

**СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА
И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ**

УДК 531.9:539.2

**ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА ДВУМЕРНОГО СЛОЯ CuO₂
В ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ СВЕРХПРОВОДНИКАХ**

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

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

Поступила в редакцию 24.03.94 г.

Проведено качественное исследование электронной структуры CuO₂-слоя купратных высокотемпературных сверхпроводников с помощью предложенной ранее модели. Проведена оценка электронных параметров для атомных орбиталей атомов меди и кислорода с использованием общих методик квантовой химии. Объяснено появление низкоэнергетической полосы в спектре отражения купратов состава La_{2-x}M_xCuO₄ (где М – двухвалентный катион) при ненулевом уровне допирования *x*. Обнаружено существование критической концентрации *x_c*, при которой электронная структура слоя претерпевает значительные изменения. Получено совпадение рассчитанной величины *x_c* с той, при которой в эксперименте наблюдается появление сверхпроводящей фазы.

В работе [1] была предложена модель электронной структуры CuO₂ слоя купратных высокотемпературных сверхпроводников. В основе модели лежит разделение электронов CuO₂ слоя на две группы: валентные электроны и локализованные *d*-электроны. В настоящей работе будут качественно исследованы возможности предложенной модели для описания экспериментальных характеристик купратных высокотемпературных сверхпроводников.

Обозначения разных типов орбиталей CuO₂-слоя и параметров перескока электронов между орбиталями (*t*, β, β') даны на рисунке в работе [1], в которой получены основные уравнения для валентных электронов. Орбитали атомов кислорода классифицируем как орбитали σ- и π-типа по отношению к связям Cu–O. Базисные орбитали π-типа будут иметь штрих в качестве верхнего индекса. Чтобы получить качественное представление о структуре предлагаемой модели, разрешим сначала перескоки электронов только между кислородными 2*p*-орбиталями одного типа (σ- или π-параметры по отношению к связям Cu–O) и будем считать равными нулю параметры перескоков между 2*p*- и 4*s*-орбиталями (*t* = 0) и между кислородными орбиталями разных типов (β' = 0). Коэффициенты и энергии собственных состояний валентных электронов в этом случае можно найти, диагонализуя матрицу:

$$\begin{vmatrix} \alpha_p & -4\beta S_{kx}S_{ky} & 0 & 0 \\ -4\beta S_{kx}S_{ky} & \alpha_p & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_{p'} & -4\beta S_{kx}S_{ky} \\ 0 & 0 & -4\beta S_{kx}S_{ky} & \alpha_{p'} \end{vmatrix},$$

которая получается из матрицы (8) работы [1] и состоит из двух блоков. Ее собственные значения равны

$$\epsilon_k^{\kappa} = \alpha_p + 4\beta \kappa S_{kx} S_{ky},$$

$$\epsilon_k^{\prime\kappa} = \alpha_{p'} + 4\beta \kappa S_{kx} S_{ky}.$$

Здесь введено квантовое число $\kappa = \pm 1$, обозначения других параметров и величин даны в [1]. Блоховские состояния имеют вид

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

$$\Psi_{k\sigma}^{\prime\kappa} = (1/\sqrt{2}) (\xi'_{k\sigma} - \kappa \eta'_{k\sigma}).$$

Допустим теперь возможность перескоков между состояниями атомов кислорода σ-типа (нештрихованные орбитали) и 4*s*-состояниями атомов меди (*t* ≠ 0). Поскольку состояния атомов кислорода π-типа остаются незатронутыми этим взаимодействием, достаточно рассмотреть соответствующий блок 3 × 3 исходной секулярной матрицы (матрица (8) из работы [1]). В базисе состояний *s*_{kσ} и Ψ_{kσ}^κ этот блок примет вид

$$\begin{vmatrix} \alpha_s & -\sqrt{2}it(S_{kx} - S_{ky}) & -\sqrt{2}it(S_{kx} + S_{ky}) \\ \sqrt{2}it(S_{kx} - S_{ky}) & \epsilon_k^+ & 0 \\ \sqrt{2}it(S_{kx} + S_{ky}) & 0 & \epsilon_k^- \end{vmatrix}.$$

Согласно оценкам (см. ниже), разность Δα = α_s - α_p положительна и велика по сравнению с параметром перескока электронов *t*. Поэтому такие перескоки можно учесть по теории возмущений.

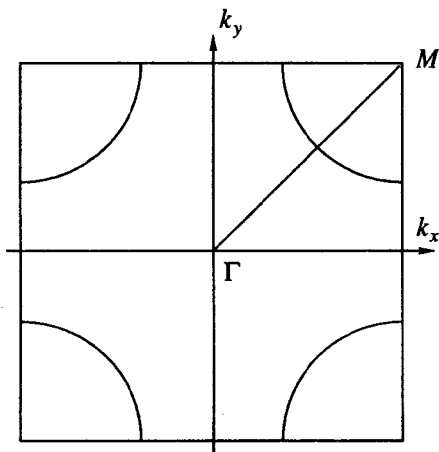


Рис. 1. Зона Бриллюэна CuO_2 -слоя при $x \neq 0$. Показаны линии уровня, отвечающего энергии Ферми ϵ_F (дуги окружностей радиуса q_F с центрами в углах M зоны Бриллюэна).

Состояния, порожденные орбиталями кислорода σ -типа, немного понижаются по энергии:

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

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

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

Так как $\Delta\alpha \gg \beta$, то пренебрежем дисперсией в знаменателе этих выражений и получим окончательно

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

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

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 (штрихованные), не взаимодействуют с остальными, и поэтому $n_{p'} = 2$. Заселенности s - и p -орбиталей определяются найденными выше выражениями для волновых функций зон $\Psi_{k\sigma}^\kappa$. Интегрируя квадрат коэффициента при $s_{k\sigma}$ в функции $\Psi_{k\sigma}^\kappa$ по зоне

Бриллюэна и учитывая условие нормировки для числа электронов

$$n_s + 2n_p + 2n_{p'} = 8,$$

находим заселенности АО в элементарной ячейке:

$$n_s = 2 \frac{2(t/\Delta\alpha)^2}{4\pi^2} \times$$

$$\times \sum_{\kappa} \int_{-\pi}^{\pi} \int_{-\pi}^{\pi} (S_{kx} - \kappa S_{ky})^2 dk_x dk_y = 2(2t/\Delta\alpha)^2, \quad (1)$$

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

Энергии зон ϵ_k^κ и $\epsilon_k^{\prime\kappa}$ достигают максимума в углах зоны Бриллюэна (рис. 1). При этом разность энергий указанных зон в углах зоны Бриллюэна $M = (\pm\pi, \pm\pi)$ равна

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

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

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

Параметры системы (см. ниже) обеспечивают выполнение неравенства

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

и поэтому $\Delta\alpha' < 0$. В данном случае состояния вблизи потолка зоны ϵ_k^κ , порожденной орбиталями σ -типа, оказываются наивысшими заполненными состояниями коллективизированных электронов. Такое расположение зон, характерное для электронов CuO_2 -слоя, оказывается очень важным для дальнейшего.

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 [2]. В нашей модели, в первую очередь, действительно должны освобождаться состояния вблизи потолка зон ϵ_k^κ , порожденных σ -орбиталями. Как следует из выражения для $\Psi_{k\sigma}^\kappa$, основной вклад в эти состояния вблизи потолка зон дают орбитали кислорода. Условие нормировки для числа электронов теперь примет вид

$$n_s + 2n_p + 2n_{p'} = 8 - x. \quad (3)$$

Если учесть, что состояния в зонах σ - и π -типа (штрихованных и нештрихованных) не смешива-

ются, условие нормировки числа электронов можно записать в виде

$$n_{p'} = 2, \\ 2n_p + n_s = 4 - x,$$

где значение n_s по-прежнему определено соотношением (1). Выражение для $\Delta\alpha'$ примет теперь вид

$$\Delta\alpha' = (U_{pp}/2 - U_{p'p'}) (n_s + x) / 2. \quad (4)$$

При низких уровнях допирования электроны будут покидать только верхние уровни двух σ - (нештрихованных) 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, какой из четырех углов зоны Бриллюэна мы рассматриваем. Энергии зонных состояний квадратичны по q вблизи точки M :

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

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

Энергия 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 равна

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

В этом случае очевидное условие

$$\epsilon_{\max} = \epsilon_F \text{ или } \Delta\alpha' = -\beta q_F^2/2, \quad (5)$$

где обе части зависят от уровня допирования, определяет критическое значение концентрации допанта x_c . При допировании выше указанного уровня электроны должны покидать также и π -зоны, и эти зоны, в свою очередь, также становятся частично заполненными. Вблизи потолка двумерной зоны мы имеем $q_F^2 = 2\lambda x$. Подстановка этого значения в (5) дает

$$x_c = \frac{(U_{p'p} - U_{pp}/2) n_s}{2\pi\beta - (U_{p'p} - U_{pp}/2)}. \quad (6)$$

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, ниже мы постарались разобраться с электронными параметрами нашей пятизонной модели и провели численные расчеты электронной структуры CuO_2 -слоя. 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 блок 4×4 матрицы (8) из работы [1]. Его собственные значения имеют вид

$$\epsilon_k^{\kappa,\lambda} = (\alpha_p + \alpha_{p'})/2 + 4\kappa\beta S_{kx}S_{ky} + \\ + \lambda (\Delta\alpha'^2/4 + 16\beta'^2 C_{kx}^2 C_{ky}^2)^{1/2}, \quad (7)$$

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. рисунок из работы [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 секулярной матрицы (см. (8) из работы [1]), 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 зоны 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 позволяют надеяться на то, что наши качественные рассуждения и заключения о критической концентрации допантов, приведенные выше при $\beta' = 0$, $t \neq 0$, сохраняют свою силу и при $\beta' \neq 0$. Приведенные ниже численные расчеты подтвердили сделанный вывод.

Численные расчеты начнем с оценки электронных параметров модели. Необходимо отметить, что проблеме оценки параметров до сих пор не уделялось достаточного внимания. Зачастую величины параметров выбирались произвольно. В частности, параметры электрон-электронного взаимодействия для орбиталей кислорода, используемые в работе [3], не могут привести к положительному значению критической концентрации допантов, так как в этой работе принято $U_{pp'} = 0$. Такой выбор параметра $U_{pp'}$ выглядит совершенно необоснованным с точки зрения атомных данных, согласно которым, $U_{pp'} \cong U_{pp}$ [4].

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 Олеари кулоновского отталкивания $4s$ -электронов от $3d$ -электронов), умноженный на число d -электронов (т.е. на 9) [5]. Используя известные значения $W_s = -109.86$ эВ и $g_{sd} = 10.25$ эВ [5], 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 [4] $W_p = -85.39$ 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 CuO_2 -плоскости. Чтобы учесть поле Маделунга в одноцентровых параметрах притяжения, необходимо сделать замену

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

Используя значение $\Delta V_M = 49.2$ В, найденное для La_2CuO_4 в приближении точечных зарядов [6], 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 [7], 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 и кулоновского взаимодействий с участием этих орбиталей. 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 1.95 [8]. Оценивая резонансные параметры согласно [8], имеем

$$t = 19.3S_{sp}, \quad \beta = 31S_{pp} \quad \text{и} \quad \beta' = 31S_{pp'} \text{ эВ},$$

где S_{sp} , S_{pp} и $S_{pp'}$ — интегралы перекрытия $4s-2p_\sigma$, $2p_\sigma-2p_\sigma$ и $2p_\sigma-2p_\pi$ соответственно. Приняв стандартное расстояние Cu—O равным 1.89 Å, получаем $t = 7.0$, $\beta = 3.26$ и $\beta' = 1.9$ эВ.

Для оценки параметров межэлектронного взаимодействия по орбитальной экспоненте мы воспользовались методологией, предложенной в [9]. Согласно [9], отношение экспериментального значения параметра взаимодействия, извлекаемого из атомных спектров, к теоретическому, рассчитанному исходя из слэтеровских орбиталей с экспонентой ζ , должно быть постоянным. Сопоставляя экспериментальные значения параметров межэлектронного взаимодействия, найденные в [4] для атома кислорода, с теоретическими, рассчитанными по формуле [7, 9]:

$$U_{pp}^t, \text{ эВ} = (501/1280)\zeta \times 27.2,$$

находим, что экспериментальное значение параметра получается из теоретического домножением на коэффициент 0.62. Окончательно для эмпирических параметров взаимодействия электронов имеем $U_{pp} = 6.6\zeta$ и $U_{pp'} = 5.55\zeta$ эВ. Подставляя принятое нами значение $\zeta_0 = 1.4$, получаем $U_{pp} = 9.24$ и $U_{pp'} = 7.77$ эВ. Параметр отталкивания двух электронов на $4s$ -орбитали меди сохраняет свое стандартное значение $U_{ss} = 8.25$ эВ [5].

Результаты расчета зонной структуры недопированного CuO_2 -слоя ($x = 0$) с приведенными выше параметрами представлены на рис. 2. Получены следующие заселенности АО: $n_s = 0.138$, $n_p = 1.932$, $n_{p'} = 1.999$. Легко видеть, что, несмотря на заметную величину параметра перескока β' , качественная картина зонной структуры и электронных заселенностей АО не отличается от приближенной, полученной выше для случая $\beta' = 0$. При формировании основного состояния коллективизированных электронов происходит небольшой перенос электронов с σ - (нестрихованных) орбиталей атома кислорода на $4s$ -орбиталь меди, тогда как электроны с π - (стрихованных) 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: $n_s = 0.137$, $n_p = 1.905$, $n_{p'} = 1.999$. 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. 2). 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 полагать, что возможные оптические межзонные переходы имеют характерную энергию порядка $\epsilon_s - \epsilon_p$. 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 нами. Тем не менее, мы теперь видим, что La_2CuO_4 является диэлектриком вследствие четного числа валентных электронов в элементарной ячейке CuO_2 -слоя. 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 [10]. Отметим, что в работе [10] 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 [2]), 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 $\lambda = 1$, что должно приводить к появлению низкоэнергетического межзонного поглощения, отвечающего переходам между заполненными состояниями с $\lambda = -1$ и энергиями ϵ_k^{k-} и свободными состояниями с $\lambda = 1$ и энергиями ϵ_k^{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 α_p' , которое приводит к ненулевой разности $\Delta\alpha' = \alpha_p - \alpha_p'$, пропорциональной $n_s + x$ (см. (2), (4)). 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

$$\hbar\Omega_k = (\Delta\alpha'^2 + 64\beta'^2 C_{kx}^2 C_{ky}^2)^{1/2} \quad (8)$$

Полагая, что уровень допирования и соответственно q_F невелики, 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 $\hbar\Omega_0 = |\Delta\alpha'|$ и $\hbar\Omega_F = (\Delta\alpha'^2 + \beta'^2 q_F^4)^{1/2}$,

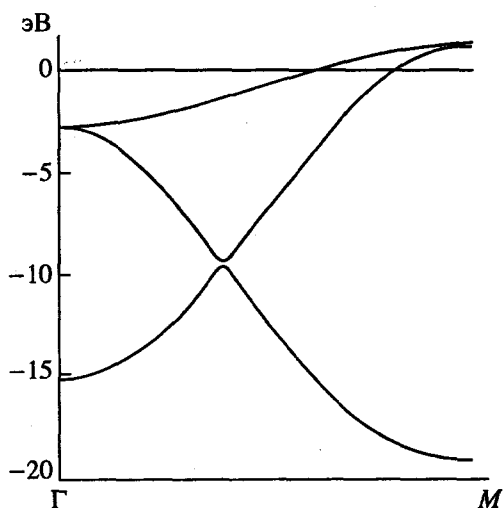


Рис. 2. Энергия трех зон CuO_2 слоя при $x \neq 0$ вдоль линии, соединяющей точки Γ и M пространства квазиимпульсов (см. рис. 1). Показана частично заполненная зона с $\lambda = 1$ (верхняя), полностью заполненная зона с $\lambda = -1$, и еще одна из нижележащих полностью заполненных зон.

где, по-прежнему, $q_F^2 = 2\pi x$, а значение $\Delta\alpha'$ определено выражением (4). При $x = 0.05$ в результате расчета имеем $\hbar\Omega_0 = 0.3$, $\hbar\Omega_F = 0.47$ эВ.

Эти результаты находятся в согласии с экспериментальными зависимостями коэффициента отражения от концентрации допанта [2]. При $x = 0$ коэффициент отражения в средней ИК-области (~0.5 эВ) незначителен (~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 [2, 11]. Эта полоса не была до сих пор удовлетворительно интерпретирована, хотя ее вероятная связь с некоторым электронно-дырочным возбуждением допускалась в [11] 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 примесное поглощение, и именно указанные его черты вызывали наибольшие трудности при теоретической интерпретации [11]. 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 $\epsilon_{\text{max}} = \epsilon_F$ определяет критическую концентрацию допантов x_c . Для принятых нами значений параметров $x_c = 0.05$, что совпадает со значением концентрации допантов, выше которого в купратах состава

$\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ удается обнаружить сверхпроводящую фазу [12]. На основании одних проведенных расчетов электронной структуры мы не можем утверждать, что существует прямая связь между возникновением сверхпроводящей фазы и появлением дырок во второй заполненной π -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 π -типа атомов кислорода. В литературе и ранее существовали указания на возможность механизма ВТСП с носителями именно на орбиталях кислорода π -типа [13], основанные на совершенно иных предпосылках.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 93-03-04276 и 94-03-09902). Работа одного из авторов (И.А. Мисуркина) частично была поддержана грантом Международного научного фонда. Авторы благодарят В.М. Рябого (Технион, Хайфа, Израиль) за предоставление программы диагонализации комплексных матриц и А.В. Судакова за помощь в подготовке рисунков.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Чугреев А.Л., Мисуркин И.А. // Журн. физ. химии. 1995. Т. 69. № 3. С. 485.
2. Kitazawa K. // IBM J. Res. Develop. 1989. V. 33. P. 201.
3. Entel P., Zielinski J. // Phys. Rev. B. 1990. V. 42. P. 307.
4. Мисуркин И.А., Овчинников А.А. // Оптика и спектроскопия. 1971. Т. 30. С. 616.
5. DiSipio L., Tondello E., DeMichelis G., Oleari L. // Chem. Phys. Lett. 1971. V. 11. P. 287.
6. Torrance J.B., Lacorro P., Asavaroengchai C., Metzger R.M. // J. Sol. State Chemistry. 1991. V. 90. P. 168.
7. Hirsh J.E. // Phys. Rev. B. 1993. V. 48. P. 9815.
8. Soudakov A.V., Tchougreeff A.L., Misurkin I.A. // Theor. Chim. Acta. 1992. V. 83. P. 389.
9. Fisher-Hjalmars I. // Arkiv Fysik. 1962. B. 21. S. 123.
10. Ong N.P., Wang Z.Z., Clayhold J. et al. // Phys. Rev. B. 1987. V. 35. P. 8807.
11. Timusk T., Tanner D.B. // Physical Properties of High Temperature Superconductors / Ed. by D.M. Ginsberg. Singapore: World Scientific, 1989 (русский перевод: Физические свойства высокотемпературных сверхпроводников. М.: Мир, 1990. С. 341).
12. Birgenau R.J., Shirane G. // Там же. С. 163.
13. Guo Y., Langlois J.-M., Goddard III W.A. // Sci. 1988. V. 239. P. 896.