

## О ХИМИЧЕСКОЙ ПРИРОДЕ СПАРИВАНИЯ ДЫРОК В ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ СВЕРХПРОВОДНИКАХ

*И.Е. Дзялошинский*

Высказаны наводящие соображения в пользу чисто электронного (химического) механизма спаривания  $p$ -дырок на кислороде, основанные на факте существования в газовой фазе реакций "радикал  $O^- \rightarrow$  перекись  $O_2^- \rightarrow$  ион  $O^- +$  молекула  $O_2$ ".

За прошедший год накоплен экспериментальный материал, который позволительно интерпретировать в пользу кислородно-дырочной природы высокотемпературной сверхпроводимости, когда носителями тока являются  $p$ -дырки, локализованные в основном на ионах  $O^-$ . Такого рода механизм может, очевидно, работать не только в веществах со слоями  $CuO_2$ , но и в соединениях, меди вообще не содержащих. При этом магнитные свойства будут побочными, во всяком случае не обязательно играющими главную роль в процессе спаривания.

Недавно эта мысль была отчетливо сформулирована Хершем<sup>1,2</sup>. Более того, он предложил универсальный механизм локального спаривания  $p$ -дырок за счет поляризации, создаваемой парой на одном (!) ионе  $O^-$ . Другими словами, путем обмена локальной дипольной (в основном электронной) модой. Соответствующие формулы, выписанные в приближении Мигдала<sup>3</sup>, не будут отличаться от результатов недавней работы Элиашберга<sup>4</sup>, где учитывался обмен несколькими локальными зйнштейновскими (кислородными) модами. Я хочу привести грубо качественные соображения в поддержку Херша, опирающиеся на свойства кислорода и его атомарных и молекулярных ионов в газовой фазе. Ясно, что такой механизм имеет чисто электронную (химическую) природу.

Хорошо известно, что радикал  $O^-$  в газе химически неустойчив, образуя молекулу перекиси  $O_2^-$ :



Мало того, при достаточной концентрации газа неустойчива и перекись:



Посмотрим теперь, что означают реакции (1), (2) в твердом окисле (лишь для определенности я буду говорить о слоях  $CuO_2$ ). Ион  $O^-$  есть нормальное (ионное) состояние кисло-

рода в слоях  $\text{CuO}_2$  в  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  и  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ . Локализация  $p$ -дырок на  $\text{O}^-$ , происходящая при допировании  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  или переходе от  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$  к  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ , превращает  $\text{O}^-$  в неустойчивый (металлический) радикал  $\text{O}^-$ . Реакция (1) есть "куперовское спаривание" дырок. Размер "куперовской пары"  $\text{O}_2^-$  (или, другими словами, подвижной химической связи), как и следует, мал (рис. 1), а ее энергия должна естественно оцениваться в шкале реакций окисление – восстановление. Фактором, снижающим температуру перехода, является различие размера молекулы перекиси в газе и в твердом окисле (решеточном газе).

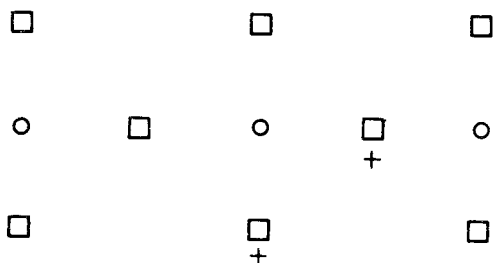


Рис. 1. Здесь и далее квадрат означает ион  $\text{O}^-$ , а кружок – ион  $\text{Cu}^{++}$ .

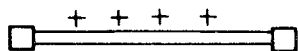


Рис. 2

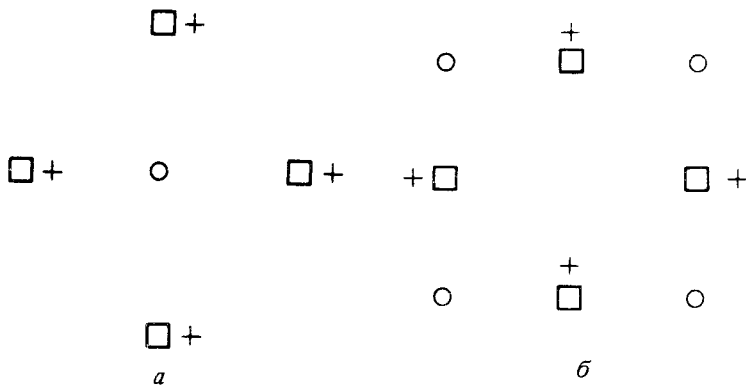


Рис. 3

Реакция (2), которая потечет при большой концентрации дырок, возвращает "сверхпроводник"  $\text{O}_2^-$  назад в состояние изолятора, на этот раз представляющее собою решетку молекул  $\text{O}_2$  на фоне исходных ионов  $\text{O}^-$ . В "истинно нейтральной"  $\text{O}_2$  все четыре дырки условно делокализованы на двух валентных связях (рис. 2). Вероятной альтернативой в твердой фазе могут оказаться связанные состояния четырех  $p$ -дырок (типа рис. 3а, б) объединяющие  $\text{O}_2$  и две  $\text{O}^-$ . Малоподвижные конфигурации (рис. 2, 3) несомненно будут стремиться образовать волну зарядовой плотности.

Фазовые диаграммы, включающие ионную, металлическую (сверхпроводящую) и ВЗП фазы с химической точки зрения рассматривались, например, Слайтом <sup>5</sup>. Однако, он считал определяющими химические свойства катионов, так что роли изолятора  $\text{O}^-$ ,  $\text{O}_2$  металла  $\text{O}^-$ ,  $\text{O}_2^-$  и реакции (2) в его картине играли, например, металл  $\text{Bi}^{4+}$ , изолятор  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Bi}^{5+}$  и реакция (disproportionation)



Разумеется, сохранение заметной концентрации подвижных кислородных  $p$ -дырок  $O$  и  $O_2^-$  в твердых окислах при наличии реакции (2) является в известной мере чудом, свидетельствующим, как и следует из известной концепции Бенгта Маттиаса, о какой-то неустойчивости структуры. Однако, вычисления в упоминавшихся работах Херша делают это чудо, заслуживающим веры.

#### Литература

1. *Hirsh J.E.* Finite Systems Studies and the Mechanisms of High  $T_c$ . In: Proceedings of the NEC Symposium on Mechanisms of High Temperature Superconductivity, 1988, Springer-Verlag, in press.
2. *Hirsh J.E.* Hole Superconductivity. UCSD preprint, October 1988.
3. *Мигдал А.Б.* ЖЭТФ, 1958, 34, 1438.
4. *Элиашберг Г.М.* Письма ЖЭТФ, 1988, 48, 275.
5. *Sleight A.W.* Oxide Superconductors: Structure-property Relationships and Mechanisms for High  $T_c$ . In: Superconductivity: Synthesis, Properties and Processing. W. Hatfield ed., Marcel Dekker Inc., 1988.

Институт теоретической физики им Л.Д.Ландау  
Академии наук СССР

Поступила в редакцию  
27 декабря 1988 г.