

Межслоевой переход заряда в купратах ртути при изменении давления и состава

© С.Ш. Шильштейн

Российский научный центр "Курчатовский институт",
123182 Москва, Россия

(Поступила в Редакцию 10 февраля 1998 г.

В окончательной редакции 14 мая 1998 г.)

На основе анализа данных об изменении позиционных параметров определена величина межслоевой передачи заряда в купратах ртути при воздействии давления и введении в $\text{HgBa}_2\text{CuO}_4$ сверхстехиометрических анионов кислорода и фтора. Показано, что передача заряда определяется балансом зарядов катионов переменной валентности: ртути в резервуаре заряда и меди в проводящих слоях.

Кристаллическая структура купратов ртути — сверхпроводников с самыми высокими температурами перехода в сверхпроводящее состояние — интенсивно исследовалась в последние годы в первую очередь для простейшего соединения $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ [1–6], и с помощью нейтронной дифракции была получена детальная информация о позиционных параметрах всех атомов и об их зависимости от стехиометрии и внешнего давления, а также о расположении сверхстехиометрического кислорода. Были определены корреляции между количеством этого кислорода и критической температурой, однако в отличие от иттрий-бариевых купратов на основе структурных данных не удалось однозначно установить, каким образом и за счет чего происходит межслоевой переход заряда. Цель данной работы — определение слоевых и ионных зарядов в купратах ртути, величины межслоевой передачи заряда под давлением и при введении сверхстехиометрических анионов на основе анализа прецизионных нейтрон-дифракционных данных [2,5–7] с использованием модели кулоновского расщепления слоев [8].

В решетках купратов ртути $\text{HgBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+2+\delta}$ между слоями (HgO_δ) и (CuO_2) расположен слой (BaO), расщепленный на отдельные слои Ba^{+2} и O^{-2} (рис. 1) вследствие кулоновского взаимодействия с положительно заряженным слоем (HgO_δ) и отрицательно заряженным слоем (CuO_2).

Величина расщепления слоев (BaO) связана с разностью зарядов соседних слоев $Q = Q_r - Q_c$ эмпирическим соотношением [9]

$$\Delta = -0.045 + 0.2475Q, \quad (1)$$

где расщепление Δ выражено в ангстремах, а заряды — в единицах заряда электрона. В соответствии с (1) изменение расщепления слоев (BaO) свидетельствует об изменении зарядов соседних слоев. Таким образом, появляется возможность на основе позиционных параметров, определенных в ходе дифракционного исследования, получить прямую информацию о переходе заряда из резервуара (HgO_δ) в проводящие слои (CuO_2). В результате удается проследить за изменением слоевых зарядов и зарядов отдельных ионов, как это было проделано для

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ при изменении кислородной стехиометрии ($0 < y < 1$) в [9].

Дифракционные данные о позиционных параметрах в различных купратах ртути при высоких давлениях указывают на то, что расщепление слоев (BaO) во всех этих соединениях изменяется с давлением сходным образом [6] (рис. 2). Расщепление при $P = 5$ GPa уменьшается более чем на 10%, в то время как уменьшение размеров ячейки составляет всего 1–1.5%.

Следовательно, имеет место неоднородная деформация кристалла, и наличие "слабого элемента" — расстояния между слоями ионов Ba^{+2} и O^{-2} — связано с изменением каких-то взаимодействий в кристалле, а не просто с уменьшением объема. Кулоновская модель объясняет это ослаблением взаимодействия с соседними слоями, причиной которого является уменьшение разности зарядов ртутного и медного слоев. Поскольку ртутный слой заряжен положительно, а медный — отрицательно, уменьшение Q однозначно указывает на то, что при высоких давлениях, или при уменьшении объема, из резервуара (ртутного слоя) в проводящие медные слои переходит положительный заряд.

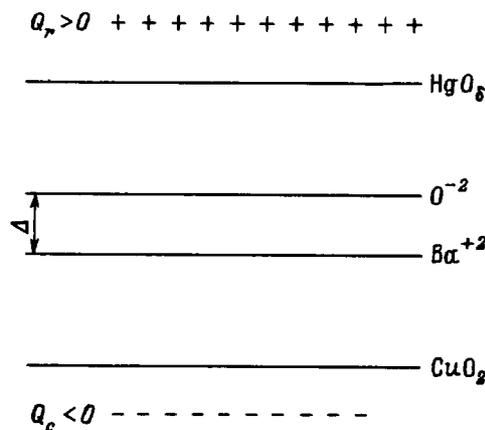


Рис. 1. Расположение слоев в решетках купратов ртути (фрагмент структуры). Q_r — заряд ртутного слоя, Q_c — заряд медного слоя (оба в расчете на площадь, равную базисной грани элементарной ячейки).

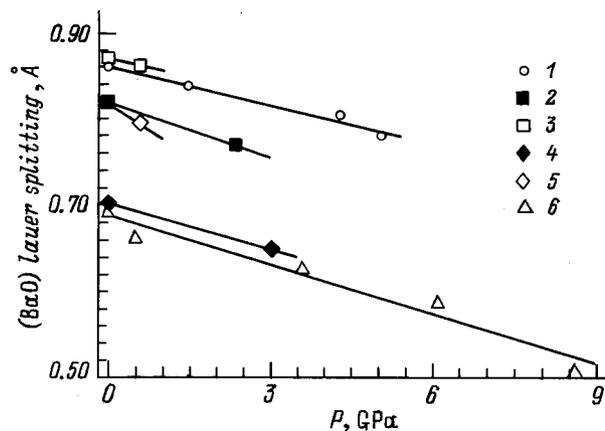


Рис. 2. Изменение расщепления слоев (BaO) в $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ (1–3), $\text{HgBa}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{6+\delta}$ (4, 5), $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$ (6) в зависимости от давления (по данным [6]).

Количественное изменение расщепления слоев (BaO) в купратах ртути составляет $d\Delta/dP \cong 0.02 \text{ \AA/GPa}$. В соответствии с (1) для всех купратов ртути при приложении давления величина межслоевой передачи заряда составляет $-dQ/dP \cong 0.08/\text{GPa}$. Величина переданного из ртутных в медные слои заряда при $P = 10 \text{ GPa}$ достигает 0.8. Это означает, что заряд ионов ртути изменяется от величины, близкой к +2 при нулевом давлении, до величины, близкой к +1.2. Таким образом, большая часть ионов ртути в слое-резервуаре переходит при воздействии такого давления из состояния +2 в состояние +1. Аналогичный процесс передачи положительного заряда из резервуара, слоев (CuO_y), в проводящие слои (CuO_2) при приложении внешнего давления имеет место и в иттрий-бариевых купратах [10], хотя величина переданного заряда и изменения ионных зарядов в иттрий-бариевых купратах меньше. Однако качественные изменения одинаковы: в ртутных купратах уменьшение заряда ионов ртути приводит к росту заряда ионов меди, а в иттрий-бариевых купратах уменьшение заряда ионов "цепочечной" меди приводит к росту зарядов "плоскостной" меди.

В результате нейтрон-дифракционного исследования $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ — простейшего представителя семейства купратов ртути — определены позиционные параметры всех атомов при составах $0.06 < \delta < 0.19$ [2]. На этой основе построена зависимость расщепления слоев (BaO) от состава, показанная на рис. 3, а. Нетрудно видеть, что имеет место уменьшение расщепления при увеличении количества кислорода в ртутном слое. Это указывает на передачу положительного заряда в медные слои из ртутного слоя при введении в него сверхстехиометрического кислорода. В соответствии с общепринятыми представителями передача положительного заряда приводит к повышению концентрации дырок в проводящем слое, и это может быть связано с изменением критической тем-

пературы сверхпроводимости у сверхстехиометрических купратов ртути.

Введение сверхстехиометрического кислорода приводит к уменьшению периодов решетки, т.е. к уменьшению объема. Однако линейное сжатие при кислородном легировании составляет 0.1–0.2%, т.е. оно еще меньше, чем под действием давления, а уменьшение расщепления слоев (BaO) превышает 10%. Следовательно, влияние легирования не сводится к объемному эффекту, а обусловлено изменением ионных зарядов.

Для количественного определения величины слоевых зарядов Q_r и Q_c следует учесть наряду с условием (1) условие электронейтральности кристалла. Считая заряды ионов бария равными +2, а ионов кислорода —

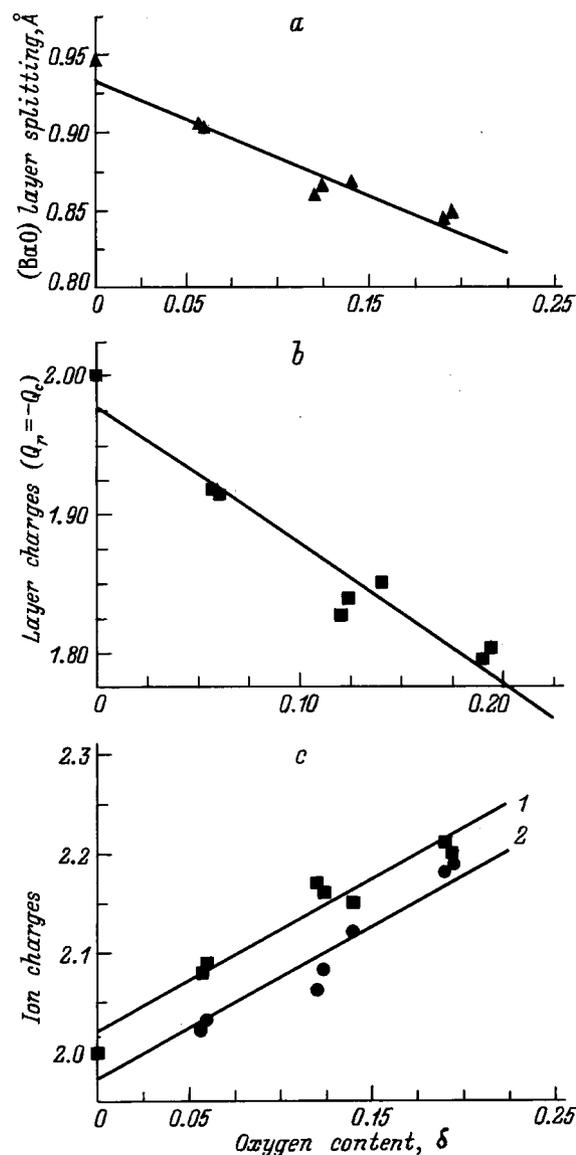


Рис. 3. Изменение расщепления слоев (BaO) (а), зарядов ртутного слоя Q_r и медного слоя Q_c (b), зарядов ионов меди (1) и ионов ртути (2) (c) в $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ в зависимости от количества сверхстехиометрического кислорода.

равными -2 , получаем условие электронейтральности в виде

$$Q_r + Q_c = 0. \quad (2)$$

Решая совместно уравнения (1) и (2), получаем изменение слоевых зарядов как функцию состава (рис. 3, *b*). При составе $\delta = 0.2$ величина переданного заряда составляет 0.2 в расчете на один слой (CuO_2). Следовательно, она близка к величине передачи заряда под давлением около нескольких гигапаскалей, и это коррелирует с тем, что приложение такого давления и введение дополнительного кислорода приводят к повышению критической температуры $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+\delta}$.

По величине слоевых зарядов (при условии $q(0) = -2$) нетрудно определить заряды ионов меди и ртути в $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+\delta}$. Оказывается, что заряды обоих ионов несколько больше $+2$ (рис. 3, *c*) и не слишком сильно различаются между собой. Таким образом, при введении в купрат ртути дополнительных ионов кислорода их отрицательный заряд примерно в равной степени компенсируется увеличением зарядов ионов ртути и меди. Другими словами, только половина положительного заряда, возникающего при ионизации сверхстехиометрических атомов кислорода, переходит в проводящий слой (CuO_2), а другая половина остается в слое-резервуаре заряда. В результате небольшая доля (около 10%) ионов обоих типов — меди в проводящем слое и ртути в резервуаре — находится в состоянии $+3$, а остальные — в состоянии $+2$. Представления о наличии в ВТСП ионов меди с зарядом $+3$ являются общепринятыми. Для ионов ртути этот заряд, по-видимому, является менее характерным, однако прямые указания на их существование в $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ были получены на основе экспериментальных данных о его рентгеновских фотоэлектронных спектрах [11].

В ходе нейтрон-дифракционного исследования $\text{HgBa}_2\text{CuO}_4\text{F}_\delta$ [7] были определены позиционные параметры при составах $0.24 < \delta < 0.32$. С учетом результатов [2] по этим данным построена зависимость расщепления (BaO) от количества фтора в ртутном слое (рис. 4, *a*). Изменение расщепления происходит и при введении фтора, причем его уменьшение достигает одинаковой величины (около 10%) при количестве избыточных анионов около 0.2 на формульную единицу как в случае фтора, так и в случае кислорода. Следовательно, в обоих случаях введение сверхстехиометрических анионов приводит к передаче в медные слои положительного заряда. С помощью процедуры, описанной выше, были построены зависимости зарядов слоев и катионов обоих типов от состава (рис. 4, *b, c*). Оказалось, что в купрате с избыточным фтором заряд ионов ртути остается равным $+2$, в то время как заряд ионов меди возрастает с количеством фтора. Это означает, что в данном случае отрицательный заряд ионов фтора компенсируется только увеличением зарядов меди.

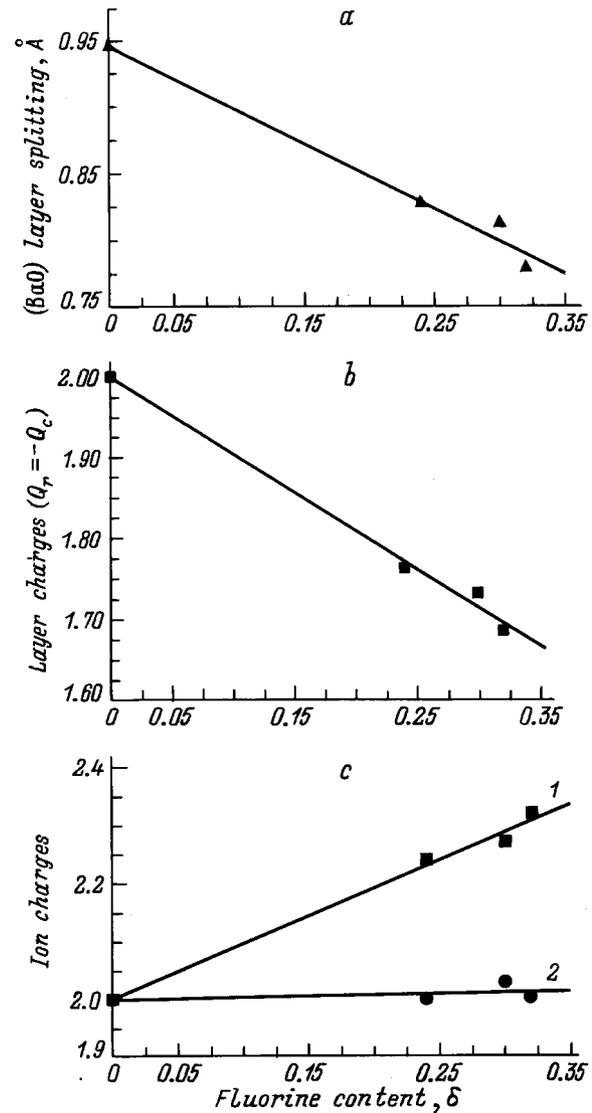


Рис. 4. Изменение расщепления слоев (BaO) (*a*), зарядов ртутного слоя Q_r и медного слоя Q_c (*b*), зарядов ионов меди (1) и ионов ртути (2) (*c*) в $\text{HgBa}_2\text{CuO}_4\text{F}_\delta$ в зависимости от количества сверхстехиометрического фтора.

Полученные результаты позволяют описать баланс ионных зарядов в ртутных купратах при изменении давления и состава следующим образом. Воздействие внешнего давления приводит к передаче положительного заряда из ртутных слоев, резервуаров заряда, в проводящие медные слои. Эта передача целиком осуществляется за счет обмена зарядом между ионами ртути и меди: заряд ионов меди растет, а заряд ионов ртути уменьшается. При введении сверхстехиометрических анионов в $\text{HgBa}_2\text{CuO}_4$ возникающий в результате ионизации атомов кислорода или фтора положительный заряд перераспределяется между ртутными и медными слоями по-разному. В то время как при введении фтора весь заряд переходит в медные слои, при введении кислорода примерно половина заряда остается в ртут-

ных слоях на ионах ртути. Это различие приводит к независимости концентрации дырок в медных слоях от заряда сверхстехиометрических ионов, отмеченной в [7]. Другое различие купратов с избыточным кислородом и фтором заключается в том, что введение кислорода в ртутные слои в отличие от введения фтора приводит к появлению в них ионов Hg^{+3} . По-видимому, для перехода $\text{Hg}^{+2} - \text{Hg}^{+3}$ наличие в их ближайшем окружении отрицательных ионов большего заряда оказывается благоприятным фактором.

Условием, обеспечивающим возможность межслоевой передачи заряда при уменьшении объема или легировании, является наличие атомов переменной валентности как в резервуаре, так и в проводящих слоях. В то время как переменная валентность меди и ее роль в создании носителей тока в слоях (CuO_2) обсуждаются большинством авторов, роль переменной валентности катионного резервуара менее изучена. Так, в [2,7] трудности интерпретации структурных изменений при легировании ртутных купратов обусловлены тем, что возможность изменения зарядов ионов ртути априорно отвергалась.

Представляет интерес сравнение межслоевого перехода заряда в купратах ртути и в более подробно исследованном купрате $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ при изменении анионной стехиометрии. В обоих случаях межслоевой переход определяется балансом зарядов катионов. При введении в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ дополнительного иона кислорода возникающий при этом положительный заряд $+2$ распределяется следующим образом: в два слоя (CuO_2) передается суммарный заряд $+0.5$, а остальной заряд идет на увеличение заряда ионов "цепочечной" меди [9]. Другими словами, в проводящие слои переходит около четверти заряда, принесенного избыточными анионами. При введении в $\text{HgBa}_2\text{CuO}_4$ дополнительного кислорода заряд, равный $+0.4$ при $\delta = 0.2$, делится на две примерно равные части, одна из которых идет на увеличение заряда ионов меди в слоях (CuO_2), а другая — на увеличение зарядов ионов ртути в слоях, куда поступает избыточный кислород. При введении в $\text{HgBa}_2\text{CuO}_4$ дополнительного фтора заряд, равный $+0.3$ при $\delta = 0.3$, идет на увеличение заряда ионов меди, а заряд ионов ртути в слоях, куда поступает фтор, остается неизменным.

Приведенные данные о межслоевом переходе заряда получены из анализа длин связей и расщепления ионных слоев. Они являются свидетельством важности прецизионного определения структурных параметров.

Существование в сверхстехиометрических ртутных купратах ионов меди и ртути с разным зарядом может привести к разнообразным эффектам: перестройке кристаллических полей, особенностям фактора Дебая–Валлера, изменению теплоемкости, оптических и других физических свойств, подобно тому, как это имеет место в ионных кристаллах с заряженными дефектами.

Таким образом, процессы межслоевой передачи заряда в высокотемпературных сверхпроводниках определяются балансом зарядов катионов переменной валентности.

При высоких давлениях положительный заряд передается от катионов резервуара катионам проводящих слоев. При введении в резервуар дополнительных анионов конкретные различия состоят в том, какая доля избыточного положительного заряда передается из резервуара в проводящие слои. В иттрий-бариевых купратах эта доля не превышает четверти, а в ртутных купратах она может составлять от половины до единицы в зависимости от типа избыточных анионов.

Автор благодарен А.М. Балагурову и В.А. Соменкову за полезные дискуссии.

Работа поддерживается Российским фондом фундаментальных исследований в рамках проектов № 96038 и 96-15-96473.

Список литературы

- [1] Q. Huang, J.W. Lynn, Q. Xiong, C.W. Chu. *Phys. Rev.* **B52**, 462 (1995).
- [2] А.М. Балагуров, V.V. Sikolenko, V.G. Simkin, V.V. Alyoshin, E.V. Antipov, A.A. Gippius, D.A. Mikhailova, S.N. Putilin, F. Boure. *Physica C*, in press.
- [3] J.L. Wagner, P.G. Radaelli, D.G. Hinks, J.D. Jorgensen, J.F. Mitchell, B. Dabrowski, G.S. Knapp, M.A. Beno. *Physica C* **210**, 447 (1993).
- [4] V.L. Aksenov, A.M. Balagurov, B.N. Savenko, V.P. Glazkov, I.N. Goncharenko, V.A. Somenkov, E.A. Antipov, S.N. Putilin, J.-J. Capponi. *High Pres. Res.* **14**, 127 (1995).
- [5] A.R. Armstrong, W.I. David, I. Gameson, P.P. Edwards, J.-J. Capponi, P. Bordet, M. Marezio. *Phys. Rev.* **B52**, 21, 15 551 (1995).
- [6] V.L. Aksenov, A.M. Balagurov, B.N. Savenko, D.V. Sheptyakov, V.P. Glazkov, V.A. Somenkov, S.Sh. Shilstein, E.V. Antipov, S.N. Putilin. *Physica C* **275**, 87 (1997).
- [7] А.М. Абакумов, V.L. Aksenov, V.A. Alyoshin, E.V. Antipov, A.M. Balagurov, D.A. Mikhailova, S.N. Putilin, M.G. Rozova. Preprint JINR. E14-97-234. Dubna (1997). 13 p.
- [8] С.Ш. Шильштейн, А.С. Иванов, В.Ф. Соменков. *СФХТ* **7**, 903 (1994); *Physica C* **245**, 181 (1995).
- [9] С.Ш. Шильштейн, А.С. Иванов. *ФТТ* **37**, 11, 3268 (1995).
- [10] С.Ш. Шильштейн. *ФТТ* **38**, 6, 1724 (1996).
- [11] C.S. Gopitan, S. Subramanian. *Physica C* **232**, 222 (1994).