примерно 0.004 \AA для $x = 0.12$. Обозначим через L период зарядового упорядочения на рис. 5. Величина L связана с уровнем легирования x как

$$L = 3a/4x. \tag{3}$$

Здесь x меняется в пределах $0 \leq x \leq x_0 = 0.1875$. Поскольку деформация происходит в плоскостях CuO_2 , а спины ионов меди упорядочены антиферромагнитно, как следует из теоретических расчетов, обзор которых сделан в работе [12], заряженные металлические области играют роль границ антиферромагнитных доменов с разной фазой антиферромагнитного упорядочения. Отсюда следует, что периоду зарядовой модуляции L будет соответствовать период антиферромагнитной сверхструктурной модуляции, равный $2L$. В обратном пространстве зарядовому упорядочению соответствует вектор 2ε ,

модуль которого $2\varepsilon = 2\pi/L$, а антиферромагнитному упорядочению — вектор ε , модуль которого $\varepsilon = 2\pi/2L = \pi/L$. Соотношение такого зарядового и магнитного упорядочения в обратном пространстве, вытекающее из обсуждаемой схемы, проиллюстрировано на рис. 6. На этом рисунке показаны основные рефлексы и их расщепление при сверхструктурной модуляции. Сверхструктурные рефлексы по своей интенсивности отличаются от основных рефлексов (т. е. рефлексов для решетки без сверхструктурной модуляции) на много порядков. Все сверхструктурные рефлексы по отдельности наблюдались экспериментально [12, 14, 20]. В частности, рефлексы из-за удвоения периодов решетки были обнаружены в работе [14]. Рефлексы, возникающие из-за антиферромагнитного упорядочения ионов меди, и рефлексы 2ε , отражающие периодическое распределение металлических областей с периодом L , наблюдались в работах [12, 20] и других. Интенсивность, например, рефлексов 2ε в миллион раз меньше интенсивности основных брэгговских рефлексов [12]. Интенсивность сверхструктурных рефлексов из-за удвоения периодов может быть еще меньше. По-видимому, по этой причине до сих пор отсутствуют экспериментальные данные, где бы присутствовали одновременно все указанные на рис. 6 рефлексы.

Зависимость величины 2ε от уровня легирования x будет меняться от $2\varepsilon = 0$ при $x = 0$, т. е. при $L \rightarrow \infty$, до $2\varepsilon = G/4$ при $L = 4a$ (здесь G — абсолютная величина вектора \mathbf{G}). Последний случай показан на рис. 5б и соответствует отсутствию диэлектрических областей между металлическими полосами. Весь кристалл будет при этом состоять из областей с учетверенным периодом решетки. При этом, как показано на рис. 7а, дырками заполняется $3/4$ состояний третьей зоны Бриллюэна (эта площадь на рис. 7а заштрихована). Полное заполнение третьей зоны Бриллюэна достигается при числе дырок $x = 0.25$ на один ион меди. Заполнение $3/4$ состояний этой зоны соответствует уровню легирования $x = x_0 = 0.25 \cdot 3/4 = 0.1875$. Зависимость величины сверхструктурной зарядовой модуляции 2ε от x показана на рис. 7б. Пунктиром на рисунке показана величина нашей оценки:

$$2\varepsilon(x) = (4x/3) \cdot (2\pi/a) \quad \text{при } 0 \leq x \leq x_0, \tag{4}$$

$$2\varepsilon(x) = (1/4) \cdot (2\pi/a) \quad \text{при } x_0 \leq x \leq 0.25. \tag{5}$$

Точками на рисунке указаны экспериментальные данные для $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ и $(\text{La,Nd})_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ [12]. Видно качественное

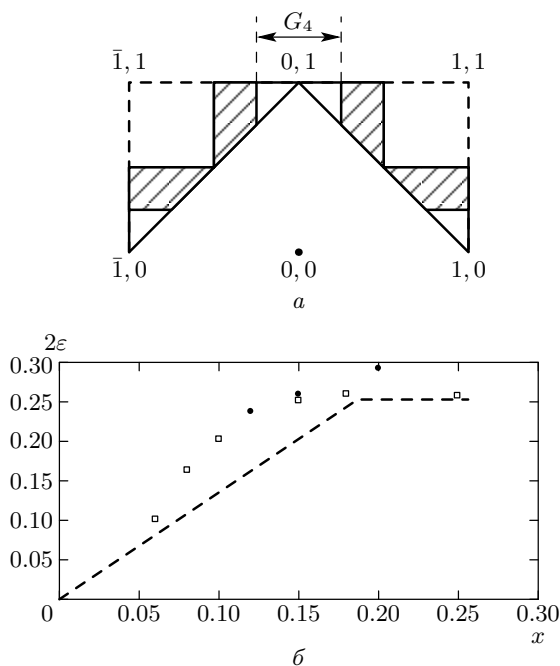


Рис. 7. Сверхструктурная модуляция 2ε и заполнение третьей зоны Бриллюэна дырочными носителями. *а)* Заполнение $3/4$ состояний третьей зоны Бриллюэна дырочными носителями при уровне легирования $x = x_0 = 0.1875$. *б)* Зависимость параметра сверхструктурной зарядовой модуляции 2ε (в единицах $2\pi/a$) от уровня легирования x . Штриховая линия — оценка по формулам (4), (5), точки и квадраты — экспериментальные данные соответственно для $\text{La}_{1.6-x}\text{Nd}_{0.4}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ и $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ [12]

согласие экспериментальных значений с расчетом. При $x > 0.1875$ величина 2ε не меняется и равна $2\varepsilon = G_4 = G/4 = 0.25$ (в единицах $2\pi/a$). Магнитная модуляция при этом составляет величину $\varepsilon = 0.125$. Значение $x_0 = 0.1875$ является некоторой критической точкой на фазовой диаграмме $T(x)$.

При $x \geq 0.1875$ дырочные носители возникают у потолка валентной зоны (ниже пайерлсовской щели Δ^*), показанной на рис. 3г, в окрестности точки $(1/4, 1)$. Дальнейшее увеличение легирования при $x > 0.1875$ приводит к уменьшению пайерлсовской щели Δ^* из-за увеличения экранирования дырочными носителями, а также к уменьшению интенсивности нейтронографических линий, соответствующих сверхструктурному зарядовому и спиновому упорядочению. Кроме того, можно рассчитать изменение поверхности Ферми при уровне легирования $x > 0.1875$ по формуле (2), учитывая зависимость коэффициентов t' и t'' от x по формулам

$$t' = t'_0(0.25 - x)/0.25, \tag{6}$$

$$t'' = t''_0(0.25 - x)/0.25, \tag{7}$$

где $t'_0 = -0.15$ эВ, $t''_0 = 0.1$ эВ — параметры для состояния с $x = 0.1875$, показанного на рис. 2б и 3в, когда исчезают диэлектрические прослойки между металлическими полосками при легировании. Максимальное значение x , соответствующее полному заполнению дырками третьей зоны Бриллюэна, равно 0.25 в расчете на один ион меди. При $x \geq 0.25$ поверхность Ферми имеет вид, показанный на рис. 2в. На рисунке сплошной линией показана расчетная поверхность Ферми, крестиками — экспериментальные данные из работы [1] для $x = 0.3$. Наблюдается качественное согласие рассчитанной формы поверхности Ферми с экспериментом. При $x = 0.25$ поверхность Ферми совпадает с границами второй зоны Бриллюэна. Отметим, что при этом, согласно модели, поверхность Ферми становится электронной: факт, хорошо известный из многочисленных экспериментов.

Таким образом, в рассмотренной схеме при $x < 0.1875$ сосуществуют на локальном уровне две фазы — диэлектрическая и металлическая. Это и было зафиксировано методом ARPES [2]. При более высоком уровне легирования существует одна, металлическая, фаза, что также подтверждается экспериментально [1].

4. ВЛИЯНИЕ ЛЕГИРОВАНИЯ НА ФОНОННЫЙ СПЕКТР

Как отмечалось выше, в ВТСП-системах для высокочастотных продольных оптических фононов $\omega_{LO}(\mathbf{Q})$ наблюдается аномалия в металлической фазе при легировании. Наличие такой фононной аномалии следует из предложенной выше схемы электронного упорядочения в ВТСП. Как известно [23], для продольных оптических фононов можно приближенно записать

$$\omega_{LO}^2(\mathbf{Q}) \approx \omega_{TO}^2 + \omega_p^2/\varepsilon(\mathbf{Q}), \tag{8}$$

где ω_{TO} — частота поперечных оптических фононов (дисперсией которых для простоты пренебрегается), ω_p — плазменная частота ионов, определяемая формулой

$$\omega_p^2 = 4\pi N(e^*)^2/\Omega M, \tag{9}$$

e^* — эффективный заряд ионов кислорода, N/Ω — число ионов кислорода в единичной ячейке, $\varepsilon(\mathbf{Q})$ — макроскопическая диэлектрическая проницаемость

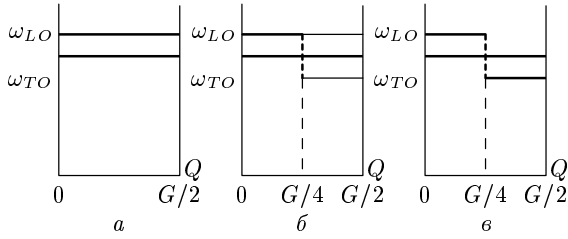


Рис. 8. Влияние легирования на дисперсию фононов ω_{LO} . *а)* Схема дисперсии фононов для диэлектрика. Дисперсией фононов ω_{TO} пренебрегается. *б)* Дисперсия фононов при промежуточном легировании $0.05 < x < 0.1875$. Толщина линий условно отражает соотношение объемов диэлектрической и металлической фаз в кристалле. *в)* Дисперсия при $x \geq 0.1875$

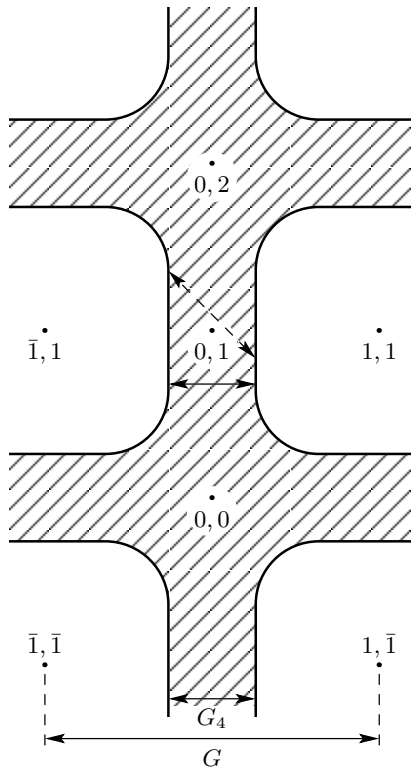


Рис. 9. Вектор обратной решетки $\mathbf{G}_4 = \mathbf{G}/4$, связывающий плоские конгруэнтные участки поверхности Ферми (сплошная стрелка), и вектор $\mathbf{G}_4 + \mathbf{Q}$, связывающий состояния на поверхности Ферми, симметричные относительно точки $(0, 1)$ (штриховая стрелка)

электронной подсистемы, M — масса иона кислорода. В диэлектрической фазе ($x = 0$ для $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$) в пределе длинных волн $Q \rightarrow 0$ выполняется условие $\epsilon(\mathbf{Q}) \rightarrow \epsilon_\infty$, где ϵ_∞ — оптическая диэлектрическая постоянная. С ростом Q от $Q = 0$ до $Q = G/2$ величина $\epsilon(\mathbf{Q})$ остается положительной. На рис. 8*а* схематично показана дисперсия ω_{LO} и ω_{TO} , где для простоты пренебрегается дисперсией $\epsilon(\mathbf{Q})$. При легировании, как показано выше, происходит расслоение на диэлектрическую и металлическую фазы на микроскопическом уровне. Для диэлектрической фазы зависимость ω_{LO} от Q остается качественно такой же, как показано на рис. 8*а* 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 на рис. 9. Известно [24–27], что при наличии конгруэнтных участков поверхности Ферми и нестинга для волновых векторов \mathbf{Q} , когда $E(\mathbf{k}) = E(\mathbf{k} + \mathbf{Q})$, статическая электронная восприимчивость

$$\chi(\mathbf{Q}) = \frac{1}{\Omega} \sum_k \frac{f(\mathbf{k}) - f(\mathbf{k} + \mathbf{Q})}{E(\mathbf{k} + \mathbf{Q}) - E(\mathbf{k})} \quad (10)$$

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 [24, 26, 27]:

$$\epsilon(\mathbf{Q}) = 1 + \frac{(4\pi e^2/Q^2)\chi(\mathbf{Q})}{1 - (4\pi e^2/Q^2)L(\mathbf{Q})\chi(\mathbf{Q})} + \Delta\epsilon. \quad (11)$$

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 (11) величина $\chi(\mathbf{Q})$ означает модуль статической электронной восприимчивости. В этом случае для ω_{LO} можно записать при $\mathbf{G}_4 \leq \mathbf{Q} \leq \mathbf{G}_2$:

$$\omega_{LO}^2(\mathbf{Q}) \approx \omega_{TO}^2 - \omega_p^2/|\epsilon(\mathbf{G}_4)|. \quad (12)$$

Таким образом, частота ω_{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. 8*б*. С учетом того, что в кристалле при $0.05 < x < 0.1875$ имеются две фазы, реальный спектр будет содержать две разные частоты ω_{LO} . Интенсивность фононных линий будет пропорциональна относительному объему соответствующей фазы в кристалле. И с ростом объема металлической фазы при легировании интенсивность

нейтронографических линий, соответствующих ω_{LO} этой фазы, будет расти, а интенсивность линий диэлектрической фазы убывать в диапазоне $\mathbf{Q}_4 \leq \mathbf{Q} \leq \mathbf{G}_2$. На рис. 8б это обстоятельство учтено шириной линий.

При $x \geq 0.1875$, т. е. при отсутствии диэлектрических областей между металлическими полосками, дисперсия для ω_{LO} будет иметь вид, схематически показанный на рис. 8в. При $x \rightarrow 0.25$ меняется форма поверхности Ферми, как следует из сравнения рис. 2б и рис. 2в. При этом должны возникать качественные изменения дисперсии ω_{LO} , которые мы не обсуждаем в этой работе. Эксперимент [3–6, 15] качественно подтверждает рассмотренную выше модель.

Как отмечалось ранее, удвоение и учетверение периода решетки сопровождаются очень малым смещением ионов (порядка 0.004 \AA). Прямое наблюдение таких смещений при измерении дисперсии фононов затруднено, однако эти смещения наблюдались по уширению нейтронографических линий [3, 4]. В работе [4] найдено, что полуширина этих линий сильно возрастает и имеет максимум при волновых векторах, соответствующих удвоенному периоду решетки. В работе [3] показано, что значительное уширение линий наблюдается при волновых векторах, соответствующих учетверенному периоду решетки.

Низкочастотные поперечные акустические фононные ветви ω_{TA} на границе зоны Бриллюэна смягчаются при понижении температуры. Можно показать, что без учета взаимодействия ионов с волной зарядовой плотности структура ВТСП неустойчива [10]. Структура стабилизируется, т. е. ω_{TA} становится положительной на границе зоны Бриллюэна из-за этого взаимодействия. При нагревании, начиная с $T = 0$, амплитуда волны зарядовой плотности и указанное взаимодействие уменьшаются, что должно приводить к сжатию кристалла в этой области температур, где вклад волны зарядовой плотности 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 в эксперименте [34–37].

5. СВЕРХПРОВОДИМОСТЬ ВТСП

Исследуем возможность появления сверхпроводящего спаривания в рамках изложенной выше модели. Рассмотрим рис. 9. Поскольку вектор

$\mathbf{G}_2 = \mathbf{G}/2 = (\pi/a)[100]$ является вектором трансляции, можно рассматривать точку $(0,1)$ как центр симметрии. Спаривание носителей, находящихся на поверхности Ферми и связанных векторами $\mathbf{G}_4 + \mathbf{Q}$, проходящими через точку $(0,1)$, дает суммарный нулевой импульс и может быть сверхпроводящим. Один из таких векторов показан на рис. 9 штриховой стрелкой. Такие векторы могут быть волновыми векторами фононов. Таким образом, состояния на поверхности Ферми, удовлетворяющие условиям нестинга и симметричные относительно точки $(0,1)$, при достаточно низкой температуре испытывают одновременно два типа взаимодействия: одно, приводящее к диэлектрической пайерлсовской щели Δ^* , и другое, приводящее к сверхпроводящей щели Δ_s . Известно, что спектр одночастичных возбуждений $E(\mathbf{k})$ в таких случаях описывается формулой [24, 28]

$$E(\mathbf{k}) = [(k^2/2m + \Delta^*)^2 + \Delta_s^2]^{1/2}, \quad (13)$$

где \mathbf{k} — волновой вектор электрона для состояний вблизи E_F , m — масса электрона. При этом возникает общая щель, зависящая от температуры T ,

$$\Delta(T) = \sqrt{(\Delta^*)^2 + \Delta_s^2}. \quad (14)$$

При низкой температуре ($T < T_c$) величина Δ превышает Δ_s и материал является сверхпроводящим. При $T > T_c$ выполняются $\Delta_s(T) = 0$ и $\Delta(T) = \Delta^*$. Из формулы (14) видно, что даже при обычном фононном механизме сверхпроводимости при учете пайерлсовского спаривания величина Δ (и T_c) может быть значительно выше, чем без учета такого спаривания.

Зависимость щели Δ^* от положения на поверхности Ферми можно проиллюстрировать на рис. 2б. Видно, что условия нестинга нарушаются в окрестности точек $(\pm 1/4, \pm 1/4)$ и пайерлсовская щель Δ^* вблизи этих точек не возникает (т. е. $\Delta^* = 0$). Таким образом, зависимость Δ^* от направления имеет вид, показанный на рис. 10 сплошной линией. На этом рисунке указано примерное положение точки, где $\Delta^* = 0$, поскольку вблизи этой точки находятся участки всех трех зон Бриллюэна, что усложняет расчет точного вида дисперсии.

С учетом выражения (14) зависимость сверхпроводящей щели $\Delta(T)$ от направления при $T < T_c$ также показана на рис. 10 штриховыми линиями. Видно, что зависимости Δ^* и Δ от направления подобны. Такие зависимости в рамках модели получаются даже при s -спаривании, хотя они имитируют зависимости, соответствующие d -спариванию. Именно

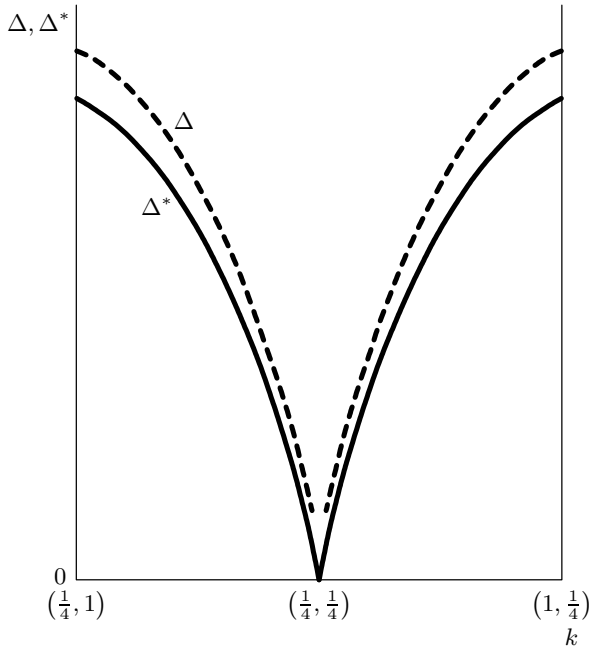


Рис. 10. Зависимость величины сверхпроводящей щели Δ (штриховая линия) и пайерлсовской щели Δ^* (сплошная линия) от направления в кристалле

такие зависимости для ВТСП наблюдаются экспериментально, например, методом ARPES для сверхпроводящей щели Δ [29, 30] и псевдощели Δ^* [31].

Туннельные измерения температурной зависимости щели (см., например, [32, 33]) подтверждают наличие при $T > T_c$ псевдощели Δ^* и сверхпроводящей щели $\Delta(T)$ при $T < T_c$, согласующейся с формулой (14). Качественное согласие экспериментальных данных с рассмотренной выше моделью ведет к заключению, что пайерлсовская щель Δ^* является псевдощелью, наблюдаемой экспериментально.

6. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, имеющиеся новые экспериментальные данные, полученные на качественных монокристаллах, можно объяснить в рамках модели кислородного сверхструктурного упорядочения с учетом антиферромагнитного упорядочения ионов меди. В частности, возникающие в настоящей модели металлические полоски шириной $4a$ с диэлектрическими прослойками между ними хорошо согласуются с широко обсуждаемыми в настоящее время моделями страйпов.

Из формулы (3) следует, что при $x \approx 0.06$ рассто-

яние между металлическими полосками составляет примерно 30 \AA . Эта величина близка к длине когерентности $\xi(T)$ в плоскости ab соединения CuO_2 . В области этих концентраций возникает джозефсоновская связь между полосками и когерентное состояние всего кристалла. Это качественно согласуется с экспериментальной фазовой диаграммой $T_c(x)$ для $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$. Анализ особенностей влияния легирования на T_c других ВТСП приводит к такому же заключению. При $x \geq 0.25$ третья зона Бриллюэна полностью опустошается от электронов. Поверхность Ферми при этом имеет вид, показанный на рис. 2в. Условия нестинга для вектора $\mathbf{G}_4 = \mathbf{G}/4$ нарушаются, пайерлсовская щель Δ^* исчезает, что и приводит к подавлению сверхпроводимости.

В рамках модели находят естественное объяснение зависимости формы поверхности Ферми от уровня легирования для $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ и других ВТСП.

Возникающая в модели диэлектрическая пайерлсовская щель Δ^* отождествляется с наблюдаемой псевдощелью. Для сверхпроводящей (Δ) и диэлектрической (Δ^*) щелей получаются зависимости от направления в плоскости (k_x, k_y) , хорошо согласующиеся с экспериментом даже в случае s -спаривания.

В рамках этой модели качественно объясняется природа фононных аномалий. Становится понятным происхождение и смысл начала и конца сверхпроводимости в ВТСП-системах при легировании. Объясняется природа сверхструктурных рефлексов нейтронографических измерений. Высокие критические температуры ВТСП связываются с квазидвумерностью и сосуществованием диэлектрического и сверхпроводящего спаривания.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 01-02-16395) и Научного совета ФЦНТП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития науки и техники» (направление «Сверхпроводимость»).

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Ino, C. Kim, T. Mizokawa et al., J. Phys. Soc. Jpn. **68**, 1496 (1999).
2. A. Ino, C. Kim, M. Nakamura et al., Phys. Rev. B **62**, 4137 (2000).
3. L. Pintschovius and M. Braden, Phys. Rev. B **60**, R15039 (1999).
4. R. J. McQueeney, Y. Petrov, T. Egami et al., Phys. Rev. Lett. **82**, 628 (1999).

5. Y. Petrov, T. Egami, R. J. McQueeney et al., E-print archives, cond-mat/0003414.
6. R. J. McQueeney, T. Egami, J.-H. Chung et al., E-print archives, cond-mat/0105593.
7. N. Ichikawa, S. Uchida, J. M. Tranquada et al., Phys. Rev. Lett. **85**, 1738 (2000).
8. A. I. Golovashkin, N. V. Anshukova, L. I. Ivanova et al., Physica C **341–348**, 1945 (2000).
9. W. E. Pickett, Rev. Mod. Phys. **61**, 433 (1989).
10. А. И. Головашкин, А. П. Русаков, УФН **170**, 192 (2000).
11. B. Normand and A. P. Kampf, Phys. Rev. B **64**, 024521 (2001).
12. J. M. Tranquada, J. D. Axe, N. Ichikawa et al., Phys. Rev. B **54**, 7489 (1996).
13. M. Braden, M. Meven, W. Reichardt et al., Phys. Rev. B **63**, 140510(R) (2001).
14. S. Sachdev, Science **288**, 475 (2000).
15. *Electronic Properties and Mechanisms of High- T_c Superconductors*, ed. by T. Oguchi, K. Kadowaki, and T. Sasaki, Elsevier, Amsterdam (1992).
16. A. I. Liechtenstein, O. Gunnarsson, O. K. Andersen, and R. M. Martin, Phys. Rev. B **54**, 12505 (1996).
17. O. P. Sushkov, G. A. Sawatzky, R. Eder, and H. Eskes, Phys. Rev. B **56**, 11769 (1997).
18. T. Mishonov and E. J. Penev, J. Phys.: Condens. Matter **12**, 143 (2000).
19. K. Yamada, C. H. Lee, K. Kurahashi et al., Phys. Rev. B **57**, 6165 (1998).
20. N. Ichikawa, S. Uchida, J. M. Tranquada et al., Phys. Rev. Lett. **85**, 1738 (2000).
21. Y. S. Lee, R. J. Birgeneau, M. A. Kastner et al., Phys. Rev. B **60**, 3643 (1999).
22. J. M. Tranquada, Physica B **241–243**, 745 (1997).
23. M. J. Rice and Y. R. Wang, Physica C **157**, 192 (1989).
24. Л. Н. Булаевский, В. Л. Гинзбург, Г. Ф. Жарков и др., *Проблема высокотемпературной сверхпроводимости*, под ред. В. Л. Гинзбурга, Д. А. Киржница, Наука, Москва (1977).
25. Ю. В. Копаев, Труды ФИАН **86**, 3 (1975).
26. Е. Г. Максимов, Труды ФИАН **86**, 101 (1975).
27. В. Л. Гинзбург, Е. Г. Максимов, СФХТ **5**, 1543 (1992).
28. R. S. Markiewicz, C. Kusko, and V. Kidambi, Phys. Rev. B **60**, 627 (1999).
29. H. Ding, M. R. Norman, J. C. Campuzano et al., Phys. Rev. B **50**, R9678 (1996).
30. J. Mesot, M. R. Norman, H. Ding et al., Phys. Rev. Lett. **83**, 840 (1999).
31. H. Ding, T. Yokoya, J. C. Campuzano et al., Nature **382**, 51 (1996).
32. V. M. Krasnov, A. Yurgens, D. Winkler et al., Phys. Rev. Lett. **84**, 5860 (2000).
33. V. M. Krasnov, Phys. Rev. B **65**, 140504(R) (2002).
34. N. V. Anshukova, A. I. Golovashkin, L. I. Ivanova et al., Int. J. Mod. Phys. B **12**, 3251 (1998).
35. Н. В. Аншукова, А. И. Головашкин, Л. И. Иванова, А. П. Русаков, Письма в ЖЭТФ **71**, 550 (2000).
36. H. You, U. Welp, and Y. Fang, Phys. Rev. B **43**, 3660 (1991).
37. Z. J. Yang, M. Yewondwossen, D. W. Lawther et al., J. Supercond. **8**, 223 (1995).