

ДК 531.9;531.312.62

© 1995 г. А. Л. Чугреев, И. А. Мисуркин

ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ СВЕРХПРОВОДНИКОВ

Обсуждена проблема теоретического описания электронной структуры оксидов металлов первого переходного периода и предложена модель электронного строения купратных высокотемпературных сверхпроводников. Для высокотемпературных сверхпроводников разного химического состава с перовскитовыми слоями CuO_n сделана оценка средней величины уровня допирования слоя. Предложена модель электронной структуры CuO_n слоя, в основе которого лежит разделение электронов слоя на две группы: валентные электроны и локализованные d -электроны. Показано, что La_2CuO_4 является диэлектриком из-за четного числа валентных электронов в элементарной ячейке перовскитового слоя. Объяснено появление низкоэнергетической полосы в спектре отражения купратов состава $\text{L}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_4$ (где M — двухвалентный катион) при ненулевом уровне допирования. Предсказано существование критической концентрации x_c , при которой электронная структура слоя должна претерпевать значительные изменения. В эксперименте при этой концентрации наблюдается появление сверхпроводящей фазы. Отмечено, что пики в спектрах отражения купратных высокотемпературных сверхпроводников в области 1—2 эВ вполне могут быть обусловлены dd -электронными возбуждениями в ионах Cu .

ВВЕДЕНИЕ

Открытие высокотемпературной сверхпроводимости (ВТСП) в оксидах меди [1] и последующие экспериментальные исследования физических свойств высокотемпературных сверхпроводников поставили много вопросов перед теорией твердого тела. Большое число (более ста) различных теорий ВТСП, известных в настоящее время, само по себе является отражением тех трудностей, с которыми столкнулась теория. Мы считаем, что значительная часть этих трудностей связана более общей и более старой проблемой корректного описания электронной структуры оксидов переходных металлов, которая обсуждалась, например, еще в книге Харрисона [2] и связана со специфическими свойствами d -оболочки переходных металлов в этих соединениях. Ряд трудностей связан с еще более широкими проблемами корректного описания электронной структуры твердых тел, состоящих из атомов, сильно отличающихся по электроотрицательности. Эти проблемы возникают при использовании тотальных методов расчета электронной структуры, игнорирующих эту внутреннюю структуру, например, при использовании методов самосогласованного поля или Хартри — Фока для всего кристалла (методы типа локального функционала плотности, сильной связи, молекулярных орбиталей, присоединенных плоских волн и т. п.). Проблема правильного описания d -электронов в кристалле является частным случаем общей проблемы корректного описания электронной структуры твердого тела, состоящего из компонентов молекул, стопок молекул, фрагментов этих стопок, изолированных слоев со своей структурой, изолированных ионов и т. п.), электронные свойства которых сильно различаются, чем и определяются особенности электронной структуры всего кристалла.

При исследовании свойств новых химических соединений с интересными электрофизическими свойствами (органические металлы и сверхпроводники, металлоорганические ферромагнетики), созданных за последние четверть века в

виде солей полимеров с сопряженными связями или в виде стопочных молекулярных кристаллов с донорами и акцепторами электронов, структура кристалла в целом, как правило, не рассматривалась, а изучались свойства только одного элемента кристалла (стопки молекул, полимерной цепи). При таком подходе, который можно назвать приближением одной стопки или одной полимерной цепи, полностью теряется возможность правильно описать свойства, связанные со взаимодействием стопок или цепей, т. е. со взаимодействием структурных элементов кристалла. В результате либо часть свойств вещества оставалась необъясненной, либо авторы соответствующих теорий нагружали эти свойства на изолированные элементы и тем самым наделяли отдельные элементы рассматриваемого вещества фантастическими характеристиками, в ряде случаев нарушая законы квантовой механики. В противовес этому при рассмотрении свойств всех этих сложных материалов мы [3—5] исходили из того общего принципа квантовой механики, согласно которому при описании системы, состоящей из хорошо выделенных частей, следует в качестве нулевого приближения брать вариационную волновую функцию в виде произведения волновых функций этих частей, а гамильтониан представлять соответственно в виде суммы гамильтонианов этих частей и взаимодействия между ними.

Правильная постановка задачи для теоретического описания всегда включает два момента: выбор наиболее важных взаимодействий и выбор волновой функции. Например, для молекулярного кристалла правильной волновой функцией будет произведение волновых функций отдельных молекул, о чем писал еще Френкель в 1931 г. [6]. Гутман и Лайонс в своей фундаментальной книге по органическим полупроводникам [7] тоже были согласны с этой точкой зрения, но вместе с тем отметили, что из-за недостаточного развития теории научное сообщество отказалось от последовательного проведения этой точки зрения. Вместо этого при описании свойств многочисленных типов органических полупроводников в целях классификации и упорядочения огромного экспериментального материала было принято соглашение описывать экспериментальные характеристики органических полупроводников в терминах зонной модели (энергии активации, ширины запрещенных и разрешенных зон и т. п.). К сожалению, эти моменты недостаточны известны и поэтому и сегодня время от времени появляются расчеты молекулярных кристаллов в приближении самосогласованного поля, ценность которых близка к нулю. Примером здесь может служить поток работ по зонным расчетам фуллеридов.

В настоящей работе особое внимание будет уделено проблеме описания электронной структуры слоистых высокотемпературных сверхпроводников и будет предложена простая модель электронного строения одного слоя CuO_2 . Это позволит выявить полезные корреляции между некоторыми экспериментальными данными и дать простое объяснение нескольким экспериментальным характеристикам этих веществ, которые до сих пор либо не имели объяснения, либо их теоретическая интерпретация была неоднозначной.

Вопрос о механизме сверхпроводимости в рассматриваемых соединениях в данной работе не рассматривается. Однако полученные результаты позволяют сделать определенные заключения о ценности многих работ, в которых предлагаются те или иные механизмы высокотемпературной сверхпроводимости. Для большинства работ эти заключения неутешительны, так как их авторы не учли особенностей электронного строения соединений, в которых обнаружена ВТСП. Один из главных выводов нашей работы состоит в том, что d -электроны меди не принимают участия в куперовских парах при появлении сверхпроводимости в купратных высокотемпературных сверхпроводниках. Этот вывод согласуется с фактом обнаружения ВТСП в висмутатах $(\text{Ba}, \text{K})\text{BiO}_3$, где d -электроны не могут участвовать в сверхпроводимости, так как их нет. Проведенный ниже анализ позволяет пока только предположить, что явление ВТСП связано с допированием либо двумерных (CuO_n) , либо трехмерных (BiO_3) перовскитовых структур и с особенностями их зонной структуры.

В известной, но плохо понятой физическим сообществом книге Харрисона [2] показано, что в кристаллах оксидов переходных металлов (MnO, FeO, CoO, NiO) d -электроны каждого иона металла образуют локализованную группу электронов, ответственную за мультиплетную структуру спектральных термов иона металла и за магнитные свойства таких кристаллов. В этих кристаллах d -электроны не коллективизируются, т. е. не включаются в зонную структуру, и именно по этой причине указанные оксиды являются антиферромагнитными диэлектриками [2]. В TiO и VO d -электроны локализованы слабее, чем у атомов остальной части первой группы переходных металлов. Эти электроны более подвижны, и TiO и VO оказываются металлами [2].

Излагая эти идеи о строении оксидов переходных металлов, Харрисон [2] полемизирует со сторонниками тотальных расчетов этих кристаллов в приближении самосогласованного поля с включением d -электронов в систему коллективизированных электронов. (Большое число таких расчетов выполнено, например, Маттейсом (см. ссылки в [2]).)

В чем же состоит проблема с приближением самосогласованного поля в применении к оксидам переходных металлов? Дело в том, что для основного состояния приближения Хартри — Фока характерны сильные флуктуации зарядов около их средних значений, полученных в том же приближении. Это эквивалентно тому, что веса состояний с одним, двумя и т. д. электронами, перенесенными с одного центра на другой, и веса таких же состояний, но с переносом в обратную сторону, сильно переоценены. Все было бы ничего, если бы нас интересовали только заряды (средние), как часто бывает в квантовой химии. Но на самом деле наличие или отсутствие флуктуаций определяет тип состояния при одних и тех же зарядах. Очевидно, что сильные зарядовые флуктуации отвечают как раз металлическому состоянию, появления которого всем так хотелось бы избежать при описании оксидов второй половины переходного ряда. Все возможные усовершенствования зонных расчетов сводятся к попыткам исправить этот фундаментальный дефект метода Хартри — Фока. Стандартный путь лежит через модель Хаббарда и допущение состояний с неоднородным распределением спина (см. ниже).

Возможность изменения числа d -электронов в ионе металла в кристалле и переноса d -электрона в зону проводимости зависит от деталей строения кристалла, которые трудно учесть. Рассматривая эту проблему, Койе и Фаликов [8] оценили энергию возбуждения d -электрона в зонное состояние для монооксидов переходных металлов первой группы. Метод оценки этой энергии в ряде отношений весьма поучителен, и поэтому мы рассмотрим его подробнее. Койе и Фаликов [8] и вслед за ними Харрисон [2] полагают, что для начала следует забыть на время о d -состояниях и d -электронах, которые локализованы и во многом ведут себя, как атомные состояния. Тогда электронная структура одноокиси переходного металла окажется такой же, как у кристалла CaO. Валентные зоны у одноокиси переходного металла, как и у CaO, в основном образованы из $2p$ -орбиталей кислорода, а зоны проводимости в основном образованы вакантными $4s$ -орбиталями атомов металла. Зоны проводимости имеют ширину W_s , и в среднем дно зоны проводимости расположено на величину $3W_s/4$ ниже, чем энергия E_s , которая является энергией $4s$ -орбитали, отсчитанная от энергии состояния свободного иона $M(3d^n)^{2+}$ переходного металла. Например, энергии возбуждения свободного иона $Mn(3d^5)^{2+}$ из основного состояния в состояние $Mn(3d^4, 4s, ^6D)^{2+}$ и $Mn(3d^4, 4s, ^4D)^{2+}$ равны соответственно 7,8 и 8,9 эВ. Отсюда E_s находится как среднее этих значений и равно 8,35 эВ. Ширина $4s$ -зоны для MnO (по расчетам Маттейса) оценивалась, как $W_s = 6,4$ эВ. Наконец, энергия перевода d -электрона в коллективизированное состояние, расположенное на дне свободной $4s$ -зоны, оценивается величиной $E_s - 3W_s/4$. В MnO для возбуждения

d -электрона в зону проводимости требуется по этой оценке 3,55 эВ. По этим оценкам для перевода d -электрона в коллективизированное состояние для MnO , FeO , CoO , NiO требуется значительная энергия ΔE_d от 2 до 3,6 эВ, что оправдывает локализованное описание d -электронов в этих оксидах, которые являются антиферромагнитными диэлектриками. Локализованное описание d -электронов в этих соединениях позволяет не только объяснить их магнитные свойства в моделях локализованных на атомах металлов гайзенберговских спинов, но и позволяет говорить о d - d -электронных возбуждениях на атомах металла с энергиями, меньшими ΔE_d .

Таким образом, Койе и Фаликов [8] нашли, что в TiO энергия ΔE_d отрицательна, в VO мала (0,5 эВ), а в других оксидах велика (2—3 эВ). Эти оценки оправдывают коллективизацию d -электронов в TiO и VO и их локализованное описание в других монооксидах [2]. Однако, по существу, проблема с d -электронами в кристаллах осталась нерешенной: просто, когда зонный расчет с полной коллективизацией d -электронов приводил к неверному ответу (например, получался металл вместо антиферромагнитного диэлектрика), ситуация исправлялась «руками», путем выделения d -электронов в группы при каждом ионе и исключения их из числа зонных электронов. На самом же деле в работе [8] и в книге [2] речь шла о новом, не хартри-фоковском виде пробной волновой функции для всего оксида: вариационная функция оксидов переходных металлов с большим положительным значением ΔE_d должна была выбираться в виде произведения волновых функций локализованных d -электронов на каждом атоме металла и волновой функции остальных валентных коллективизированных электронов, располагавшихся на заполненных валентных $2p$ -орбиталях атомов кислорода и вакантных $4s$ -орбиталях атомов металла.

Такой выбор волновой функции особенно удобен для вычисления энергий d — d -электронных возбуждений в подобных соединениях. И самое удивительное в этой истории, что подобный выбор волновой функции уже использовался лет за десять до работы Койе и Фаликова [8] и не где-нибудь, а при расчетах d — d -спектров кристаллов перовскитов. В кристаллах со структурой перовскита ($KMnF_3$, $KFeF_3$, $KCoF_3$, $KCuF_3$) атомы переходных металлов тоже сохраняют при себе локализованную группу $3d$ -электронов, которая ответственна за мультиплетную структуру термов и за магнитные свойства этих диэлектрических кристаллов. Для описания электронной структуры кристаллов $KMnF_3$ и $KNiF_3$ Хаббард с сотрудниками [9] развил специальный метод расчета, в котором d -электроны выделялись в локализованную группу: причем была учтена электронная корреляция d -электронов и эффекты ковалентности связи металл — фтор. Однако работа Хаббарда [9], где было намечено правильное решение проблемы d -электронов в перовскитах и оксидах переходных металлов, тем не менее осталась невостребованной. Причина этого, по-видимому, связана как с довольно сложным (не хартри-фоковским, не зонным) методом расчета, так и с тем, что в [9] удалось объяснить только половину величины наблюдаемых эффектов. Последнее, впрочем, обусловлено тем, что в [9] были использованы электронные параметры, вычисленные теоретически, что вряд ли правильно, как показывает современный опыт расчетов сложных многоэлектронных систем. Однако 30 лет назад, когда вышла работа [9], проблема выбора параметров для подобных расчетов еще не была решена. В развитом нами методе расчета электронной структуры комплексов переходных металлов [10] была использована система полуэмпирических электронных параметров, что в сочетании с правильными идеями [9] позволило с большой точностью описать энергии d — d -переходов в этих комплексах.

В современных подходах к электронной структуре оксидов и перовскитов с переходными металлами все эти дискуссии и работы прошлых лет с не хартри-фоковскими волновыми функциями для кристаллов даже не упоминаются. Показательна в этом отношении недавняя работа [11], в которой в связи с проблемой

ПЕРОВСКИТОВЫЕ СЛОИ И УРОВЕНЬ ИХ ДОПИРОВАНИЯ

Соединения высокотемпературных сверхпроводников на основе оксидов меди являются слоистыми ионными кристаллами. Особенность этих структур в том, что в них всегда присутствуют так называемые перовскитовые слои CuO_4 или CuO_3 . Эти слои имеют описанное ниже строение. Рассмотрим плоскую квадратную решетку с атомом Cu в каждом узле. Теперь между каждыми двумя атомами Cu помещаем атом O , и в результате получаем слой CuO_2 . В некоторых купратных высокотемпературных сверхпроводниках такой слой присутствует как самостоятельная структурная единица. Если над каждым атомом Cu с одной стороны плоскости CuO_2 поместить еще по одному атому O , то получится перовскитовый слой CuO_3 . Если в слое CuO_3 под каждым атомом Cu с другой стороны плоскости CuO_2 поместить еще по одному атому O , то получим перовскитовый слой CuO_4 . Атомы кислорода, лежащие вне плоскости CuO_2 , называются апикальными. Все высокотемпературные сверхпроводники обязательно включают в свой состав перовскитовые слои CuO_2 , CuO_3 , CuO_4 , а также другие металл-оксидные слои (TlO , HgO) и отдельные атомы металлов (La , Sr , Ca , Ba и т. д.).

С точки зрения электронного строения, слои CuO_2 , CuO_3 , CuO_4 являются огромными молекулами. Их размеры велики, но не бесконечны, и определяются степенью дефектности кристалла. Рассмотрим, например, кристалл La_2CuO_4 . Он состоит из параллельно расположенных слоев CuO_4 с расстоянием $6,6 \text{ \AA}$ между плоскостями CuO_2 . Атомы La располагаются выше и ниже плоскости CuO_2 в середине квадратов, образованных четырьмя соседними апикальными атомами O . Обычно говорят (см., например, один из последних обзоров [12]), что в этом кристалле (как и в других подобных соединениях) мы имеем не атомы, а ионы: La^{3+} , Cu^{2+} , O^{2-} . Это верно только отчасти. Действительно, атом La отдает три электрона плоскости CuO_4 и превращается в ион La^{3+} . В результате каждый элемент CuO_4 перовскитовой плоскости CuO_4 приобретает заряд -6 (в единицах заряда электрона). Проигрыш в энергии ионизации атомов La покрывается выигрышем от маделунговской энергии решетки и энергии электронной поляризации. Между тем отрицательно заряженный слой CuO_4 не состоит из ионов Cu^{2+} и O^{2-} с целыми зарядами. Взаимодействие между атомами слоя не чисто ионное, а ковалентно-ионное. Параметры перескока электронов между атомными орбиталями (АО) соседних атомов слоя довольно значительны (несколько эВ). Это приводит к коллективизации электронов анионов кислорода O^{2-} по атомам слоя, причем часть этих электронов попадает на вакантные $4s$ - и $4p$ -АО атома Cu . Атом меди находится в состоянии Cu^{2+} , но это указывает не столько на заряд (+2) на атоме, сколько означает состояние d -оболочки атома. Именно, атом меди находится в состоянии $\text{Cu}(3d^9)^{2+}$, где два электрона отданы окружающим атомам кислорода. Частично эти электроны возвращаются на атом, но не в d -оболочку, а на $4s$ - и $4p$ -АО меди. Это изменяет заряд на меди, но сохраняет состояние $\text{Cu}(3d^9)$, которое отвечает спину $1/2$ на каждом атоме меди, в согласии с экспериментальными данными по магнитным свойствам высокотемпературных сверхпроводников.

Является ли передача заряда от La к плоскости CuO_4 полной? Существуют ли в кристалле ионы La^{3+} ? Прежде всего заметим, что этот вопрос проверяется экспериментально. Теоретическим основанием может служить то, что ничтожно мал резонансный параметр перескока электронов между вакантными АО каждого La^{3+} и молекулярными орбиталями слоя CuO_4 . Это почти очевидно. Ситуация с полным переносом заряда не является редкой. Анион I_3^- , возникающий при допировании полиацетилена $(\text{CH})_x$ иодом I_2 , является примером такого рода. Вычисление параметров перескока электрона между I_3^- и длинным фрагментом $-(\text{CH})_N-$ полиеновой цепи дало ничтожно малую величину этого параметра около 10^{-7} эВ. И это типичная ситуация для взаимодействия локального объекта с протяженной системой. Главное в этом рассуждении то, что мы рассмотрели два объекта: I_3^- и $-(\text{CH})_N-$, именно как два самостоятельных объекта, что вполне отвечает природе вещей. Если бы мы рассмотрели $[\text{I}_3^-, (\text{CH})_N]$ как одну супермолекулу и применили бы приближение Хартри — Фока или само согласованного поля, то нашли бы, что перенос заряда между составными частями этой супермолекулы, между I_3^- и $-(\text{CH})_N-$, не является полным (а кроме того его флуктуации около среднего значения будут велики). Этот результат, противоречащий эксперименту, свидетельствует лишь о том, что приближение супермолекулы для всей системы не применимо, а правильным является приближение, в котором волновая функция является произведением волновых функций хорошо разделенных частей суперсистемы.

Мы полагаем, что в La_2CuO_4 (и других высокотемпературных сверхпроводниках) перовскитовые слои CuO_4 (и CuO_2) являются главными структурными элементами и сильными акцепторами электронов. Роль доноров играют атомы La , превращающиеся в кристалле в La^{3+} . Заменяя La на Sr , который может отдать только два электрона и превратиться в Sr^{2+} , можно менять количество электронов в слое CuO_4 . Недополучение электронов в слое называется допированным. От степени допирования перовскитовых слоев зависит и критическая температура T_c перехода этих сверхпроводников в сверхпроводящее состояние и температура магнитного перехода. В случае $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ заряд положительных ионов (в расчете на элементарную ячейку) равен $6 - 3x + 2x = 6 - x$, откуда следует (из-за условия нейтральности), что на элемент CuO_4 перовскитовой плоскости приходится не 6, а только $6 - x$ дополнительных электронов, т. е. степень допирования, или концентрация дырок $x_h = x$. Степень допирования перовскитового слоя является важной характеристикой высокотемпературных сверхпроводников. Об этом свидетельствует экспериментально установленные соотношения между T_c и x_h . Для $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ функция $T_c(x)$ становится отличной от нуля при $x = 0,05$, достигает максимума $T_c \approx 40$ К при $x = 0,15 - 0,20$ и снова обращается в нуль при $x = 0,33$. Определим степень допирования перовскитовых слоев CuO_2 , CuO_3 , CuO_4 в высокотемпературных сверхпроводниках разного состава. Предположим, что эти слои являются очень устойчивыми образованиями (на это конечно указывает относительная простота получения ВТСП-соединений путем отжига смеси простых оксидов разных металлов). Предположим, что заряды почти всех ионов; находящихся вне этих слоев, соответствуют их степени окисления (исключения рассмотрим особо), и тогда рецепт определения степени допирования перовскитовых слоев таков. В структурной формуле вещества, которая обычно содержит нецелое число различных атомов, выделяем целое число элементов CuO_2 , CuO_3 , CuO_4 , отвечающих присутствующим слоям структуры. Затем пересчитываем количество внеслоевых ионов и определяем их заряд в расчете на элемент ячейки. Наконец, из условия электронейтральности находим число электронов, приходящееся на элемент перовскитовых слоев или слоя. Если учесть, что в нормальном недопированном состоянии на каждый элемент CuO_2 , CuO_3 , CuO_4 приходится соответственно 4, 5, 6 электронов, то отсюда просто находится средняя степень допирования одного перовскитового слоя.

В основе этих рассуждений лежит важное (но неявное) предположение о типе волновой функции всего кристалла. А именно, мы предполагаем, что эта волновая функция является произведением волновых функций отдельных частей (структур) этого кристалла. Этими структурами для La_2CuO_4 являются ионы La^{3+} и перовскитовые слои CuO_4 , на которые попадают электроны, перешедшие с атомов La. Хотя такая картина не противоречит, по-видимому, экспериментальным данным и ее следствиями все обычно пользуются, вопрос о типе волновой функции кристалла в таком общем плане до сих пор, пожалуй, не ставился. Именно при такой постановке вопроса можно говорить об исчезающе малом интеграле перекрывания и перескока электрона между АО одного иона La^{3+} и волновой функцией слоя CuO_4 .

Если выбрать другой тип волновой функции для кристалла — волновую функцию типа Хартри — Фока для всех атомов La_2CuO_4 , то очевидно, что в этом случае не будет полного переноса заряда с La и заряд на ионе La будет $+3 - \delta$ ($\delta > 0$), а не +3. Расчеты ВТСП-кристаллов в приближении Хартри — Фока время от времени делаются, но мы не будем останавливаться на этих работах. Мы считаем, что в случае ВТСП-систем применение приближения Хартри — Фока для всего кристалла является неправильным.

Рассмотрим семейство таллиевых ВТСП-соединений [13], которые содержат плоскости CuO_n и ионы Tl^{3+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} , O^{2-} , найдем для них средние значения степени допирования x_h слоев CuO_n и сопоставим x_h со значением T_c . Соединение $\text{TlBa}_2\text{CuO}_5$ (или Tl-1021) содержит слои CuO_4 и слои TlO и его состав может быть записан как $\text{CuO}_4\text{TlO}x_h\text{Ba}_2$. Для идеальной структуры такого состава $x_h = 1$. Реальный материал ($T_c \approx 0$) имел состав $\text{Tl}_{1,2}\text{Ba}_2\text{Cu}_{0,7}\text{O}_{4,8}$. Выделяя плоскость CuO_4 , получаем формулу $\text{CuO}_4\text{Tl}_{1,714}\text{Ba}_{2,857}\text{O}_{2,857}$ и находим $x_h = 0,86$.

Соединение $\text{TlCaBa}_2\text{Cu}_2\text{O}_7$ (или Tl-1122) содержит два слоя CuO_3 и слой TlO и его формула может быть записана как $(\text{CuO}_3)_2\text{TlO}x_h\text{Ba}_2\text{Ca}$. Для идеальной структуры такого состава $x_h = 0,5$. Реальный материал ($T_c \approx 65-85$ K) имел состав $\text{Tl}_{1,1}\text{Ca}_{0,9}\text{Ba}_2\text{Cu}_{2,1}\text{O}_{7,1}$. Выделяя две плоскости CuO_3 , получаем формулу $\text{Tl}_{1,048}\text{Ca}_{0,857}\text{Ba}_{1,905}\text{Cu}_{2,06,762}$, откуда находим $x_h = 0,43$.

Для $\text{TlCa}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_9$ (или Tl-1223) имеем два слоя CuO_3 , слой CuO_2 и слой TlO. Для идеальной структуры такого состава $x_h = 0,33$. В реальном материале состава $\text{Tl}_{1,1}\text{Ca}_{1,8}\text{Ba}_2\text{Cu}_{3,0}\text{O}_{9,7}$ ($T_c \approx 100-100$ K) выделим две плоскости CuO_3 и плоскость CuO_2 и получим $x_h = 0,83$. В $\text{TlCa}_3\text{Ba}_2\text{Cu}_4\text{O}_{11}$ (или Tl-1324) имеем два слоя CuO_3 , два слоя CuO_2 и слой TlO. Для реальной структуры, для которой указан тот же состав ($T_c \approx 122$ K), по тем же правилам получим $x_h = 0,25$.

Для $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CuO}_6$ (или Tl-2021), где имеется слой CuO_4 и два слоя TlO и где для идеальной структуры $x_h = 0$, в литературе приведены два реальных состава: $\text{Tl}_{1,9}\text{Ba}_2\text{Cu}_{1,1}\text{O}_{6,4}$ ($T_c \approx 0$, $x_h = 0,82$) и $\text{Tl}_{1,8}\text{Ca}_{0,02}\text{Ba}_2\text{Cu}_{1,1}\text{O}_{6,3}$ ($T_c \approx 20-80$, $x_h = 0,87$). Вычисленное нами последнее значение x_h выглядит сильно завышенным.

Для $\text{Tl}_2\text{CaBa}_2\text{Cu}_2\text{O}_8$ (или Tl-2122), где имеется два слоя CuO_3 и два слоя TlO и где для идеальной структуры $x_h = 0$, в литературе приведен реальный состав $\text{Tl}_{1,7}\text{Ca}_{0,9}\text{Ba}_2\text{Cu}_{2,3}\text{O}_{8,1}$ ($T_c \approx 95-108$ K), для которого мы нашли $x_h = 0,304$. Если в структуре Tl-2122 между двумя слоями CuO_3 добавить слой CuO_2 (и слой атомов Ca), то получим $\text{Tl}_2\text{Ca}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ (или Tl-2223). Для идеальной структуры $x_h = 0$, а для реального состава $\text{Tl}_{1,6}\text{Ca}_{1,8}\text{Ba}_2\text{Cu}_{3,1}\text{O}_{10,1}$ ($T_c \approx 118-125$ K) мы нашли $x_h = 0,52$.

Висмутовые высокотемпературные сверхпроводники Bi — Sr — Ca — Cu имеют структуру, подобную таллиевым соединениям Tl — Ca — Ba — Cu, и содержат ионы Bi^{3+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} и O^{2-} . В работе [14] приведены только идеальные структуры $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_0\text{CuO}_6$ (Bi-2201, аналог Tl-2021) с $T_c \approx 10$ K, $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ (Bi-2212,

аналог $Tl-2122$) с $T_c \approx 85$ К, $Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10}$ ($Bi-2223$, аналог $Tl-2223$) с $T_c \approx 110$ К. Для идеальных структур $x_h = 0$, но, видимо, в реальных структурах атомный состав отличается от идеального. Это приведет к $x_h > 0$, как и для таллиевых соединений.

Ртутные высокотемпературные сверхпроводники $Hg - Ba - Ca - Cu$, которые отличаются от таллиевых соединений $Tl - Ca - Ba - Cu$ заменой атома Tl на этом Hg и порядком написания атомов в формуле, содержат ионы Hg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} , O^{2-} . В работе [15] упомянуты три типа Hg -соединений: $HgBa_2CuO_{4+\delta}$ ($Hg-1201$), $HgBa_2CaCu_2O_{6+\delta}$ ($Hg-1212$), $HgBa_2Ca_2Cu_3O_{8+\delta}$ ($Hg-1223$). Кроме ионов Ca^{2+} и Ba^{2+} они содержат слой CuO_4 в $Hg-1201$, для слоя CuO_3 в $Hg-1212$, два слоя CuO_3 и слой CuO_2 в $Hg-1223$, а также по одному слою HgO_8 . Средние степени допирования каждого из слоев CuO_n в этих трех соединениях оказываются равными соответственно $x_h = 2\delta$, $x_h = \delta$ и $x_h = 2\delta/3$. Для высокотемпературного сверхпроводника $Hg - Ba - Ca - Cu$ типа $Hg-1223$, который имел реальный состав $Hg_{0,97}Ba_2Ca_{2,04}Cu_{3,00}O_{8,33}$ и рекордное значение $T_c \approx 135$ К, мы нашли среднюю степень допирования $x_h = 0,21$ каждого слоя CuO_n .

Для всех рассмотренных случаев слоистых высокотемпературных сверхпроводников с заметной T_c мы наблюдали положительную среднюю степень допирования перовскитовых слоев $x_h > 0$. Рассматривая сверхпроводники состава $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$, логично допустить, что здесь тоже сверхпроводящему состоянию сопутствует положительная степень допирования перовскитовых слоев. Это позволит нам сделать нетривиальные заключения о распределении заряда на атомах слоя CuO_3 . В ячейке этого соединения атом Y и два атома Ba полностью ионизированы и находятся в состояниях Y^{3+} и Ba^{2+} , отдав свои семь электронов на элементы двух слоев CuO_3 и «мостиковой» структуры $CuO_{1-\delta}$. Предположим, что атомы Cu и O в мостиковых структурах находятся в предельных ионных состояниях Cu^{2+} и O^{2-} соответственно с зарядами $+2$ и -2 . Тогда соединение $Y_1Ba_2Cu_3O_{6,5}$, обладающее $T_c \approx 55$ К [16], будет иметь $x_h = 0$, что выпадает из общей закономерности. Поскольку мостиковые атомы Cu непосредственно контактируют с апикальными атомами O слоя CuO_3 , вполне можно предположить наличие ковалентно-ионной связи между ними и допустить, что мостиковые атомы Cu и O находятся в тех же зарядовых состояниях, что и атомы Cu и O в слое CuO_3 . Предположим, что в слое CuO_3 из-за ковалентных взаимодействий и эффектов делокализации электронов по атомам слоя (см. ниже) на вакантных $4s$ - и $4p$ -АО меди находится электронная плотность Δ . Тогда заряд, приходящийся на ион Cu^{2+} , равен $2 - \Delta$. Эта электронная плотность поступила с соседних ионов кислорода, на каждый из которых приходится заряд $-2 + \Delta/3$. Предположив, что мостиковые атомы в $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ находятся в тех же зарядовых состояниях, что и атомы слоев CuO_3 , получим следующее выражение для средней степени допирования одного слоя:

$$x_h = 0,5 - \delta + \Delta/3 + \delta\Delta/6.$$

Согласно данным работы [16], сверхпроводимость в $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ пропадает при $\delta \approx 0,55 - 0,65$. Полагая, что при $\delta = 0,57$ обращается в нуль степень допирования слоя x_h , и используя только что полученное выражение для x_h , находим $\Delta \approx 0,16$. Проведенные ниже расчеты дали примерно ту же величину электронной плотности, перенесенной на вакантные АО иона меди с соседних анионов кислорода слоя CuO_n .

В заключение этого раздела рассмотрим структуру собственно перовскита например титаната стронция $SrTiO_3$, и зададим тот же вопрос о типе волновой функции кристалла. Прежде всего выделим здесь трехмерную перовскитовую структуру TiO_3 , которую можно представить так: в узлах простой кубической решетки помещаются атомы Ti , а в середине каждой связи $Ti-Ti$ расположе-

атом О. В кристалле SrTiO_3 , атомы Sr помещаются в середине каждого куба элементарной ячейки кубической решетки из атомов Ti. Можно предположить, что волновая функция всего кристалла является произведением волновых функций отдельных ионов Sr^{2+} и волновой функции трехмерной перовскитовой структуры TiO_3 , на которую перешли все электроны с атомов Sr. Мы не знаем, будет ли такой тип волновой функции адекватен собственно структуре SrTiO_3 . Этот вопрос следует изучить. По-видимому, такой тип волновой функции имеет кристалл перовскитовой структуры Na_xWO_3 , где не все полости в перовскитовой структуре заполнены атомами Na. Заметим, что если в структуре BaBiO_3 частично заменить атомы Ba, находящиеся в полостях перовскитовой структуры BiO_3 , на атомы калия, то получим высокотемпературный сверхпроводник ($\text{Ba}_{0,6}\text{K}_{0,4}\text{BiO}_3$) с температурой перехода $T_c \approx 30$ К. Чтобы разобраться с происходящим здесь, нужно исходить из предложенного нами типа волновой функции и принять полную передачу электронов от Ba и K к перовскитовой структуре BiO_3 . Гипотеза о таком строении перовскитов может быть проверена при дальнейших исследованиях.

ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА СЛОЯ CuO_2

Цель последующего рассмотрения — связать степень допирования слоя с физическими свойствами материала. Используя общие принципы, рассмотренные выше, мы построим простую модель для электронов перовскитового слоя [17, 18].

Сверхпроводящие электроны в $(\text{La}, \text{M})_2\text{CuO}_4$ и других ВТСП-оксидах меди, как полагают, расположены в слое CuO_2 . На это указывают зависимости критической температуры сверхпроводника T_c от длины связи $\text{Cu}-\text{O}$ [19, 21] и сильная зависимость T_c от введения чужеродных атомов металла в слой CuO_2 [21, 22]. При описании электронной структуры слоя CuO_2 мы учтем отмеченные выше особенности строения оксидов переходных металлов и комплексов переходных металлов. Мы будем считать, что группа из девяти $3d$ -электронов меди локализована, а зоны слоя CuO_2 образованы из $2p$ -орбиталей атомов кислорода и $4s$ -орбиталей атомов меди. В нулевом приближении волновую функцию электронов слоя CuO_2 запишем в виде произведения

$$\Psi_{\text{CuO}_2} = \prod_i \psi_i(3d^9) \Psi(\text{O}(2p), \text{Cu}(4s)), \quad (1)$$

$$\Psi(\text{O}(2p), \text{Cu}(4s)) = \prod_k \psi_k.$$

Здесь $\psi_i(3d^9)$ — волновая функция девяти d -электронов i -того атома Cu, $\Psi(\text{O}(2p), \text{Cu}(4s))$ — волновая функция валентных электронов слоя. Эту функцию мы представили в виде детерминанта заполненных одноэлектронных функций ψ_k , которые делокализованы по слою и являются линейными комбинациями АО $\text{O}(2p)$ и $\text{Cu}(4s)$. Мы представляем гамильтониан электронов слоя CuO_2 в виде

$$H = \sum_i H_{dd}^i + H_{ps} + H_{int}, \quad (2)$$

где H_{dd}^i — гамильтониан d -электронов i -го атома Cu, H_{ps} — гамильтониан валентных электронов слоя, H_{int} — оператор взаимодействия двух подсистем электронов слоя (d -электронов и валентных). При записи волновой функции в виде (1) мы пренебрегли в нулевом приближении взаимодействием между подсистемами электронов слоя. Если мы заинтересуемся магнитными свойствами, то магнитная структура слоя получится в результате учета взаимодействия между группами d -электронов отдельных ионов меди через систему коллективизированных электронов. Если нас будут интересовать свойства проводимости в системе коллективизированных электронов, то влияние d -системы на эти электроны тоже можно будет учесть либо по теории возмущений, либо методом эффективного гамильтониана, как в [10].

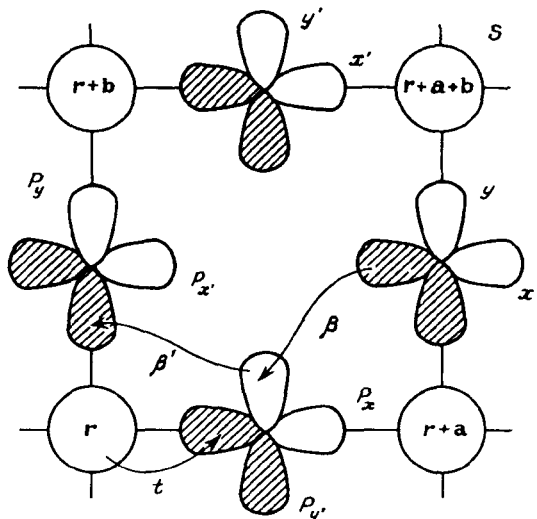


Рис. 1. Базисные орбитали атомов меди (s) и кислорода (x, y, x', y') и параметры перескока электронов (t, β, β') для слоя CuO_2

Таким образом, при построении модели электронной структуры слоя CuO_2 в ВТСП-оксидах мы постарались идти наиболее общим путем, рассмотрев широкий класс оксидов и комплексов переходных металлов [2, 10] и проанализировав структуру волновых функций для этих соединений. Авторы современных теорий ВТСП строили свои модели электронной структуры исходя, скорее, из «принципа разумной достаточности» для воспроизведения тех или иных свойств, а не из анализа реальной структуры. Заметим, что в однозонных моделях Андерсона [23] и Джанга и Райса [24], в двухзонных моделях Эмери и Рейтера [25—27] и других [28, 29] особая роль d -электронов меди была учтена только тем, что для электрона на $3d_{x^2-y^2}$ -орбитали, которая включалась в систему зон, было явно учтено взаимодействие (отталкивание) электронов, как в гамильтониане Хаббарда. На самом деле есть все основания полагать, что $3d$ -электроны меди скоррелированы настолько сильно, что для них следует не только учесть все остальные внутриатомные взаимодействия, но и выделить эту группу электронов в волновой функции (см. (1)), следуя другой работе Хаббарда [9]. Заметим также, что об устойчивости группы ($3d^9$) именно в оксидах меди свидетельствует известный кристаллохимический факт, что в этих соединениях медь почти всегда находится в состоянии окисления II, т. е. в виде Cu^{2+} или $\text{Cu}(3d^9)$.

Перейдем теперь к формальным построениям. Рассмотрим двумерный слой CuO_2 . В качестве базиса АО (см. рис. 1) в каждой ячейке выберем $3d_{x^2-y^2}$ - и $4s$ -орбитали атома Cu и лежащие в плоскости $2p$ -орбитали двух атомов O . Орбитали атомов кислорода можно классифицировать как орбитали σ - и π -типа по отношению к связям $\text{Cu}-\text{O}$. В дальнейшем базисные орбитали π -типа будут иметь штрих в качестве верхнего индекса.

Наша модель содержит шесть АО на элементарную ячейку. В соответствии с приведенным выше анализом иерархии взаимодействий в слое CuO_2 , его гамильтониан может быть записан как

$$H = \sum_{\mathbf{r}} (H_d(\mathbf{r}) + H_A(\mathbf{r}) + H_{dA}(\mathbf{r})). \quad (3)$$

Суммирование по \mathbf{r} распространяется на все элементарные ячейки слоя. Оператор $H_d(\mathbf{r})$ описывает локальные состояния электронов на d -орбиталях иона Cu^{2+} в \mathbf{r} -той элементарной ячейке. Оператор $H_A(\mathbf{r})$ описывает электроны на атомах

кислорода и на $4s$ -орбитали атома меди γ -той элементарной ячейки. Эти состояния мы будем считать делокализованными и описывать при помощи зонной модели. Оператор $H_{dA}(\mathbf{r})$ описывает взаимодействие между локализованной и делокализованной подсистемами и в дальнейшем будет рассматриваться как возмущение.

Оператор d -электронов может быть записан в простом виде:

$$H_d(\mathbf{r}) = \varepsilon_d \sum_{\sigma} n_{d\sigma} + U_{dd} n_{d\uparrow} n_{d\downarrow}, \quad (4)$$

где $n_{d\sigma}$ — оператор числа d -электронов на $3d_{x^2-y^2}$ -орбитали атома меди. Первое слагаемое представляет одноэлектронную энергию d -электрона, а второе — хаббардовское взаимодействие d -электронов с противоположными спинами. Параметры ε_d и U_{dd} этого гамильтониана должны быть подобраны с учетом электронной структуры всей d -оболочки и общего вида (1) волновой функции слоя CuO_2 . Граничным условием при подборе указанных параметров является требование, чтобы допирование слоя не приводило к изменению числа d -электронов.

Оператор коллективизированных электронов имеет вид

$$H_A(\mathbf{r}) = H_{1A}(\mathbf{r}) + H_{2A}(\mathbf{r}), \quad (5)$$

$$H_{1A}(\mathbf{r}) = \varepsilon_s \sum_{\sigma} n_{s\sigma} + U_{ss} n_{s\uparrow} n_{s\downarrow} + \varepsilon_p \sum_{\sigma} (n_{x\sigma} + n_{y\sigma}) + U_{pp} (n_{x\uparrow} n_{x\downarrow} + n_{y\uparrow} n_{y\downarrow}) + \varepsilon_p \sum_{\sigma} (n_{x'\sigma} + n_{y'\sigma}) + U_{pp'} (n_{x'\uparrow} n_{x'\downarrow} + n_{y'\uparrow} n_{y'\downarrow}) + \sum_{\sigma, \tau} U_{pp'} (n_{x\sigma} n_{y'\tau} + n_{y\sigma} n_{x'\tau}),$$

$$H_{2A}(\mathbf{r}) = t \sum_{\sigma} ((s_{r\sigma}^+ x_{r\sigma} + s_{r\sigma}^+ y_{r\sigma}) - (x_{r\sigma}^+ s_{r+a\sigma} + y_{r\sigma}^+ s_{r+ba})) + \text{h. c.} - \\ - \beta \sum_{\sigma} (x_{r\sigma}^+ y_{r\sigma} - x_{r\sigma}^+ y_{r+a\sigma} - y_{r\sigma}^+ x_{r+ba} + x_{r\sigma}^+ y_{r+a-b\sigma} + x_{r\sigma}^+ y_{r\sigma'} - y_{r\sigma}^+ x_{r+a\sigma'} - \\ - x_{r\sigma}^+ y_{r+ba} + y_{r\sigma}^+ x_{r+a-b\sigma}) + \text{h. c.} + \beta' \sum_{\sigma} (x_{r\sigma}^+ x_{r\sigma'} + x_{r\sigma}^+ x_{r+a\sigma'} + x_{r\sigma}^+ x_{r-b\sigma'} + \\ + x_{r\sigma}^+ x_{r+a-b\sigma} + y_{r\sigma}^+ y_{r\sigma} + y_{r\sigma}^+ y_{r+a\sigma} + y_{r\sigma}^+ y_{r-b\sigma} + y_{r\sigma}^+ y_{r+a-b\sigma}) + \text{h. c.}$$

Здесь $c_{r\sigma}^+$ и $c_{r\sigma}$ ($c_{r\sigma} \equiv s_{r\sigma}, x_{r\sigma}, y_{r\sigma}, x_{r\sigma'}, y_{r\sigma}'$) — операторы рождения и уничтожения электрона с проекцией спина на орбиталях элементарной ячейки слоя CuO_2 с координатой \mathbf{r} (см. рис. 1). Операторы числа электронов определены стандартным образом: $n_{s\sigma} \equiv s_{r\sigma}^+ s_{r\sigma}$, $n_{x\sigma} \equiv x_{r\sigma}^+ x_{r\sigma}$ и т. д. Положительные параметры t , β и β' описывают перескоки электронов между орбиталями слоя (см. рис. 1). Параметры ε_s и ε_p представляют собой энергии притяжения к остову для электрона соответственно на $4s$ -орбитали меди и $2p$ -орбитали кислорода. Параметры U_{ss} , U_{pp} и $U_{pp'}$ представляют собой энергии кулоновского отталкивания двух электронов, занимающих соответственно $4s$ -орбиталь атома меди, $2p$ -орбиталь атома кислорода и разные $2p$ -орбитали одного атома кислорода. Параметр обменного взаимодействия электронов на разных орбиталях атома кислорода включен в $U_{pp'}$, что позволило упростить выражение для $H_{1A}(\mathbf{r})$.

При определении волновой функции электронов слоя (формула (1)) будем поступать в соответствии с методом работы [10] и на первом этапе найдем функцию коллективизированных электронов $\Psi(O(2p), \text{Cu}(4s))$ в рамках приближения Хартри — Фока. Для этого построим модельный гамильтониан приближения Хартри — Фока для коллективизированных (валентных) электронов и предположим, что в первом приближении можно пренебречь взаимодействием валентных электронов с локализованными d -электронами меди.

Для получения модельного гамильтониана приближения Хартри — Фока сле-

дует заменить произведения четырех фермионных операторов в гамильтониане $H_A(\mathbf{r})$ по следующей схеме:

$$c_1^\dagger c_2 c_3^\dagger c_4 \rightarrow \langle c_1^\dagger c_2 \rangle c_3^\dagger c_4 + c_1^\dagger c_2 \langle c_3^\dagger c_4 \rangle - \langle c_1^\dagger c_4 \rangle c_3^\dagger c_2 - c_1^\dagger c_4 \langle c_3^\dagger c_2 \rangle.$$

Средние $\langle \dots \rangle$ должны быть вычислены с однодетерминантным состоянием приближения Хартри — Фока, которое еще предстоит найти. Тем не менее общая форма средних может быть выбрана заранее с тем, чтобы вариационная функция удовлетворяла определенным условиям симметрии. Например, мы положим средние вида $\langle x_s^\dagger c_{-s} \rangle$ равными нулю, что эквивалентно требованию, чтобы хартри-фоковское состояние имело определенную проекцию спина.

Переход к приближению Хартри — Фока не изменяет резонансную часть гамильтониана, $H_{2A}(\mathbf{r})$, описывающую перескоки электронов между узлами. Одноцентровая часть эффективного гамильтониана коллективизированных электронов принимает следующий вид:

$$\begin{aligned} H_{1A}(\mathbf{r}) &= \sum_n (\alpha_s n_{s\sigma\sigma} + \alpha_p (n_{x\sigma\sigma} + n_{y\sigma\sigma}) + \alpha_{p'} (n_{x'\sigma\sigma} + n_{y'\sigma\sigma})), \\ \alpha_s &= \varepsilon_s + U_{ss} n_s / 2, \quad \langle n_{s\sigma\sigma} \rangle = n_s / 2, \\ \alpha_p &= \varepsilon_p + U_{pp} n_p / 2 + U_{p'p} n_{p'}, \quad \langle n_{x\sigma\sigma} \rangle = \langle n_{y\sigma\sigma} \rangle = n_p / 2, \\ \alpha_{p'} &= \varepsilon_{p'} + U_{p'p} n_{p'} / 2 + U_{p'p'} n_{p'}, \quad \langle n_{x'\sigma\sigma} \rangle = \langle n_{y'\sigma\sigma} \rangle = n_{p'} / 2. \end{aligned} \quad (6)$$

Мы предположили здесь, что заселенности АО не зависят от номера элементарной ячейки (трансляционная инвариантность), и что спиновые плотности в системе делокализованных электронов равны нулю. На этом этапе нет никаких оснований предполагать существование особых хартри-фоковских состояний с нарушенной симметрией (т. е. со спиновыми или зарядовыми волнами) в этой двумерной системе. Вопрос о существовании таких состояний для слоя SiO_2 требует специального исследования, которое, насколько нам известно, никогда не проводилось.

Поскольку трансляционная симметрия системы не была нарушена введением узельных средних n_s , n_p и $n_{p'}$, переход к квазиимпульсному представлению приводит к задаче о диагонализации матриц конечного размера в каждой точке \mathbf{k} зоны Бриллюэна. При этом следует ожидать появления пяти электронных зон, так как базис АО для коллективизированных электронов содержит в каждой элементарной ячейке по пять атомных функций. В базисе блоховских операторов вида

$$\begin{aligned} x_{\mathbf{k}\sigma}^+, \xi_{\mathbf{k}\sigma}^+ &= \exp(i\mathbf{k}_x/2) x_{\mathbf{k}\sigma}, \quad \eta_{\mathbf{k}\sigma}^+ = \\ &= \exp(i\mathbf{k}_y/2) y_{\mathbf{k}\sigma}, \quad \xi_{\mathbf{k}\sigma}'^+ = \exp(i\mathbf{k}_y/2) x_{\mathbf{k}\sigma}', \\ \eta_{\mathbf{k}\sigma}'^+ &= \exp(i\mathbf{k}_x/2) y_{\mathbf{k}\sigma}', \end{aligned} \quad (7)$$

где введены операторы $c_{\mathbf{k}\sigma}$ в квазиимпульсном представлении:

$$c_{\mathbf{k}\sigma}^+ = (N)^{-1/2} \sum_{\mathbf{r}} \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}) c_{\mathbf{r}\sigma}^+.$$

Коэффициенты и энергии собственных состояний для валентных электронов определяются после диагонализации матрицы:

$$\begin{array}{ccccc} \alpha_s & -2itS_{k_x} & -2itS_{k_y} & 0 & 0 \\ 2itS_{k_x} & \alpha_p & -4\beta S_{k_x} S_{k_y} & 0 & 4\beta' C_{k_x} C_{k_y} \\ 2itS_{k_y} & -4\beta S_{k_x} S_{k_y} & \alpha_p & 4\beta' C_{k_x} C_{k_y} & 0 \\ 0 & 0 & 4\beta' C_{k_x} C_{k_y} & \alpha_{p'} & -4\beta S_{k_x} S_{k_y} \\ 0 & 4\beta' C_{k_x} C_{k_y} & 0 & -4\beta S_{k_x} S_{k_y} & \alpha_{p'} \end{array} \quad (8)$$

где

$$S_{k_x} = \sin(k_x/2), \quad S_{k_y} = \sin(k_y/2),$$

$$C_{k_x} = \cos(k_x/2), \quad C_{k_y} = \cos(k_y/2),$$

$$k_x = ka, \quad k_y = kb, \quad -\pi \leq k_x, \quad k_y \leq \pi, \quad |a| = |b|.$$

Матрица (8) тесно связана с матрицей пятизонной модели из работы [30]. Формально отличие состоит в знаках матричных элементов первой строки (столбца) матрицы. По существу же отличие гораздо более глубокое — пятизонная модель [30] рассматривает локализованную $3d_{x^2-y^2}$ -орбиталь меди в качестве одной из АО, участвующей в формировании коллективизированных состояний, в то время как наша модель вместо $3d$ -орбитали включает в рассмотрение диффузную $4s$ -орбиталь атома Си. Остальные атомные состояния и взаимодействия, учитываемые в двух моделях, формально совпадают, хотя, как мы увидим ниже, наша модель более полно учитывает взаимодействие коллективизированных электронов.

Чтобы получить качественное представление о структуре предлагаемой модели, разрешим сначала перескоки электронов только между кислородными $2p$ -орбиталями одного типа (σ - или π -типа по отношению к связям Си—О) и будем считать равными нулю перескоки между $2p$ и $4s$ -орбиталями ($t = 0$) и перескоки между кислородными орбиталями разных типов ($\beta' = 0$). Коэффициенты и энергии собственных состояний валентных электронов в этом случае можно найти, диагонализуя матрицу:

$$\begin{array}{cccc} \alpha_p & -4\beta S_{k_x} S_{k_y} & 0 & 0 \\ -4\beta S_{k_x} S_{k_y} & \alpha_p & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_{p'} & -4\beta S_{k_x} S_{k_y} \\ 0 & 0 & -4\beta S_{k_x} S_{k_y} & \alpha_{p'} \end{array}$$

которая, очевидно, распадается на два блока. Ее собственные значения имеют вид

$$e_k^{\pm} = \alpha_p + 4\beta \kappa S_{k_x} S_{k_y},$$

$$e_k^{\pm} = \alpha_{p'} + 4\beta \kappa S_{k_x} S_{k_y},$$

где введено квантовое число $\kappa = \pm 1$. Блоховские состояния имеют вид

$$\Psi_{k\sigma}^{\pm} = (1/\sqrt{2}) (\xi_{k\sigma} - \kappa \eta_{k\sigma}),$$

$$\Psi_{k\sigma}^{\pm} = (1/\sqrt{2}) (\xi_{k\sigma}' - \kappa \eta_{k\sigma}').$$

Допустим теперь возможность перескоков между состояниями атомов кислорода σ -типа (незаштрихованные орбитали) и $4s$ -состояниями атомов меди ($t \neq 0$). Поскольку состояния атомов кислорода π -типа остаются незатронутыми этим взаимодействием, достаточно рассмотреть соответствующий 3×3 -блок исходной секулярной матрицы (8). В базисе состояний $S_{k\sigma}$ и $\Psi_{k\sigma}^{\pm}$ этот 3×3 -блок примет вид

$$\begin{array}{ccc} \alpha_s & -\sqrt{2} it (S_{k_x} - S_{k_y}) & -\sqrt{2} it (S_{k_x} + S_{k_y}) \\ \sqrt{2} it (S_{k_x} - S_{k_y}) & e_k^+ & 0 \\ \sqrt{2} it (S_{k_x} + S_{k_y}) & 0 & e_k^- \end{array}$$

Согласно оценкам (см. ниже), разность $\Delta\alpha = \alpha_s - \alpha_p$ положительна и велика по сравнению с параметром перескока электронов t . Поэтому такие перескоки можно учесть по теории возмущений. Состояния, порожденные орбиталями кислорода σ -типа, немного понижаются по энергии:

$$e_k^{\pm} = \alpha_p + 4\beta \kappa S_{k_x} S_{k_y} - 2t^2 (S_{k_x} - \kappa S_{k_y})^2 / (\alpha_s - \alpha_p - 4\beta \kappa S_{k_x} S_{k_y}),$$

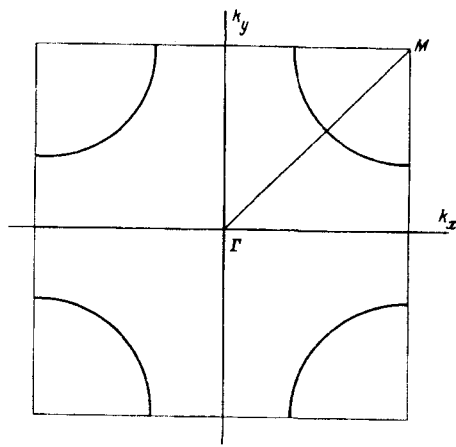


Рис. 2. Зона Бриллюэна слоя CuO_2 при $x \neq 0$. Показаны линии уровня, отвечающего энергии Ферми ϵ_F . Они представляют собой дуги окружностей радиуса q_F с центрами в углах M зоны Бриллюэна. Показана линия, соединяющая центр Γ зоны Бриллюэна с ее углом. Сечения поверхностей энергии зон вдоль этой линии показаны на рис. 3

а состояния $\Psi_{k\sigma}^x$ — получают примесь $4s$ -состояний меди:

$$\Psi_{k\sigma}^x = \Psi_{k\sigma}^x + \sqrt{2} it [(S_{kx} - \kappa S_{ky}) / (\alpha_s - \alpha_p - 4\beta \kappa S_{kx} S_{ky})] s_{k\sigma}.$$

Из-за неравенства $\Delta\alpha \gg \beta$ пренебрежем дисперсией в знаменателе этих выражений и окончательно получим

$$\epsilon_k^x = \alpha_p + 4\beta \kappa S_{kx} S_{ky} - (2t^2 / \Delta\alpha) (S_{kx} - \kappa S_{ky})^2,$$

$$\Psi_{k\sigma}^x = \Psi_{k\sigma}^x + (\sqrt{2} it / \Delta\alpha) (S_{kx} - \kappa S_{ky}) s_{k\sigma}.$$

В рамках нашей модели в исходном недопированном материале число коллективизированных электронов в расчете на одну ячейку равно восьми. Так как $\Delta\alpha \gg t$, то антисвязывающая зона $\text{Cu} - \text{O}$, состоящая в основном из $4s$ -состояний атомов меди, оказывается пустой, а остальные четыре зоны, порожденные орбиталями атомов кислорода, — полностью заняты. Зоны, порожденные состояниями атомов кислорода π -типа (заштрихованные), не взаимодействуют с остальными и поэтому $n_{p'} = 2$. Заселенности s - и p -орбиталей определяются найденными выше выражениями для волновых функций зон $\Psi_{k\sigma}^x$. Интегрируя квадрат коэффициента при $s_{k\sigma}$ в функции $\Psi_{k\sigma}^x$ по зоне Бриллюэна и учитывая условие нормировки для числа электронов $n_s + 2n_p + 2n_{p'} = 8$, находим заселенности АО в элементарной ячейке:

$$n_s = 2 \frac{(t / \Delta\alpha)^2}{4\pi^2} \sum_x \int_{-\pi}^{\pi} \int_{-\pi}^{\pi} (S_{kx} - \kappa S_{ky})^2 dk_x dk_y = 8 (t / \Delta\alpha)^2 \quad (9)$$

(двойной интеграл равен $4\pi^2$ для любого x),

$$n_p = 2 - n_s / 2.$$

Энергии зон ϵ_k^x и ϵ_k^x достигают максимума в углах зоны Бриллюэна (рис. 2). При этом разность энергий указанных зон в углах зоны Бриллюэна $M = (\pm\pi, \pm\pi)$ равна

$$\epsilon_M^x - \epsilon_M^x = \Delta\alpha' = \alpha_{p'} - \alpha_p = U_{pp} (n_{p'} - n_p) / 2 + U_{p'p} (n_p - n_{p'}).$$

В рассматриваемом до сих пор приближении ($\beta' = 0$)

$$\Delta\alpha' = (U_{pp} / 2 - U_{p'p}) (n_{p'} - n_p) = (U_{pp} / 2 - U_{p'p}) n_s / 2. \quad (10)$$

Параметры системы (см. ниже) обеспечивают выполнение неравенства

$$(U_{pp}/2 - U_{p'p}) < 0$$

и поэтому $\Delta\alpha' < 0$. В этом случае состояния вблизи потолка зоны ϵ_k^* , порожденной орбиталями σ -типа, оказываются наивысшими заполненными состояниями коллективизированных электронов. Такое расположение зон, видимо, характерно не только для электронов слоя CuO_2 , но, очевидно, и для других перовскитовых слоев, что оказывается очень важным для дальнейшей.

Замещение мольной доли x ионов La^{3+} ионами Sr^{2+} (Ba^{2+} и др.) приводит к купратам состава $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$. Наиболее убедительной с разных точек зрения представляется гипотеза, согласно которой недостаток электронов приводит к частичному освобождению кислородных зон [31]. В нашей модели в первую очередь действительно должны освобождаться состояния вблизи потолка зон ϵ_k^* , порожденных σ -орбиталями. Как следует из выражения для $\psi_{k\sigma}^*$, основной вклад в эти состояния вблизи потолка зон дают орбитали кислорода. Условие нормировки для числа электронов теперь примет вид

$$n_s + 2n_p + 2n_{p'} = 8 - x. \quad (11)$$

Если учесть, что состояния в зонах σ - и π -типа (заштрихованных и незаштрихованных) не смешиваются, условие нормировки числа электронов можно записать в виде

$$n_{p'} = 2,$$

$$4n_p + n_s = 4 - x,$$

где n_s по-прежнему определено соотношением (9). Выражение для $\Delta\alpha'$ примет теперь вид

$$\Delta\alpha' = (U_{pp}/2 - U_{p'p})(n_s + x)/2. \quad (12)$$

При низких уровнях допирования электроны будут покидать только верхние уровни двух σ - (незаштрихованных) зон, а остальные зоны останутся полностью заполненными. В окрестностях углов зоны Бриллюэна мы введем новые квазиимпульсные переменные q :

$$k_\alpha = \pm \pi \mp q_\alpha,$$

где выбор знаков диктуется тем, в каком из четырех углов зоны Бриллюэна мы находимся. Энергии зонных состояний квадратичны по q вблизи точки M :

$$\epsilon_k^* = \alpha_p + 4\beta(1 - q^2/8),$$

$$\epsilon_k'^* = \alpha_{p'} + 4\beta(1 - q^2/8).$$

Энергию высшего ($q = 0$) состояния ϵ_{\max} в π -зоне всегда равна $\alpha_{p'} + 4\beta$. При малом уровне допирования в σ -зонах состояния с $|q| = q < q_F$ свободны, а энергия Ферми имеет вид

$$\epsilon_F = \alpha_p + 4\beta(1 - q_F^2/8).$$

В этом случае очевидное условие

$$\epsilon_{\max} = \epsilon_F \text{ или } \Delta\alpha' = -\beta q_F^2/2, \quad (13)$$

где обе части зависят от уровня допирования, определяет критическое значение концентрации допанта x_c . При допировании выше этого уровня электроны должны покидать также и π -зоны, и эти зоны в свою очередь также становятся частично

заполненными. Вблизи потолка двумерной зоны мы имеем $q_F^2 = 2\pi\kappa$. Подстановка этого значения в (13) дает

$$x_c = \frac{(U_{p'p} - U_{pp}/2) n_s}{2\pi\beta - (U_{p'p} - U_{pp}/2)}. \quad (14)$$

Мы видим, что при

$$(U_{p'p} - U_{pp}/2) > 0 \text{ и } 2\pi\beta - (U_{p'p} - U_{pp}/2) > 0$$

наша модель предсказывает существование положительной критической концентрации допанта x_c . Полагая, что заселенность $4s$ -орбиталей меди не превышает нескольких сотых электрона, а комбинации энергетических параметров в числителе и знаменателе имеют один порядок величины, мы приходим к выводу, что критическая концентрация допанта, определенная в нашей модели, и критическая концентрация, выше которой экспериментально наблюдаются сверхпроводящие состояния в купратах состава $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$, имеют один порядок величины. Для того, чтобы подробнее исследовать эту связь, в последней части статьи мы постарались разобраться с электронными параметрами нашей пятизонной модели и провели численные расчеты электронной структуры слоя CuO_2 . Однако, прежде чем перейти к расчетам, продолжим качественное исследование нашей модели.

Рассмотрим случай, когда $t = 0$, а $\beta' \neq 0$. Тогда энергии коллективизированных электронов можно получить, диагонализуя соответствующий 4×4 -блок матрицы (8). Его собственные значения имеют вид

$$\begin{aligned} \epsilon_k^{\lambda} = & (\alpha_p + \alpha_{p'})/2 + 4\kappa\beta S_{k_x} S_{k_y} + \\ & + \lambda (\Delta\alpha'^2/4 + 16\beta'^2 C_{k_x}^2 C_{k_y}^2)^{1/2}, \end{aligned} \quad (15)$$

где наряду с $\kappa = \pm 1$ введено новое квантовое число $\lambda = \pm 1$. В случае $\beta' \neq 0$, когда разрешены перескоки электрона между базисными орбиталями кислорода разных типов (см. рис. 1), классификация состояний по их происхождению из базисных состояний кислорода σ - или π -типа, строго говоря, теряет смысл и заменяется классификацией по λ . Вместе с тем в углах зоны Бриллюэна сохраняется старая классификация, так как в точках M исчезают члены матрицы (8), которые смешивают состояния σ - и π -типа. В любом из углов зоны Бриллюэна две верхние заполненные зоны имеют одно и то же значение κ и разные значения λ . Разность энергий двух заполненных зон, как и в случае $\beta' = 0$, равна $\Delta\alpha'$. Вблизи углов Бриллюэна поправка к энергиям зон от смешивания σ - и π -состояний пропорциональна четвертой степени малого параметра q , тогда как сами энергии квадратичны по q . Эти соображения вселяют надежду на то, что наши качественные рассуждения и заключения о критической концентрации допантов, сделанные выше при $\beta' = 0$, $t \neq 0$, сохраняют свою силу и при $\beta' \neq 0$. Проведенные ниже численные расчеты подтвердили этот вывод.

Предварим численные оценки оценками электронных параметров модели. Надо показать, что проблеме непротиворечивого определения параметров до сих пор не уделялось достаточного внимания. Стандартный ход здесь состоял в том, чтобы подогнать зонную структуру, полученную в рамках какой-либо ограниченной модели (подобный предложенный выше), к результатам так называемого «полного» расчета методом локального функционала плотности и таким образом определить параметры модели. Надо ли говорить, что этот способ лишен всякого смысла: расчеты методом локального функционала плотности согласованно предсказывают появление металлического состояния для недопированных плоскостей CuO_2 . Что тут можно подогнать? Еще один характерный пример выбора параметров — это выбор для параметра U_{pp} нулевого значения [30] при том, что, согласно атомным данным $U_{pp} \approx U_{pp}$ [32].

Рассмотрим сначала параметры притяжения электронов к остову ϵ_s и ϵ_p . Параметр ϵ_s описывает притяжение электронов на $4s$ -орбитали к остову иона Cu^{2+} . Он равен атомному параметру притяжения W_s плюс g_{sd} (параметр Олсари кулоновского отталкивания $4s$ -электронов от $3d$ -электронов), умноженному на число d -электронов (т. е. на 9) [33]. Используя известные значения $W_s = -109,86$ эВ и $g_{sd} = 10,25$ эВ [33], получаем $\epsilon_s = -17,61$ эВ. Параметр ϵ_p описывает притяжение электрона на $2p$ -орбитали иона O^{2-} к остову при условии, что $2s$ - и $2p_z$ -орбитали кислорода дважды заполнены. Параметр ϵ_p равен атомному параметру W_p плюс $2g_{sp}$ (энергия отталкивания от двух электронов, занимающих $2s$ -орбиталь) плюс $2g_{pp'}$ (энергия отталкивания от двух электронов, занимающих $2p_z$ -орбиталь). Используя известные значения [32] $W_p = -85,39$ эВ, $\gamma_{xy} = 13,10$ эВ, $\gamma_{xx} = 15,00$ эВ и соотношения

$$(xy|xy) = (\gamma_{xx} - \gamma_{xy})/2,$$

$$g_{sp} = \gamma_{sp} - (sx|sx)/2 = 13,25 \text{ эВ},$$

$$g_{pp'} = \gamma_{xy} - (xy|xy)/2 = 12,15 \text{ эВ},$$

получаем $\epsilon_p = -34,59$ эВ. Необходимо заметить, однако, что оценки параметров остонового притяжения, сделанные на основе одних только атомных данных, недостаточны для наших целей. Параметры притяжения ϵ_s и ϵ_p должны учитывать также влияние электрического поля всех остальных зарядов кристалла на энергии электронов. Это влияние передается величиной ΔV_M — разностью потенциалов поля Маделунга между соседними атомами Cu и O в плоскости CuO_2 . Чтобы учесть поле Маделунга в одноцентровых параметрах притяжения, необходимо сделать замену

$$\epsilon_s \rightarrow \epsilon_s + e\Delta V_M.$$

Используя значение $\Delta V_M = 49,2$ В, найденное для La_2CuO_4 в приближении точечных зарядов [34], получаем $\epsilon_s = 31,6$ эВ.

Обратимся теперь к оценке параметров перескока электронов и электрон-электронного взаимодействия. Для атома кислорода $U_{pp} = \gamma_{xx} = 15,00$ эВ и $U_{pp'} = g_{pp'} = 12,15$ эВ. Согласно Хиршу [35], при описании сверхпроводящих купратов необходимо учесть более диффузный характер атомных орбиталей дианиона O^{2-} по сравнению с атомом кислорода. Это отражается в использовании уменьшенного значения орбитальной экспоненты ζ_0 , применяемой для расчета параметров резонансного взаимодействия с участием этих орбиталей. В отличие от Хирша [35] мы не пересчитывали параметры кулоновского отталкивания на кислороде, оставив их значения, полученные из атомных спектров. Орбитальная экспонента ζ_0 для $2p$ -орбитали атома кислорода, определенная по правилам Слэтера, имеет стандартное значение: 2,275. Для орбитали дианиона кислорода O^{2-} мы используем уменьшенное значение $\zeta_0 = 1,4$. Для орбитальной экспоненты ζ_{Cu} для $4s$ -орбитали атома меди мы сохраним стандартное значение, равное 1,95 [10]. Оценивая резонансные параметры согласно [10], мы имеем (в эВ)

$$t = 19,3S_{sp}, \quad \beta = 31S_{pp}, \quad \beta' = 31S_{pp'},$$

где S_{sp} , S_{pp} и $S_{pp'}$ — интегралы перекрывания орбиталей пар $4s - 2p_\sigma$, $2p_\sigma - 2p_\sigma$ и $2p_\sigma - 2p_\pi$, соответственно. Приняв стандартное расстояние $\text{Cu} - \text{O}$ равным $1,89 \text{ \AA}$, получаем $t = 7,0$, $\beta = 3,26$ и $\beta' = 1,9$ эВ.

Заметим, что резонансные параметры или параметры перескока электронов являются наиболее трудно определяемыми параметрами в квантовой теории. Оценка параметров β и β' , сделанная выше, является традиционной для метода типа NDO (нулевого дифференциального перекрывания). Величина параметра

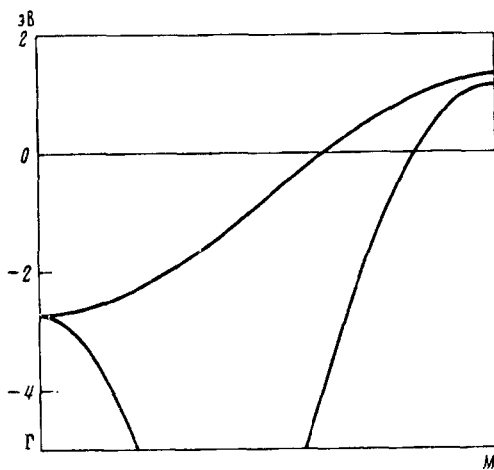


Рис. 3. Энергии зон слоя CuO_2 при $x \neq 0$ вдоль линии, соединяющей точки Γ и M пространства квазиимпульсов (см. рис. 2). Показана частично заполненная зона с $\lambda = 1$ (верхняя) и часть полностью заполненной зоны с $\lambda = -1$

t , оцененного по рецепту работы [10], кажется слишком большой. В принципе, пока у нас нет никаких жестких ограничений или правил для выбора параметров перескока между $4s$ -АО переходного металла (меди) и $2p$ -АО кислорода в этом типе соединений. Ситуация в данной модели и в модели, рассмотренной в работе [10], отличается во многих отношениях: в настоящей работе взят более простой базис (без $4p$ -орбиталей на атоме меди), не учтены явно кулоновские взаимодействия между АО соседних атомов и рассматривается более простой слой CuO_2 вместо слоя CuO_4 и т. д. В работе [18] мы получили качественно правильное описание экспериментальной ситуации с электронной структурой высокотемпературных сверхпроводников в рассматриваемой модели, когда мы уменьшили примерно на одну треть величины электронных параметров на кислороде по сравнению с их спектроскопическими значениями и взяли величины t , β и β' , приведенные выше. В настоящей работе мы сохранили спектроскопические значения электронных параметров на кислороде, но взамен мы уменьшили значение параметра t и взяли его равным $t = 4$ эВ. Мы вернемся к проблеме выбора оптимальных параметров в дальнейшем, например, при обсуждении магнитных характеристик высокотемпературных сверхпроводников.

Результаты расчета зонной структуры недопированного слоя CuO_2 ($x = 0$) с выбранными выше параметрами представлены на рис. 3. Получены следующие заселенности АО: $n_s = 0,155$, $n_p = 1,923$, $n_p = 1,999$. Прежде всего отметим, что, несмотря на заметную величину параметра перескока β' , качественная картина зонной структуры и электронных заселенностей АО не отличается от приближенной, полученной выше для случая $\beta' = 0$. Значение n_s с хорошей точностью воспроизводится формулой (10) ($\Delta\alpha \approx 28,7$ эВ). При формировании основного состояния коллективизированных электронов происходит небольшой перенос электронов с σ - (незаштрихованных) орбиталей атомов кислорода на $4s$ -орбиталь меди, тогда как электроны с π - (заштрихованных) орбиталей кислорода остаются на своих местах. Аналогичная ситуация имеет место и при ненулевой концентрации допанта ($x \neq 0$). Допирование, главным образом, приводит к уменьшению заселенности n_p σ -орбиталей кислорода. Так, при концентрации допанта $x = 0,03$ заселенности АО составляют: $n_s = 0,153$, $n_p = 1,908$, $n_p = 1,999$. Сравнение с результатами расчета, проведенного при нулевом уровне допирования, показывает, что заметно изменилась только заселенность n_p σ -орбиталей кислорода, тогда как все остальные заселенности остались неизменными.

Следует обратить внимание на детали зонной структуры вблизи угла зоны Бриллюэна (рис. 3). Здесь две верхние заполненные зоны имеют максимумы. Полученная электронная структура слоя CuO_2 отвечает диэлектрическому состоянию: заполненные зоны отделены от свободных значительной энергетической щелью. Однако вряд ли следует думать, что возможные оптические межзонные переходы имеют характерную энергию порядка $\varepsilon_s - \varepsilon_p$. Скорее всего, при таких переходах электроны попадают не на s -зону нашей модели, расположенную очень высоко, а на некоторую более низкую незаполненную зону, не рассмотренную в нашей модели. Тем не менее мы теперь видим, что La_2CuO_4 является диэлектриком из-за четного числа валентных электронов в элементарной ячейке слоя CuO_2 . Такая зонная структура согласуется с результатами измерений константы Холла и сопротивления для $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ при 77 К в зависимости от x [36]. Отметим, что в работе [36] для объяснения типичного полупроводникового характера поведения константы Холла и сопротивления в области легкого допирования ($x < 0,15$) было предположено, что La_2CuO_4 является моттовским изолятором (см. также [31]), тогда как в нашей модели La_2CuO_4 является изолятором по более естественным и фундаментальным причинам.

Допирование на ранней стадии меняет степень заполнения только верхней заполненной зоны. При $x \neq 0$ появляются незаполненные состояния вблизи потолка кислородной зоны с $\lambda = 1$. Это должно приводить к появлению низкоэнергетического межзонного поглощения, отвечающего переходам между заполненными состояниями с $\lambda = -1$ и энергиями ε_k^{*-} и свободными состояниями с $\lambda = 1$ и энергиями ε_k^{*+} (при $q < q_F$). Оценить энергии этих переходов можно, если заметить, что единственным результатом резонансного взаимодействия σ -орбиталей кислорода с $4s$ -орбиталями меди является изменение эффективных параметров α_p и $\alpha_{p'}$, которое приводит к ненулевой разности $\Delta\alpha' = \alpha_p - \alpha_{p'}$, пропорциональной $n_s + x$ (см. (10), (12)). Межзонные переходы разрешены между состояниями зон с $\lambda = \pm 1$ с одинаковыми значениями k (или q) при условии, что $q < q_F$. Энергии прямых межзонных переходов равны

$$\hbar\Omega_k = (\Delta\alpha'^2 + 64\beta'^2 C_{kx}^2 C_{ky}^2)^{1/2}. \quad (16)$$

Полагая, что уровни допирования и, соответственно, q_F не велики, получаем простую оценку:

$$\hbar\Omega_q = (\Delta\alpha'^2 + 4\beta'^2 q_x^2 q_y^2)^{1/2}.$$

При $x \neq 0$ разрешенные переходы занимают полосу энергий между

$$\hbar\Omega_0 = |\Delta\alpha'| \text{ и } \hbar\Omega_F = (\Delta\alpha'^2 + \beta'^2 q_F^4)^{1/2},$$

где по-прежнему $q_F^2 = 2\pi x$, а $\Delta\alpha'$ определено выражением (12). При $x = 0,03$ в результате расчета по формуле (16) имеем

$$\hbar\Omega_0 = 0,43, \quad \hbar\Omega_F = 0,56 \text{ эВ}.$$

Эти результаты находятся в примечательном согласии с экспериментальными данными по зависимости коэффициента отражения от концентрации допанта [31]. При $x = 0$ коэффициент отражения в средней ИК-области ($\approx 0,5$ эВ) незначителен ($\approx 0,1$). Допирование приводит к появлению в спектре отражения широкой полосы с максимумом при 0,4–0,5 эВ и с четким краем при 0,83 эВ в коротковолновой области [31, 37]. Эта полоса не была до сих пор удовлетворительно интерпретирована, хотя ее вероятная связь с некоторым электронно-дырочным возбуждением допускалась в [37] наряду с другими возможностями. В нашем подходе поглощение в средней ИК-области возникает естественно при ненулевой концентрации допанта x , причем интенсивность полосы растет с x , а ее положение практически не изменяется. Именно такими характеристиками

обладает экспериментально обнаруженное отражение и именно эти его черты вызывали наибольшие трудности при теоретической интерпретации [37]. Все это может служить дополнительным аргументом в пользу предлагаемой модели.

Дальнейшее допирование приводит к тому, что уровень Ферми, находящийся в верхней зоне с $\lambda = 1$, может опуститься до значения ϵ_{\max} (потолок зоны с $\lambda = -1$). Уже известное условие $\epsilon_{\max} = \epsilon_F$ определяет критическую концентрацию допантов. Для принятых нами значений параметров $x_c = 0,05$. Это совпадает со значением концентрации допантов, выше которого в купратах состава $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ удается обнаружить сверхпроводящую фазу [38]. На основании одних только что проведенных расчетов электронной структуры мы не можем утверждать, что существует прямая связь между возникновением сверхпроводящей фазы и появлением дырок во второй заполненной λ -зоне. Однако существование в нашей модели естественного критического значения концентрации допантов, совпадающего с критическим значением, при котором сверхпроводимость появляется экспериментально, позволяет предположить, что сверхпроводящие свойства купратов каким-то образом связаны с проникновением носителей на орбитали λ -типа атомов кислорода. В литературе и ранее существовали указания на возможность механизма ВТСП с носителями именно на орбиталях кислорода λ -типа [39], основанные на совершенно иных предположениях.

ЭЛЕКТРОННЫЕ $d - d$ -ПЕРЕХОДЫ В ИОНАХ МЕДИ КАК ВОЗМОЖНАЯ ПРИЧИНА ОПТИЧЕСКОГО ПОГЛОЩЕНИЯ

Как отмечалось выше, в современных теориях электронного строения высокотемпературных сверхпроводников при выборе модели для слоя CuO_2 , содержащего ионы меди Cu^{2+} ($3d^9$) и кислорода O^{2-} , обычно постулируется локализованная функция Хартри — Фока для всех электронов слоя, при построении которой используется гибридизация d -орбиталей меди и p -орбиталей кислорода. Поскольку верхняя зона при таком описании оказывается заполненной только наполовину, то для объяснения диэлектрического поведения вещества постулируется мотт-халбардовское расщепление этой зоны на две (одну — полностью заполненную и другую — свободную) зоны, разделенные щелью Δ . Далее предполагается, что спектры отражения для ВТСП-систем в области 1,0–2,5 эВ связаны с электронными переходами либо между халбардовскими зонами, либо между $2p$ -зонами кислорода и верхней халбардовской зоной, а величина низкоэнергетического края в этих спектрах, которая в зависимости от типа высокотемпературных сверхпроводников оказалась порядка 1,4–1,8 эВ [40], как раз и равна щели Δ . В экспериментальных и теоретических работах переходы в купратах при 1,5–2,0 эВ с завидным единогласием классифицируют как переходы с переносом заряда $\text{O}_{2p} \rightarrow \text{Cu}_{3d}$ и рассматривают их как одно из важнейших подтверждений описания сверхпроводящих купратов в терминах «изоляторов с переносом заряда». Между тем отнесение переходов при 1,5–2,0 эВ никогда не было подтверждено независимо. Экспериментальные данные в свою очередь не дают сделать такое отнесение недвусмысленно. Согласно [41], силы осцилляторов для данного перехода составляют 0,2–0,4 в зависимости от структуры кристалла, что вполне может быть интерпретировано и как переход с переносом заряда, и как $d - d$ -переход, подобный переходам в комплексах переходных металлов.

В развитой нами выше модели нет необходимости в мотт-халбардовском расщеплении для объяснения диэлектрического антиферромагнитного состояния слоев CuO_2 , а спектры отражения в области 1,0–2,5 эВ мы связываем с $d - d$ -электронными переходами в ионах меди Cu^{2+} ($3d^9$), окруженных анионами кислорода O^{2-} . Мы приведем здесь некоторые результаты наших оценок энергий $d - d$ -переходов в высокотемпературных сверхпроводниках, применив развитый нами ранее

для расчета энергий $d-d$ -электронных переходов в комплексах переходных металлов метод эффективного гамильтониана кристаллического поля [10].

В качестве модели мы рассмотрим кластеры CuO_6^{10-} при экспериментальных значениях геометрических параметров. В оболочке иона Cu^{2+} ($3d^9$) находится одна дырка, и поэтому $d-d$ -переходы можно рассматривать как переходы одной дырки с орбитали основного состояния $d_x^2-y^2$ на орбитали d_{xy} , d_{z^2} , d_{xz} , d_{yz} .

Для псевдооктаэдрического кластера CuO_6^{10-} с длинами связей $R(\text{Cu}-\text{O}_{eq}) = 1,89$ и $R(\text{Cu}-\text{O}_{ax}) = 2,40 \text{ \AA}$ при использовании стандартных параметров метода [10] были найдены следующие энергии возбуждений d -дырки: 1,54 эВ ($\rightarrow d_{xy}$), 1,73 эВ ($\rightarrow d_{z^2}$), 2,00 эВ ($\rightarrow d_{xz}$). Эти энергии сопоставимы с экспериментальными и рассчитанными нами энергиями переходов 0,79 эВ ($\rightarrow d_{z^2}$), 1,19 эВ ($\rightarrow d_{xz}$), 1,22 эВ ($\rightarrow d_{xy}$) [42] для кластера $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ с длинами связей $R(\text{Cu}-\text{O}_{eq}) = 1,99$ и $R(\text{Cu}-\text{O}_{ax}) = 2,30 \text{ \AA}$.

Предварительные результаты наших расчетов показывают, что наше предположение о том, что первый оптический переход в высокотемпературных сверхпроводниках, полученных на основе оксидов меди, обусловлен электронными $d-d$ -переходами в ионах меди, весьма правдоподобно.

Дальнейшие исследования электронной структуры сверхпроводящих купратов продолжаются в нашей группе в рамках предложенных выше представлений.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 94-03-09902). Работа одного из авторов (И. А. М.) частично была поддержана грантом фонда Сороса, присужденным Американским Физическим Обществом.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bednorz T. G., Müller K. A. // Z. Phys. B. 1986. В. 64. S. 189.
2. Harrison W. A. Electronic structure and the properties of solids. W. H. Freeman and Co., 1980. (Русский перевод: Харрисон У. Электронная структура и свойства твердых тел. Физика химической связи. Т. 2. М.: Мир, 1983).
3. Чугреев А. Л., Мисуркин И. А. // ФТТ. 1988. Т. 30. № 4. С. 1043.
4. Misurkin I. A., Zhuravleva T. S., Geskin V. M. et al. // Phys. Rev. B. 1994. V. 49. № 11. P. 7178.
5. Misurkin I. A., Tchougreff A. L. // J. Chem. Phys. 1994. V. 100. № 3. P. 2223.
6. Frenkel Ja. // Phys. Rev. 1931. V. 37. № 1. P. 17.
7. Gutmann F., Lyons L. E. Organic semiconductors. J. Wiley and Sons, 1967. (Русский перевод: Гутман Ф., Лайонс Л. Органические полупроводники. М.: Мир, 1970).
8. Koiller B., Falicov L. M. // J. Phys. C. 1974. V. 7. P. 299.
9. Hubbard J., Rimmer D. E., Hopgood F. R. A. // Proc. Phys. Soc. 1966. V. 88. P. 13.
10. Soudakov A. V., Tchougreff A. L., Misurkin I. A. // Theor. Chim. Acta. 1992. V. 83. P. 389.
11. Mei C.-J., Smith V. H., Jr. // Int. J. Quant. Chem. Quant. Chem. Symposium. 1993. № 27. P. 186.
12. Dagotto E. // Rev. Mod. Phys. 1994. V. 66. № 3. P. 763.
13. Beyers R. B., Parkin S. S. P., Lee V. Y. et al. // IBM J. Res. Develop. 1989. V. 33. № 3. P. 228.
14. Routbort J. L., Rothman S. J. // J. Appl. Phys. 1994. V. 76. № 10. P. 5615.
15. Isawa K., Tokiwa-Yamamoto A., Itoh M. et al. // Appl. Phys. Lett. 1994. V. 65. № 16. P. 2105.
16. Hewat A. W. // Physica scripta. 1991. V. 44. № 1. P. 38.
17. Чугреев А. Л., Мисуркин И. А. // ЖФХ. 1995. Т. 69. № 3. С. 490.
18. Чугреев А. А., Мисуркин И. А. // ЖФХ. 1995. Т. 69. № 4. С. 655.
19. Kambe S., Kishio K., Kitazawa K. et al. // Chem. Lett. 1987. P. 597.
20. Kishio K., Kitazawa K., Sugii N. et al. // Chem. Lett. 1987. P. 635.
21. Hasegawa T., Kishio K., Aoki M. et al. // J. Appl. Phys. Jap. 1987. V. 26. P. L337.
22. Kishio K., Hasegawa T., Aoki M. et al. // J. Appl. Phys. Jap. 1987. V. 26. P. L391.
23. Anderson P. W. // Science. 1987. V. 235. P. 1196.
24. Zhang F. C., Rice T. M. // Phys. Rev. B. 1988. V. 37. P. 3759.
25. Emery V. J. // Phys. Rev. Lett. 1987. V. 58. P. 2794.
26. Emery V. J., Reiter G. // Phys. Rev. B. 1988. V. 38. P. 4547.
27. Emery V. J., Reiter G. // Phys. Rev. B. 1988. V. 38. P. 11938.
28. Stechel E. B., Jennison D. R. // Phys. Rev. B. 1988. V. 38. P. 4632.
29. Annett J. F., Martin R. M. // Phys. Rev. B. 1990. V. 42. P. 3929.
30. Entel P., Zielinski J. // Phys. Rev. B. 1990. V. 42. P. 307.
31. Kitazawa K. // IBM J. Res. Develop. 1989. V. 33. P. 201.
32. Мисуркин И. А., Овчинников А. А. // Оптика и спектроскопия. 1971. Т. 30. С. 616.

33. *Disipio L., Tondello E., De Michelis G., Oleari L.*//Chem. Phys. Lett. 1971. V. 11. P. 287.
34. *Torrance J. B., Lacorro P., Asavaroengchai C., Metzger R. M.*//J. Sol. St. Chem. 1991. V. 90. P. 168.
35. *Hirsh J. E.*//Phys. Rev. B. 1993. V. 48. P. 9815.
36. *Ong N. P., Wang Z. Z., Clayhold J. et al.*//Phys. Rev. B. 1987. V. 35. P. 8807.
37. *Тимуск Т., Таннер Д. В.*//Физические свойства высокотемпературных сверхпроводников. М.: Мир, 1990. С. 341.
38. *Биргенау Р., Ширани Г.*//Там же. С. 163.
39. *Guo Y., Langlois J.-M., Goddard III W. A.*//Science. 1988. V. 239. P. 896.
40. *Cooper S. L., Thomas G. A., Millis A. J. et al.*//Phys. Rev. B. 1990. V. 42. P. 10785.
41. *Tokura Y., Koshihara S., Arima T. et. al.*//Phys. Rev. B. 1990. V. 41. P. 11657.
42. *Судаков А. В., Чугреев А. Л., Мисуркин И. А.*//ЖФХ. 1994. Т. 68. № 7. С. 1256.

Научно-исследовательский
физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова
Москва

Поступила в редакцию
15.04.1995