

К теории фазового расслоения систем, металлизирующихся вследствие допирования

М. А. Иванов

*Институт металлофизики им. Г. В. Курдюмова НАН Украины,
Украина, 252152, г. Киев, пр. Вернадского, 36*

В. М. Локтев

*Институт теоретической физики им. Н. Н. Боголюбова НАН Украины,
Украина, 252143, г. Киев, ул. Метрологическая, 14,б
E-mail: vloktev@bitp.kiev.ua*

Статья поступила в редакцию 13 апреля 1999 г.

Предложен механизм формирования неоднородного, состоящего из доменов металлической и диэлектрической фаз основного состояния слабо легированных систем. Он состоит в том, что образование зарядово-нейтральных металлических областей с возможно большей концентрацией свободных носителей (следовательно, и породивших их допантов) оказывается термодинамически выгодным.

Запропоновано механізм формування неоднорідного, що складається з доменів металічної та діелектричної фаз основного стану слабо легованих систем. Він полягає в тому, що утворення зарядово-нейтральних металічних областей з якомога більшою концентрацією вільних носіїв (отже і спричиняючих їх допантів) виявляється термодинамічно вигідним.

PACS: 74.20.Mn, 74.62.Bf, 74.90.+n

1. В последние годы оживленно дискутируется (см., например, [1]) вопрос об основном состоянии купратных плоскостей слабо допированных высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП). Дело в том, что материнские оксиды являются, как хорошо известно [2–4], АФМ диэлектриками, проводимость которых вызывается либо их иновалентным допированием, либо изменением в них содержания кислорода. В обоих случаях металлизация осуществляется путем моттовского перехода, в результате которого в системе появляются свободные носители и формируется уровень Ферми [5,6].

Природа допирующих ионов (не говоря уже о способе их внедрения) тем не менее сказывается на их распределении в получаемых образцах. Если ионы Sr^{2+} в $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ остаются практически неподвижными начиная уже с относительно высоких температур $T \lesssim 1400$ К, то в $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ (либо $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$) подсистема ионов O^{2-} может сравнительно легко диффундировать в решетке вплоть до $T \approx 200$ К [7]. В итоге

при втором варианте допирования система, стремящаяся к равновесию, становится неоднородной и двухфазной: металлическая фаза представляет собой области (домены), обогащенные кислородом, а диэлектрическая — обедненные им. В доменах первого типа дальше АФМ упорядочение отсутствует [2,8], в то время как в доменах второго типа сохраняются все характерные признаки АФМ диэлектрика.

Например, изучение ВТСП $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ методом дифракции нейтронов показало [7], что образцы с содержанием избыточного кислорода в диапазоне $0,01 \lesssim \delta \lesssim 0,055$ расслаиваются на металлические области, в которых $\delta \approx 0,055$, критическая температура $T_c \approx 32$ К и, следовательно, температура Нееля $T_N = 0$, а также диэлектрические области, где $\delta \lesssim 0,01$ и $T_N = 250$ К. Размеры областей этих фаз, разделенных границами (доменными стенками), оказываются достаточно большими ($\sim 10^3$ Å во всех направлениях).

В случае слабой диффузии допантов, как это происходит в $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ [9] либо мангани-

тах [10], соответствующие соединения также имеют тенденцию к формированию доменов, хотя и гораздо меньших размеров, а приводящее к ним допирование получило название топологического [11]. В частности, в слабо допированной системе $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ наблюдается полосовая структура плоскостей CuO_2 , состоящая из протяженных металлических и диэлектрических доменов, поперечный размер которых не превышает нескольких постоянных решетки. Описание причин и механизмов появления подобных самоорганизующихся структур является сейчас одним из важнейших направлений в теории ВТСП.

2. Имеются несколько моделей, претендующих на объяснение возникновения таких доменов в купратах. Одна из них [12], восходящая, в известном смысле, к Нагаока [13] (см. также [14]), сводит появление проводящих областей к существенному уменьшению кинетической энергии носителя (в ВТСП это дырки), если он движется в парамагнитной (а также в ферромагнитной (ФМ)) среде, в сравнении с АФМ средой, в которой каждый его перескок с иона на ион с необходимостью сопровождается разрушением исходного спинового упорядочения. Однако свободная кислородная дырка в ВТСП является фрустрированной, находится в нулевом обменном поле локализованных спинов ионов Cu^{2+} и тем самым при своем движении, вообще говоря, не испытывает указанных ограничений [2,15].

Иная версия расслоения, или модель зарядовых флуктуаций Эмери и Кивелсона [11,16] (см. также [17]), связывает формирование металлических полос с конкуренцией дальнего- и короткодействующих взаимодействий между допантами. Основой рассмотрения служит модель эффективных спинов (близкая к изинговской), в которой роль первых играет АФМ обмен между далекими соседями, а вторых — ФМ обмен между ближайшими спинами в квадратной решетке. Подбором параметров (в предположении, что одна проекция эффективного спина отвечает присутствию, а другая — отсутствию допанта) удается найти структуры, в которых ФМ полосы шириной в 3–5 постоянных решетки чередуются с такими же полосами, но с обратным направлением спинов, что отождествляется с последовательностью металлических и диэлектрических до-

менов в ВТСП, хотя адекватность модели последним далеко не очевидна. Если же допаны не диффундируют и составляют однородный (в среднем) фон, то предполагается, что носители, будучи относительно легкими, «выталкиваются» из АФМ областей, организуются в полосовые АФМ разупорядоченные металлические области, которые оказываются заряженными. Как указал Филлипс [11], и с чем нельзя не согласиться, подобное упорядочение должно быть энергетически невыгодным из-за большого некомпенсированного в пределах доменов кулоновского взаимодействия; его нейтрализация в рамках подхода [16] не обсуждается.

3. Представляется, однако, что разбиение на домены является неизбежным свойством допированных металлов. Действительно, если принять энергию исходного диэлектрика за начало, то внедрение допантов изменяет ее, рождая в системе как свободные носители, так и относительно малоподвижные ионы. Найдем энергию связи ϵ , приходящуюся на один носитель. Она определяется (см., например, [18]) двумя главными вкладками — хартри-фоковской энергией ϵ_{free} свободного ферми-газа и кулоновским взаимодействием ϵ_{Coul} , состоящим также из двух частей: отталкивания однородно распределенных носителей друг от друга ($\epsilon_{\text{Coul}}^{\text{hh}}$) и их притяжения к отрицательно заряженным точечным ионам допанта ($\epsilon_{\text{Coul}}^{\text{hi}}$)*.

Первый вклад положителен и определяется средней кинетической энергией носителей. Принимая во внимание $2D$ характер движения дырок в ВТСП, этот вклад можно записать в виде

$$\epsilon_{\text{free}} = \frac{1}{2} \langle \epsilon_F \rangle; \quad \epsilon_F = \frac{\hbar^2 \mathbf{k}_F^2}{2m_h}, \quad (1)$$

где ϵ_F и \mathbf{k}_F — энергия и волновой вектор Ферми; m_h — эффективная масса дырки. Предполагая, что плотность дырок в слое равна n_h и что каждая дырка занимает площадь πr_h^2 , другими словами, что $\pi r_h^2 = n_h^{-1}$, нетрудно получить соотношение $k_F = \sqrt{2} r_h^{-1}$, т.е. $\langle \epsilon_F \rangle = (\hbar^2 \pi / 2m_h) n_h$.

Оценим теперь ϵ_{Coul} , для чего, следуя [18], разобьем кристалл на ячейки Вигнера — Зейтца и в первом приближении найдем кулоновскую энергию $2D$ системы в пределах одной такой ячейки. Простое вычисление дает**

* Слагаемыми, связанными с корреляционной и обменной энергиями, для простоты будем пренебрегать.

** Мы опускаем статическую диэлектрическую проницаемость ($\approx 30\text{--}50$ в ВТСП [2]), учет которой тривиален.

$$\epsilon_{\text{Coul}} = \epsilon_{\text{Coul}}^{hh} + \epsilon_{\text{Coul}}^{hi} = -\frac{4}{3} \sqrt{\pi} e^2 n_h^{1/2}, \quad (2)$$

причем $\epsilon_{\text{Coul}}^{hh} = 2e^2/3r_h$, а $\epsilon_{\text{Coul}}^{hi} = -2e^2/r_h$. Как видно, эта энергия оказывается отрицательной. Другими словами, в системе имеется металлическая связь, когда силы кулоновского притяжения превалируют над силами отталкивания. Нетрудно также проверить, что если ячейки в целом нейтральны, то взаимодействие между ними существенно меньше, чем величина, определенная в (2).

В реальных системах, как отмечалось, присутствуют и другие вклады, которые, однако, не сказываются на оценках и качественных выводах. Из (1) и (2) следует, что при достаточно малых n_h доминирует кулоновское слагаемое. При этом минимуму полной энергии отвечает концентрация $\tilde{n}_h = (16/9\pi)a_B^{-2} \approx 10^{16} \text{ см}^{-2}$ (a_B — боровский радиус), которая намного* превосходит реальные плотности свободных дырок в слоях CuO_2 ($\lesssim 10^{14} \text{ см}^{-2}$).

Итак, при заданной концентрации допантов в образце энергетически выгодным является их перераспределение таким образом, чтобы образовались области с максимально возможной (но не больше \tilde{n}_h) концентрацией носителей и области, в которых носители отсутствуют (либо их количество мало). При этом каждый участок, площадью $\sim \pi r_h^2$, должен сохранять электронейтральность, иначе полученный выше выигрыш в энергии пропадает.

Фактором, препятствующим указанному перераспределению, очевидно, является энтропия смешения. Однако нетрудно видеть, что даже при высоких T соответствующий вклад в свободную энергию, приходящийся на один допант, составляет величину $\sim T$, которая существенно меньше, чем (2).

4. В реальных условиях допирование осуществляется или при высоких температурах (ионовалентное замещение), или при высоких давлениях (добавление кислорода). В любом случае из энергетических соображений система должна распасться на электронейтральные области двух типов — металлические, с высокой концентрацией допантов (и носителей), и диэлектрические. Хотя такая тенденция имеется, но осуществляется в условиях конечной (вообще говоря, невысокой) диффузии допантов, которая тем самым контролирует процесс распада. Поэтому характер основного структурного состояния в исследуемых сис-

темах ВТСП существенно зависит как от термодинамики, так и от кинетики их приготовления.

Максимально возможная концентрация фермионов в металлических доменах определяется также предельной растворимостью допантов в данном веществе. В частности, для $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ количество избыточного кислорода ограничивается величиной $\delta_{\text{max}} \approx 0,1$ [7].

Из установленной нестабильности однородного состояния допированного металла еще не следует вид структуры его (металла) неоднородного состояния. Она, как упоминалось, является результатом кинетики тяжелой подсистемы, а размеры доменов зависят от скорости приготовления образцов: чем эта скорость больше, тем мельче возникающие структуры. Именно такие закономерности демонстрируют ВТСП [7], в которых в зависимости от условий роста и типа допанта могут формироваться как весьма малые, так и достаточно крупные домены. Если же говорить об их форме, то прежде всего известно, что процессы распада, происходящие в сплавах (см. [19]), часто приводят к полосовым, или ламельным, структурам, представляющим чередующиеся домены разных фаз. Выгодность таких структур может обеспечиваться, например, минимальностью общей поверхностной энергии доменных границ. С другой стороны, вид доменов может «навязываться» и упорядочивающимися допантами. В частности, симметрично и энергетически предпочтительнее, чтобы их структуры в купратных слоях ВТСП имели поперечно-однородное цепочечное строение [20]. И можно думать, не исключено, что последнее служит дополнительным фактором формирования полосового (т.е. поперечно-неоднородного) упорядочения допантов, если они взаимодействуют со свободными носителями.

5. Итак, нами высказано предположение, что наблюдаемое в ВТСП доменное (в том числе полосовое) строение образцов в металлическом состоянии в существенной мере обусловлено явлениями распада в процессе приготовления образцов, при котором каждый из доменов остается зарядово-компенсированным. В рамках предложенной модели доменообразования антиферромагнетизм исходных соединений, а также подвижность дырок как более легкой подсистемы не играют принципиальной роли, причем дальние АФМ корреляции, благодаря обменным и упру-

* Заметим, что подобные концентрации, будучи недоступными даже в обычных металлах, в ВТСП обусловлены еще и невозможностью растворения в них такого количества (~ 1 на ячейку) допантов.

гим возмущениям, подавляются уже на диэлектрической стадии [8]. Теоретическое описание возникающей пространственной структуры требует, однако, привлечения дополнительных представлений о кинетике поведения допантов при заданных T с учетом того, что мелкие домены невыгодны из-за развитой поверхности раздела фаз, а рост крупномасштабных структур ограничивается подвижностью ионов, имеющей термоактивационный характер, и зависит также от упругих свойств среды. Поэтому большой интерес представляло бы экспериментальное изучение изменения формы и размеров доменов в зависимости от режимов приготовления образцов ВТСП с разной допирующей примесью (например, от скорости охлаждения).

1. А. А. Захаров, *Информационный бюллетень «Перспективные технологии»* **6**, 2 (1999).
2. В. М. Локтев, *ФНТ* **22**, 3 (1996).
3. Н. М. Плакида, *Высокотемпературные сверхпроводники*, Международная программа образования, Москва (1996).
4. Ю. А. Изюмов, *УФН* **169**, 225 (1999).
5. М. А. Иванов, В. М. Локтев, Ю. Г. Погорелов, Ю. В. Скрипник, *ФНТ* **17**, 716 (1991).
6. М. А. Иванов, В. М. Локтев, Ю. В. Скрипник, *ФНТ* **22**, 1186 (1996).
7. В. О. Wells, Y. S. Lee, M. A. Kastner, R. J. Christianson, R. J. Birgeneau, K. Yamada, Y. Endoh, and G. Shirane, *Science* **277**, 1067 (1997).
8. М. А. Иванов, В. М. Локтев, Ю. Г. Погорелов, *ЖЭТФ* **101**, 596 (1992).
9. J. M. Tranquada, B. J. Sternlieb, J. Axe, Y. Nakamura, and S. Uchida, *Nature* **375**, 561 (1995).

10. S. Mori, C.-H. Chen, and S. W. Cheong, *Nature* **392**, 473 (1998).
11. V. J. Emery and S. A. Kivelson, *Preprint cond-mat/9902179* (1999).
12. Э. Л. Нагаев, *УФН* **168**, 833 (1996).
13. Y. Nagaoka, *Phys. Rev.* **147**, 392 (1966).
14. Е. В. Кузьмин, Г. А. Петраковский, Э. А. Завадский, *Физика магнитоупорядоченных веществ*, Наука, Новосибирск (1976).
15. В. М. Локтев, *ФНТ* **19**, 375 (1993).
16. U. Low, V. J. Emery, K. Fabricius, and S. K. Kivelson, *Phys. Rev. Lett.* **72**, 1918 (1994).
17. T. Muto and H. Kontani, *Preprint cond.-mat./9904440* (1999).
18. C. Kittel, *Quantum Theory of Solids*, John Wiley and Sons, Inc., New York (1963).
19. Дж. Кристиан, *Теория превращений в металлах и сплавах*, Мир, Москва (1978), ч. 1.
20. V. M. Loktev and H. M. Tatarenko, *Phys. Status Solidi* **B166**, 191 (1991).

On the theory of phase separation of the systems which become metallic because of doping

M. A. Ivanov and V. M. Loktev

The mechanism of the formation of an inhomogeneous ground state which consists of domains of metallic and insulating phases is proposed. It is shown that the formation of the charge-neutral metallic areas with the possibly largest free carrier concentration (and consequently dopants which create them) proves to be thermodynamically advantageous.