

©1995

ИЗМЕНЕНИЕ МАГНИТНЫХ И СВЕРХПРОВОДЯЩИХ СВОЙСТВ СЛОИСТЫХ КУПРАТОВ ПРИ ЗАМЕЩЕНИИ МЕДИ НА ЦИНК И НИКЕЛЬ

С.Г. Овчинников

Институт физики им. Л.В. Киренского Сибирского отделения
Российской академии наук,
660036, Красноярск, Россия
(Поступила в Редакцию 5 апреля 1995 г.)

В рамках многоэлектронной картины формирования энергетического спектра оксидов меди анализируются локализованные состояния, возникающие при замещении атомов меди в CuO_2 плоскостях на атомы Zn и Ni. Показано, что состояние иона никеля является суперпозицией диамагнитного и парамагнитного (со спином $S = 1/2$) состояний. Сравняются концентрационные зависимости температур Нееля и критической температуры перехода в сверхпроводящее состояние при замещении Ni и Zn.

В обычных сверхпроводниках, как известно, магнитные и немагнитные примеси по-разному влияют на сверхпроводящие свойства. В высокотемпературных сверхпроводниках ситуация более сложная. Если говорить о примесях, замещающих узлы меди, то сначала основные работы велись в системе $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ [1,2]. При этом оказалось, что как магнитные Fe, Co, Ni, так и немагнитные Zn, Al, Ga примеси подавляют сверхпроводимость. Однако сравнительное исследование влияния типа примеси на подавление T_c в 1 : 2 : 3 системах затруднено, так как трехвалентные примеси Zn, Al, Ga и Al, согласно [1,2], замещают, как правило, Cu(1) узлы в цепочках, а двухвалентные Zn и Ni — узлы Cu(2) в плоскостях. Сравнение влияния разных типов примеси на T_c было сделано для системы 2 : 1 : 4 в работе [3], где исследованы концентрационные зависимости $T_c(x)$ и магнитная восприимчивость системы $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{Cu}_{1-x}\text{A}_x\text{O}_4$ ($A = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}, \text{Ga}$ и Al). В этом же случае все ионы примесей идут в CuO_2 плоскость. Как оказалось, зависимости $T_c(x)$ практически одинаковы для немагнитных Zn, Ga, Al и магнитной примеси Co, более быстрый спад T_c обнаружен для Fe и самый медленный — для Ni. Предполагая, что низкоспиновое состояние Co^{3+} имеет спин $S = 0$, авторы [3] качественно объяснили концентрационные зависимости $T_c(x)$ и магнитные свойства примесей Co, Zn, Ga, Al и Fe, но ситуация с Ni оказалась более неясной. Магнитный момент на Ni даже меньше, чем для $S = 1/2$, не говоря уже об ожидаемом для Ni^{2+} значении спина $S = 1$. Аналогичная малость магнитного момента и весьма медленное падение $T_c(x)$ было обнаружено в $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Ni}_x\text{O}_7$ [4].

Примеси никеля, замещающие Cu в CuO₂ слоях, обычно слабо влияют также на концентрационную зависимость температуры Нееля в нелегированных антиферромагнитных оксидах меди, что было обнаружено при сравнении систем La₂Cu_{1-x}Ni_xO₄ и La₂Cu_{1-x}Zn_xO₄ [5]. Аномальное по сравнению с замещением меди на цинк влияние примесей Ni на температуры сверхпроводящего и антиферромагнитного переходов обсуждается в настоящей работе.

С другой стороны, изменение электронной плоскости в кристалле при замещении Cu²⁺ (*d*⁹) на Ni²⁺ (*d*⁸) формально то же самое, что и при замещении La³⁺ на Sr²⁺, т. е. имеет место дырочное легирование. Если считать, что фазовая диаграмма оксидов определяется только концентрацией дырок, то причина резкого отличия систем, допированных Ni и Sr, совершенно непонятна. Обсуждение всех этих вопросов проводится в настоящей работе в рамках многоэлектронных представлений о формировании электронной структуры оксидов меди [6]. Ранее нами [7] аналогичным образом было проведено сравнение магнитных свойств диамагнитно разбавленных оксидов с заменой Cu на Zn и оксидов *n*-типа Pr_{2-x}Ce_xCuO₄, исследованное экспериментально в работе [8].

Нами показано, что благодаря сильному кулоновскому внутриатомному отталкиванию ионная конфигурация *p*⁵*d*⁸*p*⁶ ближайших соседей кислород-никель-кислород не выгодна. Ковалентная составляющая химической связи приводит к тому, что основное состояние описывается суперпозицией конфигураций *p*⁵*d*¹⁰*p*⁵ и *p*⁵*d*⁹*p*⁶. Веса этих конфигураций выражаются через параметры многозонной *p-d* модели оксидов меди, такие как энергии *p* и *d* дырок в кристаллическом поле и матричные элементы кулоновского взаимодействия. Эти параметры определены нами для La₂CuO₄ по совокупности оптических, фотоэлектронных и магнитных данных [9].

1. Электронная структура диэлектрических оксидов меди

Поскольку диэлектрическое основное состояние систем типа La₂CuO₄ и YBa₂CuO₆ формируется благодаря сильным электронным корреляциям, адекватной моделью для описания их электронной структуры является *p-d* модель [10,11] в пределе сильных внутриатомных корреляций. Для рассмотрения состояний Ni²⁺ (3*d*⁸ конфигурация) недостаточно ограничиваться обычной трехзонной *p-d* моделью, необходимо учесть как минимум две *e*-орбитали: *d*_{*x*²-*y*²} ≡ *d*₁ и *d*_{*z*²} ≡ *d*₂. Подобная многозонная *p-d* модель была рассмотрена в работах [6,12,13]. Гамильтониан модели в дырочном представлении может быть записан в виде

$$H = H_d + H_p + H_{pd} + H_{pp},$$

$$H_d \doteq \sum_r H_d(r), H_d(r) = \sum_{\lambda\sigma} \left[(\varepsilon_{d\lambda} - \mu) d_{r\lambda\sigma}^+ d_{r\lambda\sigma} + \frac{1}{2} U_d n_{r\lambda}^\sigma n_{r\lambda}^{-\sigma} \right] + \sum_{\sigma\sigma'} \left(V_d n_{r1}^\sigma n_{r2}^{\sigma'} - J_d d_{r1\sigma}^+ d_{r1\sigma'} d_{r2\sigma}^+ d_{r2\sigma'} \right),$$

$$H_p = \sum_i H(i), H_p(t) = \sum_{\alpha\sigma} \left[(\varepsilon_{p\alpha} - \mu) p_{i\alpha\sigma}^+ p_{i\alpha\sigma} + \frac{1}{2} U_p n_{i\alpha}^\sigma n_{i\alpha}^{-\sigma} \right] + \\ + \sum_{\sigma\sigma'} \left(V_p n_{i1}^\sigma n_{i2}^{\sigma'} - J_p p_{i1\sigma}^+ p_{i1\sigma'} p_{i2\sigma'}^+ p_{i2\sigma} \right), \quad (1)$$

$$H_{pd} = \sum_{(i,r)} H_{pd}(i,r), H_{pd}(i,r) = \sum_{\alpha\lambda\sigma\sigma'} \left(T_{\lambda\alpha} p_{i\alpha\sigma}^+ d_{r\lambda\sigma} + h.c. + V_{\lambda\sigma} n_{r\lambda}^\sigma n_{i\alpha}^{\sigma'} - \right. \\ \left. - J_{\alpha\lambda} d_{r\lambda\sigma}^+ d_{r\lambda\sigma'}^+ p_{i\lambda\sigma'}^+ p_{i\alpha\sigma} \right) \\ H_{pp} = \sum_{(i,j)} \sum_{\alpha\beta\sigma} (t_{\alpha\beta} p_{i\alpha\sigma}^+ p_{j\beta\sigma} + h.c.),$$

где ε_p , ε_d — одночастичные энергии p - и d -дырок, $U_p(U_d)$ и $V_p(V_d)$ — матричные элементы внутриатомного кулоновского отталкивания на одной и разных орбиталях кислорода (меди), $J_p(J_d)$ — хундовские обменные интегралы, $T_{\lambda\sigma}$ и $t_{\alpha\beta}$ — матричные элементы p - d - и p - p -перескоков между ближайшими соседями, $V_{\lambda\alpha}$ и $J_{\lambda\alpha}$ — матричные элементы кулоновского и обменного взаимодействий ближайших соседей медь-кислород. В (1) два первых слагаемых описывают внутриатомные энергии с учетом хаббардовских корреляций U_d и U_p , кулоновских взаимодействий на разных орбиталях λ и хундовского обмена. Два последних слагаемых в (1) описывают межатомные p - d -перескоки и взаимодействия и p - p -перескоки. Существенными орбиталями являются: для меди $D_{x^2-y^2}$ ($\lambda = 1$) и d_{z^2} ($\lambda = 2$), для кислорода p_x ($\alpha = 1$), p_y ($\alpha = 2$); обозначим

$$T_{x^2-y^2, p_x} = T_{pd}, \quad V_{x^2-y^2, p_x} = V_{pd}, \quad J_{x^2-y^2, p_x} = J_{pd}, \quad t_{x,y} = t_{pp}.$$

Учет кристаллического поля приводит к расщеплению уровней d - и p -дырок

$$\varepsilon_{z^2} = \varepsilon_d + \Delta_d, \quad \varepsilon_d \equiv \varepsilon_{x^2-y^2}, \quad \varepsilon_{py} = \varepsilon_p + \Delta_p, \quad \varepsilon_p \equiv \varepsilon_{px}.$$

Из общих свойств d -орбиталей следует, что

$$T_{z^2, p_x} = T_{pd} / \sqrt{3}.$$

Важным параметром теории является энергия переноса заряда

$$\delta = \varepsilon_p - \varepsilon_d,$$

поскольку отношение δ/U_d определяет тип диэлектрического состояния в недопированном случае.

В режиме сильных корреляций, согласно классификации [14], возможны два типа диэлектрических состояний: при $U_d < \delta$ — диэлектрик Мотта-Хаббарда, при $U_d > \delta$ — диэлектрик с переносом заряда. Окислы меди попадают в последний класс, так как для них $\delta \approx 2 \div 3$ eV,

$U_d \sim 10 \text{ eV}$. Шель в переносом заряда отделяет в недопированном случае пустые состояния на дне зоны проводимости (нижней хаббардовской зоны дырок) от валентной зоны со сложным $p-d$ гибридованным законом дисперсии с преобладанием $p\sigma$ -состояний кислорода на потолке зоны. Описанная выше картина получена при адекватном учете сильных электронных корреляций различными теоретическими методами, включая численно точную диагонализацию малых кластеров [15,17] и различные методы теории возмущений [6,18-21].

В обобщенном методе сильной связи [6] зонная структура рассчитывается в два этапа: 1) решетка CuO_2 плоскости разбивается на множество непересекающихся CuO_2 кластеров. Внутрикластерная часть гамильтониана (1) точно диагонализуется, и на полученных многоэлектронных молекулярных орбиталях $|p\rangle$ с энергией E_p строятся операторы Хаббарда $X^{pd} \equiv |p\rangle\langle q|$; 2) межкластерное $p-d$ взаимодействие и $p-d$, $p-p$ перескоки записываются в представлении операторов Хаббарда и затем учитываются по теории возмущений.

Поскольку число дырок в кластере n является квантовым числом, то диагонализация кластера проводится отдельно в каждом n -частичном секторе гильбертова пространства, где $n = 0, 1, 2, \dots$. Вакуумное состояние $|0\rangle$ с $n = 0$ соответствует конфигурации $Op^6\text{Cu}d^{10}Op^6$. Однодырочные состояния описываются различными суперпозициями конфигураций $Op^5\text{Cu}d^{10}Op^6$ и $Op^6\text{Cu}d^9Op^6$. Основной ($n = 1$) терм со спином $S = 1/2$ и проекцией спина $\sigma = \pm 1/2$ равен

$$|1, \sigma\rangle = u|0; d_{x^2-y^2}, \sigma; 0\rangle - v(|p_x, \sigma; 0, 0\rangle + |0; 0; p_x, \sigma\rangle)/\sqrt{2}, \quad (2)$$

$$u^2 = (1 + \delta/\nu)/2, \quad v^2 = 1 - v^2, \quad \nu^2 = \delta^2 + 8T_{pd}^2.$$

Здесь вектора $|p; d; p\rangle$ описывают различные дырочные конфигурации O-Cu-O кластеров.

Для описания состояний, возникающих при замещении Cu и Ni, важны двухдырочные состояния, которые описываются различными смесями конфигураций $Op^5\text{Cu}d^{10}Op^5$, $Op^4\text{Cu}d^{10}Op^6$, $Op^5\text{Cu}d^9Op^6$, $Op^6\text{Cu}d^8Op^6$. Важное для нас в дальнейшем основное состояние в двухчастичном секторе $|2, S\rangle$ может быть синглетом Жанга-Райса [22] или триплетом $S = 1$ в зависимости от соотношения параметров модели и описывается следующим выражением (верхний знак для синглета, нижний для триплета):

$$|2, S\rangle = u_0(|p_x, +1/2; 0; p_x, -1/2\rangle \mp |p_x, -1/2; 0; |p_x, +1/2\rangle)/\sqrt{2} -$$

$$- v_0(|0; d_{x^2-y^2}, +1/2; p_x, -1/2\rangle \mp |0; d_{x^2-y^2}, -1/2; p_x, +1/2\rangle \pm$$

$$\pm |p_x, -1/2; d_{x^2-y^2}, +1/2; 0\rangle - |p_x, +1/2; d_{x^2-y^2}, -1/2, 0\rangle). \quad (3)$$

Здесь

$$u_0^2 = (1 - \Delta_0/\nu_0)/2, \quad v_0^2 = 1 - u_0^2, \quad \Delta_0 = \delta - V_{pd}, \quad \delta_0^2 = \Delta_0^2 + 8T_{pd}^2.$$

В этих вычислениях мы взяли предел $U_d = U_p = \infty$, поскольку это самые большие энергетические параметры задачи. В многозонной модели это упрощение не приводит к потере общности. Действительно,

если в однозонной модели Хаббарда в пределе $U_d = \infty$ состояния d^8 выпадают из рассмотрения, то в многозонной модели остаются d^8 состояния вида $|d_{x^2-y^2} d_{z^2}\rangle$, поскольку матричный элемент V_d внутриатомного взаимодействия между разными орбиталями остается конечным. Заметим, что из-за большой величины внутриатомных кулоновских взаимодействий состояния $Cu d^8$ и Op^4 не входят в основной ($n = 2$) терм (3), они дают вклад в возбужденные состояния.

Квазичастицы фермиевского типа (дырки) в многоэлектронной системе могут быть определены по аналогии с теорией Ферми-жидкости Ландау. Их энергии равны

$$\Omega(n, l_1, l_2) = E(n+1, l_1) - E(n, l_2), \quad (4)$$

где l_1, l_2 — совокупности остальных квантовых чисел (орбитальных и спиновых) в терме $|p\rangle \equiv |n, l\rangle$. Использование алгебры операторов Хаббарда автоматически приводит к формулам (4). Учет межкластерных $p-d$ и $p-p$ перескоков приводит к размытию уровней (4) в зоны $\Omega_{n, l_1, l_2}(k)$. Конкретный закон дисперсии этих зон в настоящей работе не важен, важно лишь, что это не зоны свободных электронов, а зоны типа хаббардовских полос. И дисперсия, и число состояний в таких зонах зависят от чисел заполнения $\langle X^{pp} \rangle$ термов E_p , которые определяются самосогласованно через уравнение на химический потенциал

$$\sum_{nl} n \langle X^{n, l; n, l} \rangle = n_h. \quad (5)$$

Здесь n_h — концентрация дырок в CuO_2 плоскости. В нелегированном La_2CuO_4 концентрация дырок $n_h = 1$, решения уравнения (5) при $T = 0$ в парамагнитной фазе равны

$$\langle X^{0;0} \rangle = 0, \quad \langle X^{1, \sigma; 1, \sigma} \rangle = 1/2, \quad \langle X^{2, S; 2, S} \rangle = 0. \quad (6)$$

В этом случае нижняя хаббардовская зона содержит всего одно состояние с учетом спина, эта зона полностью заполнена, остальные пусты. Щель между заполненными и пустыми состояниями определяется главным образом энергией переноса заряда δ , уровень Ферми лежит внутри щели.

2. Изменения электронной структуры при замещении меди на никель

Поскольку La_2CuO_4 и La_2NiO_4 имеют одну и ту же структуру, замещение Cu и Ni можно считать изоструктурным и описывать электронную структуру $La_2Cu_{1-x}Ni_xO_4$ в рамках гамильтониана (1) с концентрацией дырок на кластер CuO_2 $n_h = 1 + x$. На самом деле параметры модели для La_2NiO_4 не могут не отличаться от параметров модели для La_2CuO_4 . Так, согласно расчетам электронной структуры кластеров NiO_6^{10-} и CuO_6^{10-} из первых принципов [23], величина энергии переноса заряда при переходе от La_2CuO_4 к La_2NiO_4 увеличивается вдвое. Изменения параметров модели важны для построения полной картины плотности состояний, они определяют положение мелких примесных уровней [24]. Однако главный эффект от легирования дырками

аккумуляции электронов в внутрищелевого состояния типа глубокого примесного уровня, для появления которого достаточно учесть изменение концентрации дырок с легированием. Как будет показано ниже, для описания магнитных свойств Ni-замещенных оксидов меди достаточно учесть изменение плотности электронов без изменения параметров гамильтониана. Конечно, это приближение работает только при малой концентрации никеля.

Для концентрации дырок $n_h = 1 + x$ решение уравнения (5) приводит к перераспределению чисел заполнения различных многоэлектронных термов:

$$\langle X^{0;0} \rangle = 0, \quad \langle X^{1,\sigma;1,\sigma} \rangle = (1 - X)/2, \quad \langle X^{2S,2S} \rangle = X. \quad (7)$$

Частичное заполнение двухдырочного терма $|2, S\rangle$ приводит, как показано в [24], к появлению внутрищелевого состояния типа глубокого примесного уровня. Рассмотрим теперь изменение магнитных свойств d -ионов вследствие перераспределения чисел заполнения.

В нелегированном случае $x = 0$, как видно из вида волновой функции (2), каждый d -ион с вероятностью u^2 имеет дырку в $d_{x^2-y^2}$ состоянии (d^9) со спином $S = 1/2$ и с вероятностью v^2 находится в немагнитном d^{10} состоянии (это и есть ковалентный вклад в уменьшение эффективного момента на меди). При типичных значениях параметров модели (см. [9]), соответствующих La_2CuO_4 :

$$U_d = U_p = \infty, V_d = 4.5, V_p = 3, V_{pd} = 0.6, J_d = J_p = 0.5, J_{pd} = 0.2, T_{pd} = 1, t_{pp} = 0.2, \delta = 2, \Delta_d = \varepsilon(d_{z^2}) - \varepsilon(d_{x^2-y^2}) = 1.5, \Delta_p = \varepsilon(p_y) - \varepsilon(p_x) = 0.8, \quad (8)$$

где все энергии даны в электровольтах, получаем $u^2 = 0.79$. Таким образом, ковалентный вклад действительно мал, что и отмечалось многими авторами ранее.

В легированном дырками случае при малых $x \ll 1$ в однопримесном приближении мы можем считать, что доля кластеров CuO_2 , находящихся в состоянии (2), равна $1 - x$, а доля кластеров CuO_2 , находящихся в состоянии (3), равна x . Последние состояния как раз и относятся к примесным. Как видно из вида волновой функции (3), формально d^8 ион с вероятностью u_0^2 находится в d^{10} конфигурации, а с вероятностью v_0^2 — в конфигурации d^9 . В двухдырочном секторе роль ковалентных эффектов резко повышается благодаря тому, что d^8 состояния невыгодны из-за сильного внутриатомного кулоновского взаимодействия. Таким образом, вместо номинального для Ni^{2+} состояния с $S = 1$ ион никеля имеет эффективный спин

$$S_{\text{Ni}} = v_0^2 \cdot 1/2. \quad (9)$$

Для параметров (8) $v_0^2 = 0.72$ и $S_{\text{Ni}} = 0.36$ в согласии с данными [4].

При замещении меди на цинк число дырок на одну ячейку CuO_2 уменьшается, $n_h = 1 - x$, что эквивалентно электронному легированию. В этом случае имеет место следующее решение уравнения для химпотенциала (5)

$$\langle X^{0;0} \rangle = x, \quad \langle X^{1\sigma;1\sigma} \rangle = (1 - x)/2, \quad \langle X^{2S,2S} \rangle = 0, \quad (10)$$

что просто отражает тот факт, что доля ионов в d^9 -конфигурации (Cu^{2+}) равна $(1 - x)$, а доля ионов в d^{10} конфигурации (Zn^{2+}) равна x .

3. Объединение концентрационных зависимостей температуры Нееля и критической температуры сверхпроводника

Рассмотрим сначала случай диамагнитного замещения Cu на Zn. Эта система моделируется решеткой спинов $S = 1/2$ с пустыми узлами, поэтому зависимость $T_N(x)$ может быть описана теорией протекания [25]. Согласно данным [5], $\Delta T_N/\Delta x = -17 \text{ K/at.}\% \text{Zn}$. Линейная экстраполяция зависимости $T_N(x)$, полученной в [5] для $\text{La}_2\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_4$, дает критическую концентрацию, при которой T_N обращается в нуль, $x_c = 0.15$. Это значение близко к критической концентрации протекания по узлам для трехмерной решетки $x_c = 0.17$. Несмотря на квазидвумерность структуры и физических свойств слоистых оксидов меди, температура Нееля соответствует трехмерному магнитному упорядочению, поэтому близость экспериментального значения x_c к теоретическому неудивительна.

Заметим, что с точки зрения магнитной восприимчивости в слабых магнитных полях антиферромагнитная решетка с одним пустым узлом ведет себя как один парамагнитный центр вследствие нескомпенсированности подрешеток. Это непосредственно показано в работе [3] измерениями температурной зависимости статической восприимчивости в системах $\text{La}_2\text{Cu}_{1-x}\text{A}_x\text{O}_4$, $A = \text{Zn, Ga, Al}$ и Co , которые выявили, что эффективный момент, индуцированный примесью, близок к моменту Cu^{2+} . Для объяснения поведения примесей кобальта авторы [3] предполагают низкоспиновое $S = 0$ состояние этого иона в конфигурации d^6 .

Рассмотрим теперь магнитные свойства системы $\text{La}_2\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$. Согласно сказанному выше, при концентрации примесей x концентрация диамагнитных центров равна $u_0^2 x$. Поскольку замещение изоструктурное как для Ni, так и для Zn, мы считаем, что при малых x параметры модели не меняются и можем сравнивать разные примеси. Тогда мы можем сравнить отношение наклона концентрационных зависимостей

$$\frac{\Delta T_N}{\Delta x}(\text{Ni}) / \frac{\Delta T_N}{\Delta x}(\text{Zn}) = u_0^2. \quad (10)$$

Согласно данным [5], $\Delta T_N/\Delta x(\text{Ni}) = 5.5 \text{ K/at.}\%$. Экспериментальное значение левой части выражения [10] равно 0.32, теоретическое значение правой части, рассчитанное по формулам (3) с параметрами (8), равно 0.28.

Сравним теперь концентрационные зависимости температуры перехода в сверхпроводящее состояние T_c для примесей Zn и Ni. Мы не претендуем на понимание механизма подавления T_c при замещении меди на цинк. На первый взгляд кажется, что понижение T_c при диамагнитном замещении свидетельствует против теории БКШ и в пользу магнитных механизмов спаривания. С другой стороны, анализ магнитных свойств систем $\text{La}_2\text{Cu}_{1-x}\text{A}_x\text{O}_4$ с $A = \text{Zn, Ga, Al}$ и Co привел авторов [5] к выводу о наличии магнитного момента, связанного с примесью, локализованного на масштабе первой координационной сферы. В этом случае дефекты приводят к обычному спиновому механизму рассеяния и разрушения пар, как и в теории БКШ. Аналогичные выводы об индуцированном Zn магнитном моменте сделаны авторами [4]

по данным ЯМР и измерений угловой магнитной восприимчивости в $YBa_2(Cu_{1-x}Zn_x)_3O_y$.

Независимо от механизма подавления сверхпроводимости при замещении цинком, T_c падает линейно от концентрации при малых x , $\Delta T_c(Zn) = kx$. Как говорилось выше, при замещении меди никелем, $u_0^2 x$ есть доля примесных ионов, находящихся, как и Zn, в состоянии d^{10} . Ионы, находящиеся в состоянии d^9 с вероятностью $v_0^2 x$, практически не отличаются от меди по магнитным и зарядовым характеристикам (отличием в массе иона пренебрегаем ввиду малости изотопического эффекта), поэтому такие ионы не должны подавлять сверхпроводимость. В результате для Ni $\Delta T_c(Ni) = k u_0^2 x$ и отношение углов наклона для T_c должно совпадать с таковым для T_N :

$$\frac{\Delta T_c}{\Delta x}(Ni) / \frac{\Delta T_c}{\Delta x}(Zn) = u_0^2. \quad (11)$$

Используя данные [3] по концентрационной зависимости T_c в $La_{1.85}Sr_{0.15}Cu_{1-x}A_xO_4$ можно вычислить левую часть (11), которая равна 0.38. Это число имеет довольно большую погрешность, поскольку получено нами построением касательных к кривым в журнальной публикации, а не приводится самими авторами [3]. Такое же замещение в системе $YBa_2(Cu_{1-x}Zn_x)_3O_y$ привело к следующему, по данным [4], подавлению T_c :

$$\frac{\Delta T_c}{\Delta x}(Ni) = 3.5 \text{ K/at.}\%, \quad \frac{\Delta T_c}{\Delta x}(Zn) = 12 \text{ K/at.}\%.$$

Отсюда находим, что для 1 : 2 : 3 систем левая часть (11) равна 0.29. Напомним, что теоретическое значение $u_0^2 = 0.28$ получено в настоящей работе с использованием параметров модели (8), определенных ранее по совокупности оптических данных и не являющихся подгоночными в настоящей работе.

4. Два типа дырочного допирования в оксидах меди

Точно такое же изменение концентрации дырок в системе при допировании, а следовательно перераспределение чисел заполнения многоэлектронных термов и изменение электронной структуры имеет место и в системе $La_{2-x}Sr_xCuO_4$. Возникает вопрос, почему заполнение двухдырочных состояний (3) при допировании Ni ведет к слабому понижению T_N и к сохранению диэлектрических свойств, в то время, как заполнение тех же состояний при допировании Sr приводит к резкому подавлению T_N , переходу диэлектрик-металл и в конечном счете к сверхпроводимости? Очевидным следствием этого вопроса является утверждение о том, что фазовая диаграмма оксидов не определяется однозначно концентрацией дырок, важна также информация о состоянии дырок.

При замещении Cu на Ni дополнительная дырка находится на примесном узле, или как видно из (3), размазана по ближайшим ионам кислорода, то есть она локализована на длине a Cu-O связи (рис. 1).

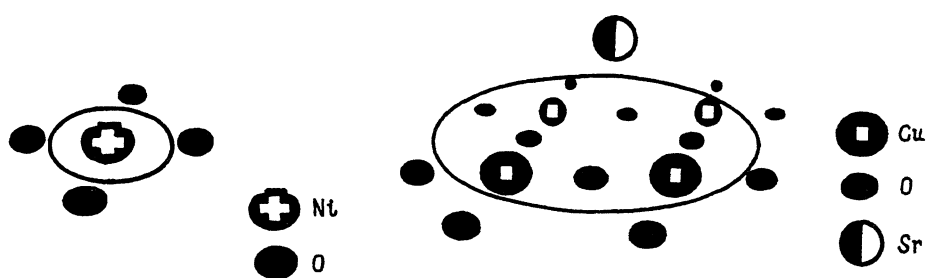


Рис. 1. Примесный центр с атомом замещения Ni.

Сплошная линия показывает область локализации дырки.

Рис. 2. Фрагмент CuO_2 плоскости с примесным атомом Sr над ней.

Сплошная линия показывает область локализации дырки.

В случае же замещения La на Sr примесный атом в плоскости La_2O_3 находится над центром квадрата, в вершинах которого находятся CuO_4 кластеры (рис. 2). Здесь область локализации дырки порядка $4 \div 5a$, и даже в диэлектрической фазе возможны перескоки дырки между соседними CuO_4 кластерами, т. е. дырки подвижны. Мы приходим к выводу, что именно подвижность дырок при легировании Sr является определяющим фактором для быстрого подавления T_N и различия физических свойств $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ и $\text{La}_2\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$.

С другой стороны, одинаковость заполнения двухдырочных термов (3) должна привести к одинаковым в обеих системах изменениям плотности дырочных состояний с допированием, т. е. к возникновению состояний внутри щели. Для $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ такие состояния хорошо известны [26], для системы $\text{La}_2\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$ при $x \ll 1$ мы не знаем экспериментальных данных. Косвенным подтверждением нашего предсказания служит работа [27], где внутрищелевые состояния обнаружены в $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ при малых x .

Действительно, антиферромагнитный диэлектрик La_2NiO_4 [28] также может быть описан нашей моделью, в нелегированном состоянии число дырок на ячейку равно $n_h = 2$ и решением уравнения (5) являются следующие числа заполнения

$$\langle X^{0;0} \rangle = 0, \quad \langle X^{1\sigma;1\sigma} \rangle = 0, \quad \langle X^{2S,2S} \rangle = 1. \quad (12)$$

Для системы $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ $n_h = 2 + x$ и начинают заполняться трехдырочные состояния $|3, \sigma\rangle$, для чисел заполнения имеем

$$\langle x^{0;0} \rangle = 0, \quad \langle x^{1\sigma;1\sigma} \rangle = 0, \quad \langle x^{2S,2S} \rangle = 1 - x, \quad \langle x^{3\sigma;3\sigma} \rangle = x. \quad (13)$$

В этой системе внутрищелевые состояния образованы переходами из основного трехдырочного терма в возбужденные двухдырочные, в то время как для $\text{La}_2\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$ эти состояния обусловлены переходами из основного двухдырочного терма в возбужденные одночастичные.

Таким образом, с единой многоэлектронной точки зрения нами проанализированы изменения в электронной структуре оксидов меди при замещении меди на цинк и никель. Формальная валентность Ni^{2+} предполагает d^8 конфигурацию со спином $S = 1$. Как следует из наших результатов, из-за сильного кулоновского взаимодействия две дырки на

d -ионе невыгодны, роль ковалентных эффектов возрастает и ион никеля имеет промежуточную валентность, находясь с вероятностью u_0^2 в состоянии d^{10} со спином $S = 0$ и с вероятностью $v_0^2 = 1 - u_0^2$ в состоянии d^9 со спином $S = 1/2$.

Мы предположили, что механизмы подавления и T_N и T_c связаны с наличием диамагнитных конфигураций d^{10} и это предположение подтверждается хорошим совпадением отношений углов наклона зависимостей $T_N(x)$ и $T_c(x)$ для Ni и Zn. Сравнение двух систем с одинаковой концентрацией дырок, $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ и $\text{La}_2\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$ показало, что фазовая диаграмма оксидов меди определяется не только концентрацией дырок, но и размером их области локализации (степенью подвижности).

Автор благодарит доктора Генри Аллюль (Университет Париж-Зюд) за стимулирующие обсуждения, а также Государственный комитет Российской Федерации по высшему образованию за финансовую поддержку (грант № 94-5.1-1077).

Список литературы

- [1] Chien C.L. Superconductivity and its Applications / Ed. H.S. Kwok, D.T. Shaw. Elsevier. N.Y. (1988). P. 110.
- [2] Markert T., Dalichaouch V., Maple M.B. Physical Properties of High Temperature Superconductors I. / Ed. D.M. Ginsberg. World Scientific. Singapore (1989). P. 265.
- [3] Xiao G., Cieplak M.Z., Xiao J.Q., Chien C.L. Phys. Rev. **B42** (1990).
- [4] Alloul H., Mahajan A., Mendels P., Riseman T., Yoshinari Y., Collin G., Marucco J.F. Workshop on High-Temperature Superconductivity. Miami. (1995). P. 7.
- [5] Ting S.T., Pernambuco-Wise P., Crow J.E., Manousakis E. Phys. Rev. **B46**, 11772 (1992).
- [6] Ovchinnikov S.G., Sandalov I.S. Physica **C161**, 607 (1989).
- [7] Овчинников С.Г. ФТТ **36**, 1307 (1994).
- [8] Keimer B., Belk N., Birgeneau R.I., Cassanho A., Chen C.Y., Greven M., Kastner M.A., Aharony A., Endoh Y., Erwin R.W., Shirane G. Phys. Rev. **B46**, 14034 (1992).
- [9] Овчинников С.Г. ЖЭТФ **102**, 127 (1992).
- [10] Emery V.I. Phys. Rev. Lett. **58**, 2794 (1987).
- [11] Varma C.M., Schmitt-Rink S., Abrahams E. Solid State Commun. **62**, 681 (1987).
- [12] Gaididei Yu.B., Loktev V.M. Phys. Stat. Sol. (b) **147**, 307 (1988).
- [13] Зайцев Р.О., Михайлова Ю.В. СФХТ **793** (1990).
- [14] Zaanen I., Sawatzky G.A., Allen I.W. Phys. Rev. Lett. **55**, 418 (1985).
- [15] Horsch P. Helv. Phys. Acta. **63**, 345 (1990).
- [16] Ohta Y., Tohyama T., Mackawa S. Phys. Rev. Lett. **66**, 1228 (1991).
- [17] Елесин В.Ф., Кашурников В.В., Опенев Л.А., Подливаев А.И. ЖЭТФ **99**, 237 (1991).
- [18] Stechel E.B., Jennison D.R. Phys. Rev. **B38**, 4632 (1988).
- [19] Mcmahon A.K., Martin R.M., Satrathy S. Phys. Rev. **B38**, 6650 (1988).
- [20] Hybertsen M.S., Schluter M., Christensen N.E. Phys. Rev. **B39**, 9028 (1989).
- [21] Lovtsov S.V., Yushankhai V.Yu. Physica **C179**, 159 (1991).
- [22] Zhang F.C., Rice T.M. Phys. Rev. **B37**, 3759 (1988).
- [23] Chen H., Galloway J. Phys. Rev. **B44**, 2289 (1991).
- [24] Овчинников С.Г. ЖЭТФ **103**, 1404 (1993).
- [25] Шкловский Б.И., Эфрос А.Л. УФН **117**, 401 (1975).
- [26] Fujimori A., Namatame H. Physica **C181-185**, 51 (1991).
- [27] Ido T., Magoshi K., Eisaki H., Uchida S. Phys. Rev. **B44**, 12094 (1991).
- [28] Смоленский Г.А., Юдин В.М., Шер Е.С. ФТТ **4**, 3350 (1962).