

## Корреляция локальных и макроскопических свойств высокотемпературных сверхпроводников.

А.П. Менушенков

Московский инженерно-физический институт (государственный университет), 115409 Москва, Россия

В последнее время наблюдается нарастающий интерес к возможности объяснения высокотемпературной сверхпроводимости (ВТСП) на основе локальных структурных и зарядовых неоднородностей в  $\text{CuO}_2$  плоскости (см., например, [1,2]). Наиболее убедительным доказательством существования таких неоднородностей считается открытие Транкуадо и др. [3] с помощью нейтронной дифракции страйповой (полосковой) структуры в  $\text{La}_{1.48}\text{Nd}_{0.4}\text{Sr}_{0.12}\text{CuO}_4$ . Практически одновременно Бьянкони с соавторами на основе наблюдения аномальной температурной зависимости фактора Дебая-Валлера Cu-O связи в  $\text{CuO}_2$  плоскости в EXAFS-исследованиях делает утверждение о существовании статической страйповой структуры в сверхпроводящем  $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$  [4]. Однако, тщательный анализ рассеяния нейтронов в монокристаллах  $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$ , проведенный Браденом и др. [5], показал отсутствие в  $\text{CuO}_2$  плоскости структурных неоднородностей, которые могли бы быть связанными со статической страйповой структурой. Более того, исследование неупругого рассеяния нейтронов указывает на то, что локальное зарядовое упорядочение в сверхпроводящей плоскости имеет скорее динамический, чем статический характер [2]. Мы полагаем, что эти серьезные противоречия между данными EXAFS-спектроскопии и рассеяния нейтронов возникли из-за трудностей интерпретации EXAFS-спектров вследствие существования нескольких длин Cu-O связей и слишком короткой ( $\sim 1.9 \text{ \AA}$ ) Cu-O связи в сверхпроводящей плоскости. В тоже время, широко известен сверхпроводящий оксид  $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$  (ВКВО), проявляющий в основном те же необычные свойства, что и купраты при гораздо более простой структуре и значительно большей длине Bi-O связи ( $2.1 \div 2.2 \text{ \AA}$ ), что обеспечивает существенные преимущества для выяснения особенностей на локальном уровне. Оба класса оксидов кристаллизуются в решетку перовскита, особенностью которой является присутствие системы  $\text{CuO}_n$  ( $n=4,5,6$ ) или  $\text{BiO}_6$  комплексов, пространственно связанных между собой общими ионами кислорода. При этом октаэдрические комплексы в висмутатах связаны в трех кристаллографических направлениях, что определяет их трехмерную кубическую структуру, в то время, как  $\text{CuO}_n$  комплексы оказываются связанными лишь в  $\text{CuO}_2$  плоскостях, что создает слоистую двумерную структуру меднооксидных соединений. Учитывая, что результаты исследования купратов, как правило, рассматри-

ваются в отрыве от исследований свойств висмутатов, мы сосредоточили основное внимание на совместном исследовании особенностей локальной структуры сверхпроводящих оксидов на основе меди и на основе висмута методом EXAFS-спектроскопии с использованием синхротронного излучения.

EXAFS-спектры снимались выше  $L_3$ -края поглощения висмута и  $K$ -края поглощения меди в температурном интервале  $5 \div 300 \text{ K}$  на линии D-21 DCI LURE (Франция) и линии E-4 HASYLAB DESY (Германия). Спектры изотропного  $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$  ( $x=0, 0.25, 0.4, 0.5$ ) исследовались методом “на пропускание” на образцах в виде порошков, а слоистого  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  (LSCO)- с помощью флуоресцентного анализа при двух поляризациях синхротронного излучения  $\mathbf{E} \parallel \mathbf{ab}$  и  $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$  на монокристаллах и тонких эпитаксиальных пленках. Изучались параметры кислородного окружения Bi и Cu (в сверхпроводящей  $\text{CuO}_2$ -плоскости) в первой координационной сфере. Вследствие обнаруженного нами в ВКВО [6] сильного отклонения колебаний ионов кислорода при низких температурах от гармонического закона, моделирование экспериментальной EXAFS-функции проводилось с помощью построения потенциала колебаний, заданного параметрической функцией межатомных расстояний в соответствии с [7]:

$$\chi(k) = \frac{1}{k} \sum_{"a", "b"} |F(k, \pi)| \int_{r_{\min}}^{r_{\max}} g(r) \sin(2kr + \phi_j(k)) / r^2 dr$$

где

$$g(r) = N \sum |\psi_n(r)|^2 \exp(-E_n / kT) / \sum \exp(-E_n / kT) -$$

парная функция радиального распределения атомов в  $j$ -ой сфере,  $N$ - координационное число,  $E_n$  и  $\psi_n$  -  $n$ -й энергетический уровень и его волновая функция в модельном потенциале,  $r_{\min}$  и  $r_{\max}$  - параметры окна обратного фурье-преобразования. Варьируемыми являются  $N$  и параметры модельного потенциала. Фазовый сдвиг  $\phi_j$  и амплитуда обратного рассеяния  $F(k)$  рассчитывались по программе FEFF-6 [8].

Анализ температурных зависимостей EXAFS-спектров показал, что в  $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$  часть ионов кислорода колеблется в двухъямном потенциале благодаря различной электронной структуре соседних октаэдрических комплексов  $\text{BiO}_6$  и  $\text{Bi}\underline{1}^2\text{O}_6$ , где  $\underline{1}^2$  обозначает дырочную пару в антисвязывающей  $\text{Bi}6s\text{O}2p_{\sigma^*}$ -орбитали. Установлено, что два типа комплексов существуют во всем диапазоне

( $0 \leq x \leq 0.5$ ) допирования  $\text{BaBiO}_3$  калием, включая сверхпроводящие составы, что проявляется в EXAFS- спектрах в виде локальной динамической деформации решетки. Это позволило установить корреляцию между локальными и макроскопическими свойствами ВКВО в модели взаимосвязи локальной электронной и локальной кристаллической структур [9]. Показано, что колебания ионов кислорода в двухъямном потенциале коррелированы с переносом локальных пар дырок в соответствии с динамическим обменом  $\text{BiO}_6 \leftrightarrow \text{BiL}^2\text{O}_6$ . При низких температурах движение локальных пар становится когерентным вследствие совпадения фаз между движением ионов кислорода в двухъямном потенциале и колебаниями в “дыхательной” моде вдоль осей типа [100] на границе зоны Бриллюэна, что и объясняет появление сверхпроводимости в ВКВО при  $T < T_c$ .

Наблюдая аномальный рост фактора Дебая-Валлера Cu-O связи в LSCO при понижении температуры от 100 К, авторы работы [4] приписывали это существованию статической страйповой структуры, что противоречило данным нейтронного рассеяния [5]. Мы показали, что эта аномалия обусловлена динамическим, а не статическим характером расщепления Cu-O связи в сверхпроводящей  $\text{CuO}_2$ - плоскости. Иными словами, особенности EXAFS- спектров в LSCO абсолютно идентичны случаю ВКВО, и это указывает на то, что колебания части ионов кислорода в купратах также происходят в двухъямном потенциале. В результате, по аналогии с ВКВО, нами предложена модель взаимосвязи локальной электронной и локальной кристаллической структур  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  [10]. В исходном соединении  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  верхняя антисвязывающая  $\text{Cu}3d_{x^2-y^2}\text{O}_2p_{\sigma^*}$ - орбиталь каждого из октаэдрических комплексов  $\text{CuL}^1\text{O}_6$  наполовину свободна, что ведет к упорядочению спиновой подсистемы в виде основного антиферромагнитного состояния.  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  является изолятором моттовского типа, поскольку перенос электрона с одного октаэдрического комплекса на соседний меняет энергетическую структуру обоих комплексов и требует энергетических затрат (активационная энергия  $E_a \approx 2$  эВ). Допирование  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  стронцием ведет к появлению комплексов  $\text{CuL}^2\text{O}_6$  с двумя дырками в антисвязывающей орбитали, что означает появление локальных пар дырок  $\text{L}^2$  аналогично случаю ВКВО. Эти пары могут туннелировать между соседними комплексами в соответствии с динамическим обменом  $\text{CuL}^1\text{O}_6 \leftrightarrow \text{CuL}^2\text{O}_6$ , вызывая колебание ионов кислорода в двухъямном потенциале. При низких температурах движение локальных пар когерентно, как и в  $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$ , что объясняет сверхпроводящее состояние  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  в интервале  $0.05 \leq x \leq 0.28$ . При  $T > T_c$  когерентность движения пар теряется, но проводимость в нормальном состоянии обусловлена локальными парами дырок, создающими так назы-

ваемое состояние “странного металла”  $p$ -типа. Появление комплексов  $\text{CuL}^2\text{O}_6$  нарушает упорядочение спинов  $\text{CuL}^1\text{O}_6$  комплексов, что при  $x > 0.05$  разрушает дальний антиферромагнитный порядок в системе. В передопированном режиме ( $x > 0.28$ ) концентрация дырочных пар становится слишком большой для того, чтобы волновая функция пары сохраняла локальный характер и свободные электронные уровни  $\text{CuL}^2\text{O}_6$  комплексов делокализуются. Эти  $\text{L}^2$  уровни расщепляются и перекрываются с наполовину занятыми  $\text{L}^1$  уровнями  $\text{CuL}^1\text{O}_6$  комплексов. В результате образуется частично заполненная зона проводимости. Таким образом, дырочное легирование исходного полупроводника  $p$ -типа  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  превращает его в обычный металл  $n$ -типа в передопированном режиме. Поскольку локальные пары исчезают, этот металл становится несверхпроводящим.

В заключение следует отметить, что аномальный рост фактора Дебая-Валлера при низких температурах по данным EXAFS- спектроскопии наблюдается практически для всех купратных ВТСП. Это позволяет утверждать, что колебание ионов кислорода в двухъямном потенциале является общей закономерностью, характерной для всех сверхпроводящих оксидов с решеткой перовскита. Полезно констатировать также, что в одной из последних работ [11] Бьянкони с соавторами вынужден признать правомерность модели двухъямного потенциала.

Автор благодарен программным комитетам LURE и HASYLAB за предоставленную возможность выполнения экспериментов на синхротронных источниках, К.В.Клементьеву и R.Cortes за помощь в эксперименте, М.Ю.Кагану и А.В.Кузнецову - за полезные обсуждения. Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант 02-02-16942), и Программы Минпромнауки РФ Госконтракт № 40.012.1.1.11.46).

1. T. Egami, & S.J.L.Billinge,., Prog. Mater. Sci., **38**, 359, (1994).
2. R. J. McQueeney, Y. Petrov, T. Egami, et al., Phys. Rev. Lett. **82**, 628, (1999).
3. J. M. Tranquada, J. D. Axe, N. Ichikawa, et al., Phys. Rev. B **54**, 7489, (1996).
4. A. Bianconi, N. L. Saini, A. Lanzara, et al., Phys. Rev. Lett. **76**, 3412, (1996).
5. M. Braden, M. Meven, W. Reichardt, et al., Phys. Rev. B **63**, 140510, (2001).
6. А. П. Менушенков, К. В. Клементьев, и др. Письма в ЖЭТФ **67**, 997, (1998).
7. А. П. Menushenkov, & K. V. Klementev, J. Phys.: Condens. Matter **12**, 3767, (2000).
8. J. J. Rehr, J. Mustre de Leon, S.I. Zabinsky, et al., J. Am. Chem. Soc. **113**, 5135, (1991).
9. А. П. Menushenkov, К. В. Klementev, А. V. Kuznetsov, М. Yu. Kagan, ЖЭТФ **120**, 700 (2001); Physica B **312-313**, 31, (2002).
10. А. П. Menushenkov J.Synhrotron Rad. **10**, 369, (2003).
11. N. L. Saini, H. Oyanagi, V. Scagnoli, et al. Europhys. Lett. **63**, 125 (2003).