

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 531.9

ЭЛЕКТРОННЫЕ $d-d$ -ПЕРЕХОДЫ В ИОНАХ МЕДИ ПРИ ОПТИЧЕСКОМ ПОГЛОЩЕНИИ В ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ СВЕРХПРОВОДНИКАХ

© 1997 г. А. Л. Чугреев, И. А. Мисуркин

Государственный научный центр Российской Федерации

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

Поступила в редакцию 26.02.96 г.

С помощью метода эффективного гамильтониана кристаллического поля вычислены энергии переходов для электронных $d-d$ -возбуждений в кластерах $\text{CuO}_n^{2(n-1)-}$ для таких значений n и геометрических параметров кластеров, которые соответствуют разным кристаллографическим классам высокотемпературных сверхпроводящих купратов. Показано, что вычисленные энергии переходов с высокой точностью совпадают с положениями экспериментальных максимумов в оптических спектрах отражения купратов в области 1.5–2.5 эВ. Приведены аргументы в пользу того, что эти максимумы обусловлены электронными $d-d$ -переходами в $3d$ -оболочках ионов меди.

Выбор модели для электронной структуры высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП) является центральной проблемой при теоретическом объяснении электронных свойств этих материалов. В работах [1–3] была предложена модель электронного строения купратных высокотемпературных сверхпроводников, согласно которой в веществе хорошо обособлены электроны положительно заряженных ионов редкоземельных элементов и отрицательно заряженных перовскитовых слоев CuO_n , электроны которых в свою очередь разделены на две группы: валентные делокализованные электроны, которые могут находиться на $2p$ -орбиталях атомов кислорода и на $4s$ - и $4p$ -орбиталях атомов меди, и локализованные $3d$ -электроны атомов меди. С учетом такого разделения электронов на хорошо обособленные группы была предложена волновая функция, отличная от хартри-фоковской, как для электронов всего вещества, так и для электронов перовскитового слоя. Исключение возможности гибридизации d -орбиталей меди и p -орбиталей кислорода из определения пробной волновой функции электронов отличает нашу модель электронного строения от большинства ВТСП-моделей, постулирующих эту гибридизацию (см., например, [4] и литературу в работах [1–4]).

Напомним, что проблема выбора волновой функции для оксидов переходных металлов обсуждалась более 25 лет назад [5]. Основным был вопрос, почему, к примеру, оксиды переходных металлов MnO , FeO , CoO , NiO или соединения переходных металлов со структурой перовскита являются магнитными диэлектриками независимо от того, четное или нечетное число d -электронов содержится в каждом ионе переходного металла. В качестве решения проблемы было предложено

считать d -электроны локализованными, что сразу превращало кристалл в диэлектрик, и одновременно приводило к решетке локализованных магнитных моментов. Это в свою очередь позволяло описывать магнитные свойства в терминах гайзенберговских спинов. Эти общие соображения были использованы нами в [1] при выборе волновой функции для электронов CuO_2 -слоя.

Волновая функция электронов CuO_2 -слоя является произведением локализованных функций d -электронов и делокализованных функций коллективизированных электронов, для которых все зоны полностью заполнены. Поэтому ВТСП, хотя они и содержат CuO_2 -слои с нечетным числом d -электронов в ионах $\text{Cu}^{2+}(3d^9)$, будут диэлектриками. В работах [2, 3] мы объяснили: а) появление низкоэнергетической полосы в спектре отражения купратов состава $\text{La}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_4$ (где M — двухвалентный катион) при ненулевом уровне допирования x и б) типичное для полупроводников поведение константы Холла и сопротивления в области умеренного допирования. Кроме того, в нашей модели существует критическая концентрация примесных атомов x_c , при которой электронная структура слоя приобретает качественные черты. Если при $x < x_c$ в системе коллективизированных электронов слоя существует одна частично заполненная зона (металлического характера), то при $x \geq x_c$ существуют две частично заполненные зоны. Рассчитанная величина $x_c = 0.09$ совпадает с той, при которой в эксперименте наблюдается появление сверхпроводящей фазы. Наличие двух незаполненных зон, возможно, является ключом к объяснению механизма сверхпроводимости в ВТСП разных типов, включая оксидные сверхпроводники без CuO_2 -плоскости.

В современных теориях электронного строения ВТСП старые идеи о строении перовскитов и оксидов переходных металлов не были использованы, и при выборе модели для CuO_2 -слоя, содержащего ионы меди $\text{Cu}^{2+}(3d^9)$ и кислорода O^{2-} , постулировалась делокализованная функция Хартри-Фока для всех электронов слоя (см., например, литературу в [1, 3]), включающая гибридизацию d -орбиталей меди и p -орбиталей кислорода. Поскольку верхняя зона при таком описании оказывалась заполненной только наполовину, то для объяснения диэлектрического поведения постулировалось мотт-хаббардовское расщепление этой зоны на две (одну полностью заполненную и другую свободную) зоны, разделенные щелью Δ . Далее предполагалось, что спектры отражения для ВТСП в области 1.0–2.5 эВ связаны с электронными переходами либо между хаббардовскими зонами, либо между $2p$ -зонами кислорода и верхней хаббардовской зоной [6], а величина низкоэнергетического края в этих спектрах, которая в зависимости от типа ВТСП оказалась порядка 1.4–1.8 эВ [7], как раз и равна щели Δ . В экспериментальных и теоретических работах электронные 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 как одно из важнейших подтверждений описания сверхпроводящих купратов в терминах “изолятор с переносом заряда” [8]. Между тем, такое отнесение переходов при 1.5–2.0 эВ никогда не было подтверждено независимо. Имеющиеся экспериментальные данные не позволяют считать такую интерпретацию переходов единственно правильной. Согласно [9], силы осцилляторов для данного перехода составляют $f = 0.2\text{--}0.4$ для разных типов ВТСП-кристаллов. Такие величины сил осцилляторов могут иметь как переходы с переносом заряда, так и эффективно разрешенные внутриионные $d-d$ -переходы, подобные переходам в комплексах переходных металлов. Между тем, в большинстве работ, посвященных спектроскопическому исследованию сверхпроводящих купратов и соответствующих исходных соединений, не принимается во внимание возможность $d-d$ -переходов в d -оболочках ионов Cu^{2+} . Однако такие переходы должны наблюдаться так же, как они наблюдаются в гексагидратных комплексах меди(II) и других подобных соединениях. При этом энергии этих $d-d$ -переходов лежат именно в интервале 1–2 эВ. Например, цвет медного купороса связан именно с такими переходами.

В данной работе мы оценим энергии $d-d$ -переходов в ВТСП-купратах с помощью метода эффективного гамильтониана кристаллического поля (ЭГКП), развитого нами ранее для расчета энергий $d-d$ -электронных переходов в комплексах переходных металлов [10–12]. В качестве мо-

дели мы рассмотрим кластеры $\text{CuO}_n^{2(n-1)-}$ при экспериментальных значениях геометрических параметров. В оболочке иона $\text{Cu}^{2+}(3d^9)$ 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} . Соответствующие энергии имеют вид:

$$E(d_{x^2-y^2} \rightarrow d_{xy}) = 10Dq,$$

$$E(d_{x^2-y^2} \rightarrow d_{z^2}) = 4Ds + 5Dt,$$

$$E(d_{x^2-y^2} \rightarrow d_{xz}, d_{yz}) = 10Dq + 3Ds - 5Dt,$$

где Dq , Ds и Dt – стандартные обозначения параметров кристаллического поля.

Кластер $\text{CuO}_n^{2(n-1)-}$ в кристалле отличается от изолированной молекулы в двух отношениях. Во-первых, электроны на атомах кластера испытывают действие электрического поля от всех остальных зарядов кристалла. Это маделунговское поле стремится разделить заряды в кристалле, и его влияние может быть передано соответствующей поправкой к стандартным одноэлектронным параметрам [13] $\chi_s = 1/2(I_s + A_s) = 25.39$ эВ и $\chi_p = 1/2(I_p + A_p) = 9.111$ эВ атомов кислорода.

Оценка маделунговского поля в соединении La_2CuO_4 в приближении точечных зарядов, отвечающих формальным степеням окисления (La^{3+} , Cu^{2+} , O^{2-}), приводит к увеличению притяжения электронов к этому O на 49.22 эВ [14, 15]. Заметим, что величина $e\Delta V$, которую следует добавить к остовному потенциалу атомов кислорода при расчетах CuO_2 -слоя в ограниченном базисе и без явного учета межатомного кулоновского взаимодействия [2, 3], не совпадает с добавкой, которую следует сделать при расчете кластера CuO_6^{10-} в базисе валентных состояний. В кластере CuO_6^{10-} межатомное кулоновское взаимодействие учтено явно, и поэтому эта добавка должна быть вкладом только от зарядов вне кластера. Для кластера с точечными зарядами разность потенциалов на атомах Cu и O составляет 52 В, так что заряды кластера сами создают практически нужное поле. Поэтому требуется лишь незначительная добавка к параметрам кислорода ($e\Delta V = -3$ эВ) для уменьшения поля на кислороде. С учетом этой добавки параметры атомов O примут значения $\chi_s = 22.39$ эВ и $\chi_p = 6.111$ эВ.

Во-вторых, считается, что атомные орбитали дианионов кислорода значительно более диффузны, чем это предполагают стандартные квантово-химические параметризации. В работе Хирша [16]

Энергии (эВ) $d-d$ -переходов и переходов с переносом заряда, рассчитанные со стандартными параметрами метода ЭГКП [10–12] и сопоставленные с энергиями первого экспериментального максимума (Δ_1) и других максимумов в спектрах отражения разных соединений [7, 17]

Соединение	Z	Δ_1 [7]	$d-d$ -Переходы			Переходы с переносом заряда		
			$\rightarrow d_{xy}$	$\rightarrow d_z$	$\rightarrow d_{xy}, d_{yz}$	Cu3d \rightarrow O2p/Cu4s		
La ₂ CuO ₄	6	1.8	1.54	1.73	2.00	8.47	9.95	10.94
			1.8 ^a	1.96 ^a	2.25 ^a	8.37 ^a	10.11 ^a	11.07 ^a
LaGdCuO ₄	5	1.65	1.40	1.74	1.97	8.81	10.97	11.14
			1.47 ^b					
Eu ₂ CuO ₄	4	1.60	1.62	2.39	2.41			
Nd ₂ CuO ₄	4	1.45	1.49	2.24	2.26	8.80	10.52	11.11
Pr ₂ CuO ₄	4	1.39	1.43	2.18	2.19			

^a С поправкой параметров атомов O на маделунговское поле $e\Delta V = -3$ эВ; ^b с поправкой параметров атомов O на маделунговское поле $e\Delta V = -1$ эВ; ^c положения пиков в спектрах отражения La₂CuO₄ [17].

было предложено уменьшить значение орбитальной экспоненты ζ_0 примерно до 1.0, что значительно меньше стандартного значения 2.275 [13]. В наших работах [2, 3] использовано значение $\zeta_0 = 1.4$. В обоих случаях описание электронной структуры слоя проводилось в ограниченном базисе состояний кислорода, куда были включены только его $2p$ -состояния. В методе ЭГКП [10–12] учтены все валентные орбитали кислорода и меди, и поэтому здесь при расчете энергий $d-d$ -переходов в кластерах CuO_n²⁽ⁿ⁻¹⁾⁻ будет использовано стандартное значение экспоненты $\zeta_0 = 2.275$ [13].

Результаты расчетов различных кластеров со стандартными параметрами метода ЭГКП приведены в таблице. Они свидетельствуют о существовании $d-d$ -переходов именно в области 1.5–2.0 эВ для ВТСП, полученных на основе оксидов меди. Эти предсказания находятся в удовлетворительном согласии с экспериментальными данными [7, 9]. В ряду купратов структурного типа T' (Eu₂CuO₄, Nd₂CuO₄, Pr₂CuO₄, где атомы меди находятся в плоскоквадратной координации с атомами кислорода, координационное число $Z = 4$, длины связей Cu–O равны 1.953, 1.973 и 1.983 Å соответственно) наши расчеты воспроизводят и энергии переходов, и тенденцию их изменения при изменении параметров решетки [7]. Разность потенциалов на атомах Cu и O в плоскоквадратном кластере CuO₄⁶⁻ (в приближении точечных зарядов для геометрии Nd₂CuO₄) оказалась равной 46.76 В, что практически совпадает с разностью маделунговских потенциалов (46.37 В), вычисленной в том же приближении для кристалла Nd₂CuO₄ [14, 15]. Поэтому для купратов этого

структурного типа не нужна перенормировка параметров атомов O.

Определенную проблему представляют энергии переходов в La₂CuO₄ (вытянутый октаэдр; T -фаза, $Z = 6$) и в LaGdCuO₄ (тетрагональная пирамида; T^* -фаза, $Z = 5$) [9]. Прежде всего отмечено расхождение в экспериментальных данных для энергий перехода: в La₂CuO₄ энергии максимумов оцениваются как 1.8 эВ [7] и 2.0 эВ [17], в LaGdCuO₄ – как 1.65 эВ [7] и 1.8 эВ [9]. Рассчитанные энергии перехода оказались более высокими, чем экспериментальные, что противоречит экспериментальным данным. Ситуация существенно улучшается после введения поправок на маделунговское поле от атомов кислорода в кристаллах, расположенных вне кластеров CuO₅⁸⁻ и CuO₆¹⁰⁻, использованных при расчетах энергий $d-d$ -переходов в кристаллах La₂CuO₄ и LaGdCuO₄ соответственно. Как отмечено выше, в кластере CuO₆¹⁰⁻, моделирующего кристаллическое окружение иона Cu²⁺(3d⁹) в La₂CuO₄, электронным параметрам атомов O следует присвоить $e\Delta V = -3$ эВ. Рассматривая LaGdCuO₄ и CuO₅⁸⁻, мы провели расчеты маделунговского поля в этом кластере с точечными зарядами кислорода, что разность потенциалов на атомах кислорода составляет 49 В.

В работе [15], где рассчитаны маделунговские поля для многих оксидов меди, нет данных о величине этой разности потенциалов для кристалла LaGdCuO₄. Однако отмечено [15], что д

оксидов меди с пятикоординированными атомами меди величина разности потенциалов на атомах Cu и O составляет 47–48 В. Например, для $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_{0.2}\text{Sr}_{0.4}\text{CuO}_4$ (T^* -фаза) эта величина равна 47.99 В, а для Gd_2CuO_4 – 46.95 В. Поэтому мы пересчитали параметры кислорода в кластере

CuO_6 на величину $e\Delta V = -1$ эВ и нашли (таблица), что рассчитанная энергия первого перехода в La_2CuO_4 увеличилась до 1.8 эВ, а в LaGdCuO_4 – до 1.47 эВ. Это существенно улучшило согласие с экспериментальными данными. После введения поправок на маделунговские поля от внешних атомов наш метод расчета правильно воспроизвел характерные зависимости величины $10Dq$ для разных соединений.

Рассмотрим теперь среднеэнергетическую часть спектров отражения La_2CuO_4 . Характерной особенностью этих спектров является наличие трех пиков при 6.0, 7.0 и 9.0 эВ [17]. Электронные переходы, отвечающие этим пикам, были интерпретированы [17] как переходы с переносом заряда $\text{O}2p \rightarrow \text{La}5d/4f$. Наши расчеты показали, что в кластере CuO_6^{10-} три наименьшие энергии переходов с переносом заряда $\text{Cu}3d \rightarrow \text{O}2p/\text{Cu}4s$ лежат в интервале от 8 до 11 эВ. В кристалле La_2CuO_4 состояния $\text{O}2p/\text{Cu}4s$ размоются в зоны [1–3], энергии нижайших уровней этих зон будут меньше найденных нами значений на несколько электронвольт (порядок величины параметров перескока электронов в зонах), и энергии переходов с переносом заряда попадут в область экспериментально наблюдаемых переходов.

В заключение сопоставим полученные нами результаты с существующей в литературе интерпретацией оптических спектров купратов в области энергий 1–2.5 эВ. Наши энергии сопоставимы с энергиями переходов 0.79 эВ ($\rightarrow d_z^2$), 1.19 эВ ($\rightarrow d_{xz}$), 1.22 эВ ($\rightarrow d_{xy}$) [7] для кластера $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ с длинами связей $R(\text{Cu}-\text{O}_{\text{eq}}) = 1.99$ и $R(\text{Cu}-\text{O}_{\text{ax}}) = 2.30$ Å. Предложенная нами интерпретация переходов представляется тем более обоснованной, что в спектрах перовскитов, не со-

держащих d -элементов (например, BaBiO_3), соот-

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 94-03-09902).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Чугреев А.Л., Мисуркин И.А. // Журн. физ. химии. 1995. Т. 69. № 3. С. 490.
2. Чугреев А.Л., Мисуркин И.А. // Там же. 1995. Т. 69. № 4. С. 655.
3. Чугреев А.Л., Мисуркин И.А. // Хим. физика. 1995. Т. 14. № 8. С. 155.
4. Baumgärtel G., Schmalian J., Bennemann K.-H. // Phys. Rev. B. 1993. V. 48. P. 3983.
5. Harrison W.A. Electronic structure and the properties of solids. N.Y.: W.H. Freeman and Company, 1980. (Русский перевод: Харрисон У. Электронная структура и свойства твердых тел. Физика химической связи. Т. 2. М.: Мир, 1983.)
6. Tanner D.B., Timusk T. // Physical Properties of High Temperature Superconductors. V. 3. Ed. by D.M. Ginsberg N.Y.: World Scientific 1992.
7. Cooper S.L., Thomas G.A., Millis A.J. et al. // Phys. Rev. B. 1990. V. 42. P. 10785.
8. Littlewood P.B. // Correlated Electron Systems. V. 9. Ed. by V. J. Emery, N.Y.: World Scientific, 1993. P. 1.
9. Tokura Y., Koshihara S., Arima T. et al. // Phys. Rev. B. 1990. V. 41. P. 11657.
10. Soudackov A.V., Tchongreeff A.L., Misurkin I.A. // Theoret. Chim. Acta. 1992. V. 83. P. 389.
11. Судаков А.В., Чугреев А.Л., Мисуркин И.А. // Журн. физ. химии. 1994. Т. 68. № 7. С. 1256.
12. Судаков А.В., Чугреев А.Л., Мисуркин И.А. // Там же. 1994. Т. 68. № 7. С. 1264.
13. Pople J.A., Beveridge D.L. Approximate molecular orbital theory. N.Y.: McGraw-Hill, Inc. 1970.
14. Torrance J.B., Metzger R.M. // Phys. Rev. Lett. 1989. V. 63. № 14. P. 1515.
15. Torrance J.B., Lacorro P., Asavaroengchai C., Metzger R.M. // J. Sol. St. Chem. 1991. V. 90. P. 168.
16. Hirsh J.E. // Phys. Rev. B. 1993. V. 48. P. 9815.
17. Uchida S., Ido T., Takagi H. et al. // Phys. Rev. B. 1991. V. 43. P. 7942.