

дуцированы флуктуациями состава или различными дефектами, еще предстоит выяснить.

Авторы выражают благодарность А. А. Каплянскому, В. Ю. Мирвицкому и А. Г. Панфилову за обсуждение результатов работы и ценные замечания.

### С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Cardona M., Thomsen C. et al. // Sol. St. Comm. 1988. V. 66. N 12. P. 1225—1230.
- [2] Farrow L. A., Greene L. H. et al. // Phys. Rev. B. 1988. V. 38. N 1. P. 752—753.
- [3] Durčok S., Nevřiva M., Matějková L., Hejtmánek J., Vašek P., Šimečková M., Pollert E., Triska A. // Czech. J. Phys. B. 1989. in press.
- [4] Баженов А. В., Гаспаров Л. В., Кулаковский В. Д., Мисочко О. В., Осипьян Ю. А., Тимофеев В. Б. // Письма в ЖЭТФ. 1988. Т. 47. № 3. С. 162—165.
- [5] Liu R., Thomsen C. et al. // Phys. Rev. B. 1988. V. 37. N 13. P. 7971—7974.
- [6] Лимонов М. Ф., Марков Ю. Ф., Поллерт Э., Триска А. // Письма в ЖТФ. 1988. Т. 14. № 13. С. 1235—1238.
- [7] Лифшиц И. М. // ЖЭТФ. 1952. Т. 22, № 2. С. 471—478.

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

Поступило в Редакцию  
20 февраля 1989 г.

УДК 537.312.62

Физика твердого тела, том 31, в. 7, 1989  
Solid State Physics, vol. 31, № 7, 1989

## О ЗАВИСИМОСТИ $T_c(x)$ ДЛЯ $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$

М. В. Красинькова, Б. Я. Мойжес

1. Недавно [1, 2] было экспериментально установлено, что максимум  $T_c(x)$ , наблюдаемый у  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4-\delta}$  при  $x=0.15\div 0.20$ , нельзя объяснить увеличением концентрации вакансий кислорода  $\delta$  при легировании, как считалось раньше. У кристаллов, синтезированных под высоким давлением кислорода и имеющих  $\delta=0$ ,  $T_c$ , максимальная при  $x=0.2$ , быстро уменьшается при дальнейшем увеличении  $x$  и достигает нуля при  $x=0.32$  [1, 2]. В то же время у другого хорошо изученного купратного сверхпроводника (СП)  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$   $T_c$  монотонно растет при увеличении степени окисления меди [3] и достигает максимума при  $\delta=0$ , т. е. когда формально среднее состояние окисления меди ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $^{3+}$ ) такое, при котором у  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$   $T_c$  снижается до нуля. Парадоксально, что концентрация носителей тока и электропроводность у  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  продолжают увеличиваться с ростом  $x$  и после того, как  $T_c$  достигает нуля. Настоящая заметка посвящена обсуждению этого вопроса.

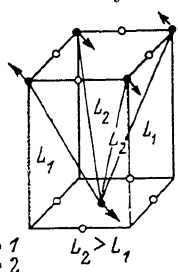
2. Можно считать экспериментально доказанным, что за СП купратов ответственны слои  $\text{CuO}_2$ , в которых спины ионов  $\text{Cu}^{2+}$  связаны сильным антиферромагнитным (АФ) взаимодействием ( $J_{ij}\simeq 1000$  см<sup>-1</sup>) [4]. В направлении, перпендикулярном слоям, имеется более слабое АФ-взаимодействие, которое приводит к трехмерному (3D) антиферромагнетизму с  $T_N\simeq 500$  К [5] у  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  и  $T_N\simeq 240$  К у  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  [4]. При введении в слои  $\text{CuO}_2$  носителей тока (дырок  $\text{Cu}^{3+}$ ) 3D АФ-порядок у  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  и  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  исчезает, но остаются сильные двумерные АФ-флуктуации в слоях  $\text{CuO}_2$  [6].

Отметим важное различие между структурами  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  и  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ . В структуре 1—2—3 парамагнитные ионы  $\text{Cu}^{3+}$ , находящиеся в разных слоях  $\text{CuO}_2$ , через ионы кислорода из слоев  $\text{BaO}$  образуют цепочки, параллельные оси  $C$ , по которым может распространяться зависящая от спина деформация электронного облака, что и приводит к 3D антиферро-

магнетизму [7]. В структуре  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  (решетка  $\text{K}_2\text{NiF}_4$ ) соседние слои  $\text{CuO}_2$  сдвинуты относительно друг друга на  $1/2$  постоянной решетки по осям  $x$  и  $y$  и поэтому магнитное взаимодействие между соседними слоями  $\text{CuO}_2$  по симметрии равно нулю. Трехмерное антиферромагнитное упорядочение в  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  получается вследствие орторомбического искажения решетки  $\text{K}_2\text{NiF}_4$ , в результате чего ион  $\text{Cu}^{2+}$  в одном слое по отношению к четырем ближайшим ионам  $\text{Cu}^{2+}$  в соседнем слое оказывается в неэквивалентном положении: в АФ-фазе два иона с противоположно направленными спинами оказываются на более близком расстоянии  $L_1$ , а два других иона — более удаленными (на расстоянии  $L_2$ ; см. рисунок).

При легировании  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  уменьшается не только  $T_N$ , но и температура структурного фазового перехода (ФП)  $T_s$  [8]. Причиной уменьшения  $T_s$ , по-видимому, является смещение ионов кислорода около гетероэлектронного иона в новые устойчивые, но несимметричные положения равновесия, из которых ионам труднее выходить при коллективном ФП смещения.<sup>1</sup>  $T_s$  уменьшается до нуля при  $x=0.2$ , т. е. приблизительно при таком  $x$ , при котором  $T_c$  достигает максимума. Случайно ли это? Авторы полагают, что нет.

3. В работах [9-13] высказывалось предположение, что в купратных сверхпроводниках именно большое АФ-взаимодействие является причиной образования



Схематическое представление двух ближайших слоев  $\text{CuO}_2$  в структуре  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ .

1 — ион меди, 2 — ион кислорода.

пар — бидырок, так как в отличие от монодырок при движении по решетке бидырки АФ-порядок не нарушается. Недавно [14] эта точка зрения получила некоторое экспериментальное подтверждение, когда на монокристалле  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8.55}$  нейтронографически было обнаружено сосуществование антиферромагнетизма ( $T_N=230$  К) и сверхпроводимости ( $T_c=55$  К).

Вследствие большой величины  $J_{ij}$  двумерный АФ-порядок (хотя бы ближний) должен устанавливаться в слоях  $\text{CuO}_2$  при низких температурах. Однако для образования трехмерной сверхпроводимости очень важным является выравнивание спина вдоль оси  $C$  между соседними слоями  $\text{CuO}_2$ , чтобы электроны (а пары особенно) при движении в направлении  $C$  не попадали в неблагоприятное магнитное окружение.<sup>2</sup> Когда  $T_s(x) > 0$ , магнитный порядок между соседними слоями  $\text{CuO}_2$  у  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  является энергетически выгодным. Когда  $T_s(x)=0$ , магнитный порядок между соседними слоями  $\text{CuO}_2$  у  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  может поддерживаться за счет деформации (статической или динамической) и связан с некоторой перекачкой энергии в решетку от электронной (магнитной) подсистемы. Поэтому у  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ , пока  $T_s(x) > 0$ ,  $T_c(x)$  растет при увеличении  $x$ , как у  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ , где АФ-взаимодействие между слоями  $\text{CuO}_2$  не связано с деформацией (магнитоstriction). После того как  $T_s(x)$  достигает нуля, выравнивание спинов между соседними слоями  $\text{CuO}_2$  в  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  требует затраты энергии и тем большей, чем больше  $x$ . Поэтому и  $T_c(x)$  может уменьшаться, несмотря на рост концентрации дырок и увеличение нормальной электропроводности вдоль слоев.

4. Из вышеизложенного следует, что решетка в  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  может

<sup>1</sup> Отметим, что при легировании  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  Sr, Ba и Ca  $T_s(x)$  меняется почти одинаково [8].

<sup>2</sup> В этой связи отметим, что у  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  при низких температурах ( $T \ll T_s$ ,  $T \ll T_c$ ) вследствие поворота октаэдров  $\text{CuO}_6$  спины ионов  $\text{Cu}^{2+}$  поворачиваются относительно плоскостей  $\text{CuO}_2$  на угол  $\sim 0.7$  град в разные стороны от плоскости  $\text{CuO}_2$ . Приложив сильное магнитное поле, можно сделать спины параллельными. При этом сопротивление вдоль оси  $C$  уменьшается почти в 2 раза (отрицательное магнитосопротивление) [15].

играть более активную роль, чем в  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ . Возможно, поэтому и изотопический эффект в  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  значительно больше, чем в  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  [16]. При структурном ФП фононная энтропия меньше в низкотемпературной фазе. Фононная энтропия увеличивается при увеличении массы атомов. Поэтому увеличение массы, особенно атомов кислорода, которые при структурном ФП имеют самые большие смещения, должно уменьшать  $T_s$ , а значит, и  $T_c$ .

Сложнее обстоит дело с влиянием давления [17]. С одной стороны, давление снижает  $T_s$ . С другой стороны, сжатие увеличивает энергию сверхобмена и делокализацию электронов. Эти факторы должны действовать на  $T_c$  в противоположные стороны.

В последнее время широко исследуется новый класс высокотемпературных купратных СП, состоящих из блока слоев  $\text{CuO}_2\text{—Ca}^{2+}\text{—CuO}_2\text{—}\dots\text{—CuO}_2$ , разделенных между собой слоями  $\text{Ba}(\text{Sr})\text{O}$  и  $\text{Tl}(\text{Bi})\text{O}$  [18]. У этих материалов также имеются ФП смещения в слоях  $\text{TlO}$  [19]. Но  $T_c$  у них не зависит (или во всяком случае слабо зависит) от того, находятся ли ионы меди в соседних блоках друг над другом или смещены на  $1/2$  периода решетки. Возможно, это объясняется тем, что в слоях  $\text{TlO}$  имеются локализованные пары  $(\text{Tl}^{1+}\text{—Tl}^{3+})$ . Возможно, слои  $\text{TlO}$  могут связывать между собой сверхпроводящие слои (блоки слоев)  $\text{CuO}_2$  даже в том случае, когда спины в этих слоях непараллельны, так как при реакции  $\text{Tl}^{1+} \rightarrow \text{Tl}^{3+} + 2e$  получается пара электронов с противоположными спинами любой ориентации.

#### Список литературы

- [1] Torrance J. B., Tokura Y., Nazzari A. I., Bezinge A., Huang T. C., Parkin S. S. P. // *Phys. Rev. Lett.* 1988. V. 61. N 9. P. 1127—1130.
- [2] Ohishi K., Kikuchi M., Syono Y., Kobayashi N. et al. // *Jpn. J. Appl. Phys.* 1988. V. 27. N 8. P. L1449—L1452.
- [3] Cava R. J., Batlogg B., Chen C. H. et al. // *Phys. Rev. B.* 1987. V. 36. N 10. P. 5719—5722.
- [4] Vaknin D., Sinha S. K., Moncton D. E., Johnston D. R. et al. // *Phys. Rev. Lett.* 1987. V. 58. N 26. P. 2802—2805.
- [5] Tranguada J. M., Cox D. E., Kunnmann W., Moudren A. H. et al. // *Phys. Rev. Lett.* 1988. V. 60. N 2. P. 156—159; Li W.-H., Lynn J. W., Mook H. A., Sales B. C., Fisk Z. // *Phys. Rev. B.* 1988. V. 37. N 16. P. 9844—9847.
- [6] Birgeneau R. J., Gabbe D. R., Jensen H. P., Kastner M. A. et al. // *Phys. Rev. B.* 1988. V. 38. N 10. P. 6614—6623.
- [7] Anderson P. W. // *Sol. St. Phys.* 1963. V. 14. N 1. P. 99—214.
- [8] Moret R., Pouget J. P., Noguera C., Collin G. // *Physica C.* 1988. V. 153—155. Pt 1. P. 968—969.
- [9] Мойжес Б. Я. // ФТТ. 1984. Т. 26. № 2. С. 578—580.
- [10] Izuyama T. // *J. Phys. Soc. Jap.* 1987. V. 56. N 12. P. 4247—4250; 1988. V. 57. N 1. P. 34—37.
- [11] Мойжес Б. Я., Супрун С. Г. // ФТТ. 1988. Т. 30. № 3. С. 901—903.
- [12] Emery V. J. // *Phys. Rev. Lett.* 1987. V. 58. N 26. P. 2794—2797.
- [13] Anderson P. W. // *Science.* 1987. V. 235. P. 1196—1201.
- [14] Petitgrand D., Collin G., Schweiss P., Hadjoudj S., Senoussi S. // *J. Phys. France,* 1988. V. 49. N 11. P. 1815—1820.
- [15] Thio Tineke, Thurston T. R., Preyer N. W., Picone et al. // *Phys. Rev. B.* 1988. V. 38. N 1. P. 905—908.
- [16] Falten T. A., Ham W. K., Keller S. W., Leary K. J. et al. // *Phys. Rev. Lett.* 1987. V. 59. N 8. P. 915—919.
- [17] Kim H. J., Moret R. // *Physica C.* 1988. V. 156. N 3. P. 363—368.
- [18] Sheng Z. Z., Hermann A. M. // *Nature.* 1988. V. 332. N 6160. P. 138—139; Maeda H., Tanaka Y., Fukutomi M. // *Jpn. J. Appl. Phys.* 1988. V. 27. N 2. P. L209—L210.
- [19] Torardi C. C., Subramanian M. A., Calabrese J. C., Gopalakrishnan J. et al. // *Science.* 1988. V. 240. P. 631—633.