

УДК 537.312.62

© 1990

О КУПРАТНЫХ СВЕРХПРОВОДНИКАХ С ЭЛЕКТРОННЫМ ТИПОМ ПРОВОДИМОСТИ

М. В. Красинькова, Б. Я. Мойжес

В рамках ионной модели обсуждается, почему купраты с решеткой La_2CuO_4 легко получают дырочными, а с решеткой Nd_2CuO_4 — электронными. Показано также, что за счет уменьшения энергии трансляционного движения в антиферромагнетике могут спариваться не только дырки, но и электроны.

Открытие сверхпроводников с электронным типом проводимости с $T_c = 24$ и 27 К [1], по-видимому, явится важной вехой на пути понимания природы сверхпроводимости купратов. По нашему мнению, возможность электронной проводимости в плоскостях CuO_2 , характерных для всех известных высокотемпературных сверхпроводников, позволит, во-первых, уточнить место локализации носителей (оно, вероятно, должно быть одним и тем же как для дырок, так и для электронов) и, во-вторых, пересмотреть возможные механизмы спаривания с учетом того, что механизм тоже должен быть симметричен относительно дырок и электронов.

1. Рассмотрим сначала вопрос о локализации носителей. Для многих теорий сверхпроводимости купратов важно, что носителями тока являются дырки, локализованные на кислородных узлах O^- в слоях CuO_2 . Считается, что такие дырки слабо взаимодействуют с d -электронами меди и могут рассматриваться как отдельная подсистема — «металлический кислород», — к которой применима, хотя и с оговорками, теория нормальных металлов. Такая точка зрения опирается на некоторые экспериментальные данные, полученные для сверхпроводящих купратов методом фотоэлектронной спектроскопии (ФЭС) [2], а также на расчеты волновых функций электронов в кристалле из первых принципов [3], как для обычных металлов.

Однако в расчетах, выполненных в ионной модели [4], традиционно используемой для окислов, получается, что дыркам выгоднее локализоваться на катионах Cu^{3+} , как и в других окислах переходных металлов. Что же касается экспериментов по ФЭС, то их интерпретация базируется на сравнении с эталонами и потому не учитывает такие особенности купратных сверхпроводников, как неэквивалентность узлов меди, большие концентрации гетеровалентных примесей, разное положение лиганд и т. д. [5]. Утверждение, что дырки в купратах локализуются на анионах O^- , а не на катионах Cu^{3+} , трудно согласовать также и с экспериментальными данными [6], показывающими, что окисные соединения меди, содержащие только Cu^{3+} (LaCuO_3 , LaSrCuO_4 , $\text{La}_2\text{Li}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_4$. . .), имеют довольно низкую электропроводность ($\sigma \sim 10^{-1} \div 10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$). Действительно, при локализации дырок на ионах кислорода их электропроводность должна была бы быть даже больше, чем у купратных сверхпроводников (т. е. порядка $10^3 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$). Поскольку вопрос о локализации электронов проводимости решается однозначно (они локализуются на ионах Cu), то симметрию электрон—дырка можно рассматривать как еще один аргумент в пользу локализации дырок на ионах меди.

2. Теперь остановимся на одном из предложенных ранее механизмов спаривания, который может работать как в нижней, так и в верхней Хаббардовской зоне, т. е. симметричен относительно электронов и дырок.

Но прежде отметим, что синтезированные электронные купратные сверхпроводники кристаллизуются в решетке Nd_2CuO_4 [1], которая отличается от решетки La_2CuO_4 , хотя также имеет характерные плоскости CuO_2 и довольно высокую температуру магнитного упорядочения $T_N = 300 \text{ K}$ [7]. Поскольку во всех купратных сверхпроводниках между ионами Cu^{2+} существует сильно антиферромагнитное взаимодействие, то рассматривались возможные механизмы магнитного спаривания и среди них — спаривание за счет уменьшения кинетической энергии при трансляции пары по сравнению с трансляцией двух отдельных носителей, разнесенных на большие расстояния друг от друга [8, 9].

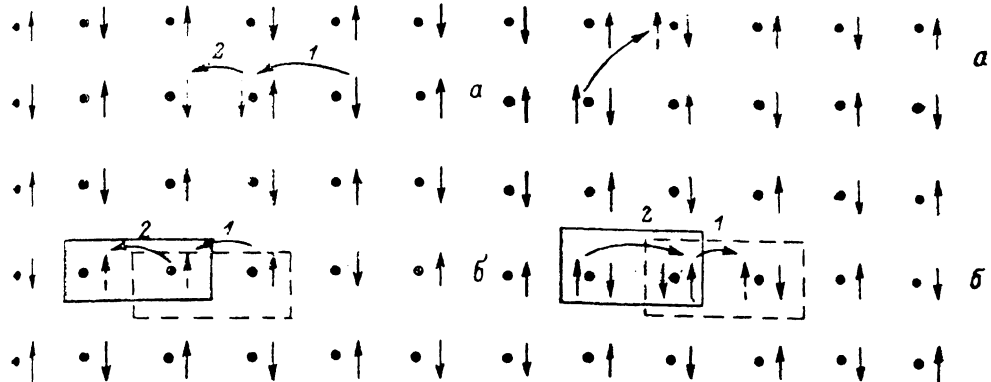


Рис. 1. Трансляция дырок в антиферромагнетике: одиночной дырки (а), бидырки (б).

Рис. 2. Трансляция электронов в антиферромагнетике: одиночного электрона (а), биелектрона (б).

Показаны только ионы Cu в плоскости CuO_2 . Стрелками 1 и 2 обозначена последовательность переходов.

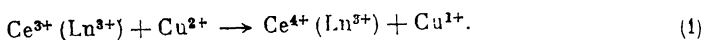
Из рис. 1 видно, что в антиферромагнетике при трансляции одиночной дырки в своей антиферромагнитной подрешетке энергия промежуточного состояния i равна энергии Хаббарда, т. е. порядка нескольких эВ. В то же время при трансляционном движении бидырки энергия промежуточного состояния i равна нескольким энергиям магнитного взаимодействия \mathcal{J}_{ij} , т. е. составляет несколько десятых эВ. Поэтому, когда кулоновское отталкивание между дырками ослаблено, например при больших концентрациях дырок, бидырка может быть энергетически более выгодной, чем две отдельные дырки. Аналогичная ситуация имеет место и при легировании антиферромагнитного изолятора Мотта—Хаббарда электронами (рис. 2). Будем называть «электроном» узел с двумя $d_{x^2-y^2}$ электронами с противоположными спинами, а «биелектроном» — два таких соседних узла. Трансляционное движение «электрона» во втором приближении теории возмущений запрещено принципом Паули,¹ а «биелектрон» также легко транслируется, как и «бидырка» (рис. 2).

Купраты с электронной проводимостью ($\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-\delta}$) обладают сверхпроводимостью в довольно узкой области концентрации носителей тока ($n = x + 2\delta$) [10]. Аналогичная зависимость $T_c(n)$ имеет место для купратов с дырочной проводимостью [11], хотя область существования сверхпроводимости у них шире. Общий характер зависимости $T_c(n)$ можно качественно объяснить тем, что при малых концентрациях пары не образуются вследствие сильного кулоновского отталкивания носителей тока [8,

¹ Возможно, поэтому сопротивление электронных образцов существенно больше, чем дырочных, при сравнимых концентрациях.

9], а при больших разрушается антиферромагнитный порядок, даже ближний, что сопровождается переходом к нормальной металлической проводимости.

3. Остановимся еще на вопросе, почему электронные образцы получают в кристаллах с решеткой типа Nd_2CuO_4 и не получают в кристаллах с решеткой типа La_2CuO_4 . Рассмотрим легирование церием согласно реакции



Воспользуемся ионной моделью, поскольку нам представляется, что ионная модель для окислов весьма полезна, так как она позволяет очень просто и с довольно хорошей точностью оценивать нужные величины [4].² Изменение энтальпии при реакции (1)

$$\Delta H = I_4(\text{Ce}) - I_2(\text{Cu}) - q [\varphi_M(\text{Ln}^{3+}) - \varphi_M(\text{Cu}^{2+})] - E_{\text{пол}}(\text{Ce}^{4+}) - E_{\text{пол}}(\text{Cu}^{1+}) - \Delta E_{\text{пер}}, \quad (2)$$

где $I_4(\text{Ce}) = 36.72$ — 4-й потенциал ионизации Ce; $I_2(\text{Cu}) = 20.29$ — 2-й потенциал ионизации Cu; φ_M — потенциалы Маделунга в соответствующих катионных узлах

$$\varphi_M(\text{Ln}^{3+}) = a(\text{Ln}^{3+}) \cdot 3q / \langle a(\text{Ln}-\text{O}) \rangle, \quad (3)$$

$$\varphi_M(\text{Cu}^{2+}) = a(\text{Cu}^{2+}) \cdot 2q / \langle a(\text{Cu}-\text{O}) \rangle, \quad (4)$$

a — константа Маделунга, $\langle a \rangle$ — среднее расстояние между катионом и анионом в 1-й координационной сфере; $E_{\text{пол}}$ — энергия поляризации решетки вокруг гетеровалентного иона. В континуальной модели [14] имеем

$$E_{\text{пол}} = \frac{1}{2} \frac{q^2}{R} \left(1 - \frac{\gamma}{\epsilon_{\infty}} \right), \quad (5)$$

ϵ_{∞} — электронная диэлектрическая проницаемость кристалла; R полагаюсь равным физическому радиусу иона [14]. а константа γ , учитывающая поляронный вклад, считалась равной 0.8; $\Delta E_{\text{пер}}$ — изменение энергии перекрытия при переходе электрона с Ce^{3+} на Cu^{2+} . Это сравнительно небольшая величина, так как ионы в решетке имеют высокую жесткость. Сравним изменение величины ΔH для примесного иона Ce в решетке Nd_2CuO_4 и La_2CuO_4 сначала качественно, а затем количественно по формулам (2)–(5).

Nd^{3+} имеет меньшие размеры, чем La^{3+} (1.12 и 1.17 Å соответственно [12]), и потому глубже входит в плоскость между четырьмя ионами O^{2-} в слое CuO_2 . В решетке La_2CuO_4 это привело бы к еще большему увеличению зазора между ионами O^{2-} и Ln^{3+} в слоях LnO . Поэтому становится возможным не простое смещение ионов O^{2-} из centrosимметричного положения [15], а более радикальная перестройка ионов кислорода в слоях NdO , при которой [1] координационное число Nd^{3+} уменьшается с 9 до 8, а четыре иона O^{2-} при этом существенно приближаются к иону Nd^{3+} . Одновременно координационное число Cu^{2+} уменьшается с 6 до 4. В результате при переходе от решетки La_2CuO_4 к решетке Nd_2CuO_4 отрицательный потенциал Маделунга в узле Ln^{3+} увеличивается, а в узле Cu^{2+} уменьшается, что в соответствии с (2) облегчает переход электрона с Ce^{3+} на Cu^{2+} . По нашим оцен-

² Некоторая осторожность в применении ионной модели к окислам объясняется, в частности, тем, что заряды ионов в окислах, измеренные по рассеянию рентгеновских лучей, оказываются значительно меньшими, чем при 100%-ной ионности [12], например вместо O^{2-} получается $\text{O}^{1.1-}$. По нашему мнению, это расхождение в значительной степени связано с тем, что границы ионов определяются по минимуму электронной плотности в кристалле. Более правильным критерием ионности является величина [13] отклонения экспериментальной электронной плотности от суммы электронной плотности отдельных ионов. При этом сразу становится очевидным, что если проводить границу ионов по минимуму электронной плотности, то с аниона на катион переходит больший заряд, чем в обратном направлении.

кам, φ_m (Ln^{3+}) увеличивается от 29.1 до 30.9 В, а φ_m (Cu^{2+}) уменьшается от 25.4 до 24.2 В при переходе от La_2CuO_4 к Nd_2CuO_4 ; ΔH при этом уменьшается от +0.7 до -2.3 В в качественном согласии с экспериментом. Эти оценки объясняют также, почему получить образцы с дырочной проводимостью у кристаллов с решеткой Nd_2CuO_4 труднее, чем у кристаллов с решеткой La_2CuO_4 .

В заключение отметим, что открытие сверхпроводимости у окислов меди, содержащих Cu^{2+} и Cu^{1+} , по нашему мнению, заставляет по-новому отнестись к работам [17, 18], где наблюдалась плохо воспроизводимая высокотемпературная сверхпроводимость у галогенидов меди, также содержащих ионы Cu^{2+} и Cu^{1+} .

Список литературы

- [1] Tokura Y., Takagi H., Uchida S. // Nature. 1989. V. 337. P. 345—347; James A. S. W. P., Zahurak S. M., Murphy D. W. // Nature. 1989. V. 338. N. 6212. P. 240—241.
- [2] Balzaroffi A., De Crescenzi M., Motta N. e. a. // Phys. Rev. B. 1988. V. 38. N 10. P. 6461—6469; Horn S., Cai J., Shaheer S. A. e. a. // Phys. Rev. B. 1987. V. 36. N 7. P. 3895—3898.
- [3] Massidda S., Hamada N., Yu J., Freeman A. J. // Physica C. 1989. V. 157. N 3. P. 571—574; Mattheiss L. F. // Phys. Rev. Lett. 1987. V. 58. N 10. P. 1028—1030.
- [4] Islam M. S., Leslie M., Tomlinson S. M. e. a. // J. Phys. C.: Sol. St. Phys. 1988. V. 21. N 6. P. L109—L117; Kondo J., Asai J., Nagai S. // J. Phys. Soc. Jpn. 1988. V. 57. N 12. P. 4334—4342.
- [5] Schlögl R., Eickenbusch H., Paulus W., Schöllhorn R. // Mat. Res. Bull. 1989. V. 24. P. 181—189; Khurana A. // Physics Today. 1989. V. 42. N 4. P. 17—19.
- [6] Goodenough J. B., Demazeare G., Pouchard M., Hagenmuller P. // J. Sol. St. Chem. 1973. V. 8. N 4. P. 325—330.
- [7] Luke G. M., Sternlieb B. J., Uemura Y. J. e. a. // Nature. 1989. (to be published).
- [8] Izuayama T. // J. Phys. Soc. Jpn. 1987. V. 56. N 12. P. 4247—4250; 1988. V. 57. N 1. P. 34—37.
- [9] Мойжес Б. Я., Супрун С. Г. // ФТТ. 1988. Т. 30. № 3. С. 901—903; Мойжес Б. Я. // ФТТ. 1989. Т. 31. № 8. С. 31—36.
- [10] Takagi H., Uchida S., Tokura Y. // Phys. Rev. Lett. 1989. V. 62. N 10. P. 1197—1200.
- [11] Torrance J. B., Tokura Y., Nazzari A. e. a. // Phys. Rev. Lett. 1988. V. 61. N 9. P. 1127—1130.
- [12] Вайнштейн Б. К., Фрадкин А. М., Индейбом В. Л. Современная кристаллография. М.: Наука, 1979. Т. 2. 360 с.
- [13] Щукарев С. А. Неорганическая химия. М.: Высшая школа, 1970. Т. 1. 325 с.
- [14] Мойжес Б. Я., Супрун С. Г. // ФТТ. 1985. Т. 27. № 7. С. 2045—2051.
- [15] Красинькова М. В., Мойжес Б. Я. // ФТТ. 1989. Т. 32. № 1.
- [16] Справочник химика. Л.: Химия, 1971. Т. 1. 1072 с.
- [17] Брандт Н. В., Кувшинников С. В., Русаков А. П., Семенов М. В. // Письма в ЖЭТФ. 1978. Т. 27. № 1. С. 37—43.
- [18] Tennkone K., Lokuhetti C. S., Wiekramanayake S. e. a. // J. Phys. C: Sol. St. Phys. 1988. V. 21. N 17. P. L643—L647.

Физико-технический институт
им. А. Ф. Иоффе АН СССР
Ленинград

Поступило в Редакцию
7 июня 1989 г.
В окончательной редакции
14 сентября 1989 г.

³ Мы не смогли найти в литературе значения α для решеток La_2CuO_4 и Nd_2CuO_4 и поэтому вычисляли α путем интерполяции по координационному числу (КЧ). Первыми точками были решетки CsCl (КЧ=8, $\alpha=1.763$), NaCl (КЧ=6, $\alpha=1.748$) и ZnS (КЧ=4, $\alpha=1.64$). Контрольные расчеты для решеток с известной энергией Маделунга [16] дали удовлетворительные результаты.