

ПСЕВДО-ЯН-ТЕЛЛЕРОВСКИЙ МЕХАНИЗМ ОБРАЗОВАНИЯ СИЛЬНОКОРРЕЛИРОВАННОЙ БОЗЕ-СИСТЕМЫ В АТОМНЫХ КЛАСТЕРАХ. ПРОБЛЕМА ВТСП

А.С.Москвин

Уральский университет

620083 Екатеринбург, Россия

Поступила в редакцию 8 июля 1993 г.

Показано, что в определенных условиях переход атомных M -кластеров к полярным конфигурациям $M \rightarrow M^\pm$ может сопровождаться переходом от слабого к сильному псевдоэффекту Яна – Теллера с образованием вибронных центров $[M]_{JT}^\pm$, отличающихся S -бозоном – двумя спаренными взаимодействиями с вибронным центром $[M]_{JT}^+$ электронами, образующими полностью заполненную оболочку. Дырочное (электронное) допирование или фотовозбуждение решетки из M -кластеров приводит к образованию зародышей новой фазы – системы из $[M]_{JT}^+$ - и $[M]_{JT}^-$ -центров, или S -бозонной жидкости в резервуаре из вибронных $[M]_{JT}^+$ -центров. В качестве примера такой системы рассмотрены медькислородные ВТСП.

Несмотря на большое число разнообразных механизмов спаривания электронов (дырок), рассматриваемых в связи с проблемой высокотемпературной сверхпроводимости (ВТСП), электронно-колебательные взаимодействия (ЭКВ) остаются наиболее вероятными претендентами на объяснение широкого спектра уникальных свойств ВТСП-соединений.

Основной интерес при этом связан с приближением сильной связи, образованием поляронов малого радиуса и биполярной сверхпроводимостью [1,2], а также различными вариантами реализации эффекта (или псевдоэффекта) Яна – Теллера [3-7] в атомных кластерах. Действительно, ЭКВ в условиях сильного эффекта, или псевдоэффекта Яна – Теллера (выбранные взаимодействия) могут привести к сильным электронным корреляциям и радикальной перестройке электронной структуры атомных кластеров в твердых телах, требующей в ряде случаев существенного изменения общепринятых представлений об основных принципах ее организации. Особый теоретический и практический интерес представляет решение сложной задачи о роли ЭКВ в системах с меняющимся числом частиц N и, прежде всего, в задаче перехода к полярным конфигурациям $M \rightarrow M^\pm$. Строго говоря, в каждом конкретном случае при определенном N должна решаться индивидуальная задача поиска многочастичного адиабатического потенциала (АП) системы. Ясно, что использование при этом упрощенных модельных подходов, основанных на фиксированном АП системы, может дать удовлетворительное описание только в условиях полного пренебрежения двухчастичными взаимодействиями или при заведомо слабой зависимости нижней ветви АП от числа частиц N . Появление электронного вырождения, или квазлырождения (близких уровней) в основном состоянии системы при определенном N переводит систему в условия эффекта или сильного псевдоэффекта Яна – Теллера с радикальным изменением АП и необходимостью учета новых корреляционных эффектов – сильного поляризационного взаимодействия и вибронной редукции электронных взаимодействий. В этом случае традиционный подход к анализу ЭКВ в системах с переменным числом

частиц N имеет право на существование только при условии, что изменение N не выводит систему из условий слабого псевдоэффекта Яна–Теллера.

1. Сильный псевдоэффект Яна–Теллера в полярных конфигурациях атомных кластеров. Ориентируясь на приложения к медькислородным ВТСП, рассмотрим в качестве примера простейший одночастичный (однодырочный) центр – атомный кластер M_{sp}^h всего лишь с двумя валентными одночастичными оболочками s - и p -типа (s – основной орбитальный синглет, p – одно-, двух-, или трехкратно вырожденный уровень) в условиях слабого псевдоэффекта Яна–Теллера [8]:

$$\Delta_1 = E_p - E_s > 4E_{JT} = \frac{2V^2}{K}, \quad (1)$$

где V – константа ЭКВ, K – жесткость активной в эффекте Яна–Теллера колебательной моды Q_{sp} . Добавление еще одной частицы – дырки может привести к переходу центра в условия сильного псевдоэффекта Яна–Теллера с радикальной перестройкой АП, причем даже без изменения константы ЭКВ. Для этого достаточно появление квазивырождения в основном состоянии двухчастичной системы, в частности близости энергий синглетных термов конфигураций s^2 и sp и выполнения условия [8]

$$\Delta_2 = E(sp; {}^1P) - E(s^2; {}^1S) = \Delta_1 + U(sp) - U(s^2) < 4E_{JT}, \quad (Q_{sp} = 0), \quad (2)$$

вполне реального при меньшей величине отталкивания s - и p -частиц по сравнению с отталкиванием двух s -частиц. Отметим, что возможность перехода слабый – сильный псевдоэффект Яна–Теллера в системе при изменении $N = 1 \rightarrow N = 2$ заведомо предполагает наличие заметного электростатического отталкивания частиц в валентных оболочках. Символически реакцию присоединения дырки к M_{sp}^h -центру с образованием центра с сильным динамическим псевдоэффектом Яна – Теллера обозначим как

$$M_{sp}^h + h = [M_{sp}^{hh}]_{JT} = [M_{sp}^h]_{JT}^+. \quad (3)$$

АП такого центра имеет сложный вид с разнообразными уникальными свойствами [8]:

1) наличие энергии ян-теллеровской стабилизации E_{JT} , в нашем случае играющей роль своеобразной энергии спаривания двух фермионов в квазибозонное образование – вибронную оболочку;

2) сильная $s^2 - sp$ -гибридизация вибронного происхождения с участием активной колебательной моды (мод) Q_{sp} , образование стационарных состояний, описываемых корреляционными функциями – вибронными биорбиталями;

3) появление нового масштаба сверхнизких энергий, связанных с энергией "свободного" или "заторможенного" вращения поля смещений (соответственно энергии вращательного кванта или туннельного расщепления) [8]

$$\delta \sim \left(\frac{\hbar\omega_0}{4E_{JT}} \right) \hbar\omega_0 \quad (4)$$

($\hbar\omega_0$ – характерная энергия кванта колебательной моды Q_{sp});

4) аномально большая (вообще говоря, температурно зависящая) электрическая поляризуемость,

5) перераспределение интенсивности разрешенного электродипольного перехода типа $s^2 - sp$ ($\hbar\omega = \Delta_2$ в точке $Q_{sp} = 0$) на широкий диапазон спектра от полосы при $\hbar\omega \simeq 4E_{JT}$ (переход между нижней и верхней ветвью АП) до полос, соответствующих переходам между туннельными состояниями ($\hbar\omega \sim \delta$) в пределах нижней ветви АП;

6) смягчение колебательных мод, активных в псевдоэффекте Яна–Теллера, повышение интенсивности соответствующих ИК полос;

7) аномальное проявление орбитального магнетизма ЯТ центра, включающего как электронный вклад (при незамороженном орбитальном моменте двух- или трех-кратно вырожденного p -уровня), так и, вообще говоря, ионный вклад, связанный с возможным "вращением" ионов кластера по своеобразным орбитам [8];

8) возможность введения квазиспина орбитальной природы для описания нижних туннельных состояний центра с анизотропным g -фактором и эффективным спин-гамильтонианом вида

$$H_S = D\hat{S}_z^2 + E(\hat{S}_x^2 - \hat{S}_y^2) + \dots, \quad (5)$$

где параметры "квазиспиновой" анизотропии D , E, \dots будут определяться величинами туннельных расщеплений.

В отличие от обычных парамагнитных центров в данном случае будет наблюдаться: а) электродипольный характер резонансных переходов; б) аномально сильная квазиспин-решеточная связь; в) сверхвысокая чувствительность к малым внешним низкосимметричным электрическим или механическим воздействиям, которые могут перевести динамический ЯТ центр в статический с "замораживанием" квазиспина и магнитного момента; г) аномально слабая связь с окружающей магнитной спин-системой из-за орбитальной природы магнитного момента и эффектов вибронной редукции электронных взаимодействий. Особо следует отметить, что динамический ЯТ центр с аномально большой поляризуемостью является источником мощного спаривательного потенциала поляризационной природы и центром конденсации фермионных пар – квазибозонов.

Выше мы рассмотрели реакцию (3) захвата дырки, или ионизации кластера M_{sp}^h с образованием динамического ЯТ центра $[M_{sp}^{hh}]_{JT}$. Реакция захвата M_{sp}^H -центром электрона в традиционном упрощенном подходе дает тривиальный результат:

$$M_{sp}^h + e = M_0 \quad (Q_{sp} = 0), \quad (6)$$

где M_0 условно обозначает остов из полностью заполненных оболочек. Однако возможность образования новой вибронной гибридной оболочки с $Q_{sp} \neq 0$ в реакции типа (3) дает еще один канал реакции (6):

$$M_{sp}^h + e = M_{sp}^h + h + 2e = [M_{sp}^{hh}]_{JT} + (s^2, ^1S)_0 = [M_{sp}^h]_{JT}^- \quad (7)$$

с образованием связанного состояния ЯТ центра $[M_{sp}^{hh}]_{JT}$ и двух спаренных взаимодействием с вибронной оболочкой электронов при неперенном условии образования ими полностью заполненной оболочки $(s^2, ^1S)_0$ с локализацией в точке $Q = 0$ АП (S -бозон). Действительно, добавление полностью заполненной оболочки в этих условиях не приводит к принципиальному изменению АП для вибронной оболочки и разрушению ЯТ центра.

Энергия связи S -бозона определяется механизмом поляризационного спаривания с учетом эффекта вибронной редукции электростатического взаимодействия S -бозона и вибронной оболочки, локализованных в различных точках конфигурационного Q -пространства. Несмотря на сложную природу энергии E_b связи S -бозона, ее оценка очень проста: $E_b \simeq E_{JT}^-$, где E_{JT}^- - энергия ЯТ стабилизации $[M_{sp}^h]_{JT}^-$ центра, что еще раз указывает на коррелированный характер S -бозона и вибронной оболочки.

Реакции (3) и (7) позволяют представить и новый канал известной реакции диспропорционирования с образованием двух полярных ЯТ-центров:

$$M_{sp}^h + M_{sp}^h = (M_{sp}^h + h) + (M_{sp}^h + e) = [M_{sp}^{hh}]_{JT} + ([M_{sp}^{hh}]_{JT} + (s^2; ^1S)_0) = [M_{sp}^h]_{JT}^+ + [M_{sp}^h]_{JT}^- \quad (8)$$

Полярные ЯТ центры $[M_{sp}^h]_{JT}^\pm$ отличаются всего лишь наличием у $[M_{sp}^h]_{JT}^-$ центра дополнительной полностью заполненной s^2 -оболочки - S -бозона. Как те, так и другие сильно поляризуемые центры, находясь в решетке M_{sp}^h -кластеров, могут служить катализаторами реакции диспропорционирования для M_{sp}^h -кластеров в ближайшей окрестности. Другими словами, решетка M_{sp}^h -центров, неустойчивых относительно перехода слабый - сильный псевдоэффект Яна - Теллера при допировании электроном или дыркой, будет неустойчива относительно реакции диспропорционирования и образования зародышей новой фазы - сильно коррелированной бозе-системы, представляющей собой систему $[M_{sp}^h]_{JT}^+$ и $[M_{sp}^h]_{JT}^-$ -вибронных центров, отличающихся одним S -бозоном. Аналогичная ситуация может наблюдаться и при фотовозбуждении решетки исходных центров. Новая фаза может рассматриваться как решетка из ЯТ центров $[M_{sp}^h]_{JT}^+$, половина узлов которой занята S -бозонами с зарядом $-2e$, или как решетка из ЯТ центров $[M_{sp}^h]_{JT}^-$, половина узлов которой занята дырочными S -бозонами с зарядом $2e$. Эту систему можно рассматривать как свособразную бозе-жидкость, которая не может существовать без своего резервуара - решетки из ЯТ центров. Среди ее возможных состояний - металлическое, сверхтекучее (сверхпроводящее), состояние зарядового упорядочения, смешанное состояние [2]. С точки зрения одночастичного фермионного зонного подхода, новую фазу можно описать как ферми-систему с зоной проводимости и валентной зоной, разделенными щелью $E_g \approx E_{JT}^+ + E_{JT}^-$. Отметим, что, вообще говоря, энергии ЯТ стабилизации $[M_{sp}^h]_{JT}^\pm$ -центров (E_{JT}^\pm) различаются. В "бозонных" терминах величина щели E_g представляет собой сумму энергий связи двух квазибозонных образований - вибронной оболочки и S -бозона.

Эффективная масса S -бозона будет определяться только двухчастичными взаимодействиями поляризационной природы

$$m_{eff}^{-1} \sim \langle \phi_s(\mathbf{r}_1)\phi_s(\mathbf{r}_2) | U_{pol} | \phi_s(\mathbf{r}_1 - \mathbf{R})\phi_s(\mathbf{r}_2 - \mathbf{R}) \rangle \sim \langle \phi_s(\mathbf{r}) | \phi_s(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \rangle^2, \quad (9)$$

где U_{pol} - эффективный двухчастичный потенциал поляризационного взаимодействия, $\langle \phi_s(\mathbf{r}) | \phi_s(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \rangle$ - интеграл перекрытия s -орбиталей для ближайших центров. ЯТ центры, образующие решетку - резервуар для S -бозонов, взаимодействуют между собой. Результатом этого взаимодействия может стать тот или иной тип низкотемпературного кооперативного ЯТ упорядочения типа статического или динамического упорядочения электрических диполей. S -бозонная жидкость в определенных пределах будет устойчива относительно изменения характера упорядочения решетки ЯТ центров, по крайней

мере до определенных критических значений локальной поляризуемости решетки. Таким образом, для решетки из M_{sp}^h -центров, кроме известных фазовых состояний – антиферромагнитного диэлектрического (большие величины U , высокий порог реакции диспропорционирования) и ферми-жидкостного (малые U), необходимо рассматривать еще одно возможное состояние – сильнокоррелированной бозе-системы с сильным псевдоэффектом Яна–Теллера (умеренные значения U).

2. Связь с медькислородными ВТСП. Роль M_{sp}^h -центра в медькислородных ВТСП играет однодырочный кластер CuO_4^{6-} с симметрией D_{4h} , основное s -подобное состояние которого имеет гибридный $\text{Cu}3d_{x^2-y^2} - \text{O}2p_{\sigma}$ -характер с симметрией b_{1g} . Анализ оптических свойств широкого класса медных оксидов с кластерами CuO_4^{6-} [9] позволяет утверждать, что фундаментальная полоса поглощения с максимумом при $\Delta_1 = 1,5 \div 2,0$ эВ, судя по интенсивности и поляризационным свойствам, связана с разрешенным переходом с переносом заряда $b_{1g} - e_u$, что, в свою очередь, позволяет отождествить первое возбужденное состояние кластера CuO_4^{6-} с чисто кислородным орбитальным e_u -дублетом p -типа. Ясно, что преимущественно "медный" характер b_{1g} -состояния и чисто кислородный характер e_u -состояния способствуют выполнению условия $U(b_{1g}b_{1g}) > U(b_{1g}e_u)$, необходимого для появления квазивыврождения или близости термов ${}^1A_{1g}$ и 1E_u двухдырочных конфигураций b_{1g}^2 и $b_{1g}e_u$, соответственно. Появление полос поглощения в среднем ИК диапазоне $\hbar\omega \sim 0,1 \div 0,5$ эВ при введении дырок в CuO_2 -плоскости оксидов меди [10] прямо указывает на наличие квазивыврождения в двухдырочных кластерах CuO_4^{5-} , а значит, и на возможность перехода слабый – сильный псевдоэффект Яна–Теллера при введении дырки в исходный кластер CuO_4^{6-} . В этом случае введение дополнительных дырки, или электрона, в плоскости CuO_2 приводит к образованию ЯТ центров $[\text{CuO}_4^{5-}] \equiv [M_{sp}^h]_{JT}^+$ или $[\text{CuO}_4^{7-}] \equiv [M_{sp}^h]_{JT}^-$ и зародышей (микрогранул) новой фазы – сильнокоррелированной бозе-жидкости. В этой фазе по решетке из ЯТ центров $[\text{CuO}_4^{5-}]_{JT}$ движутся S -бозоны, представляющие собой спаренные электроны в полностью запыленной оболочке $b_{1g}^2: {}^1A_{1g}$. Увеличение числа зародышей, их разрастание приводит к подавлению исходной антиферромагнитной диэлектрической фазы. При достижении порога протекания возникают условия для металлизации системы и сверхпроводящего резистивного перехода при температуре конденсации S -бозонов. Дальнейшее увеличение концентрации допированных дырок (электронов) может привести к сильной экранировке электростатики и переводу системы в "ферми-жидкостный" режим.

Введение дырок (электронов) в медькислородные ВТСП сопровождается частичным зарядовым и структурным разупорядочением вне CuO_2 -плоскостей, что будет приводить к определенному разупорядочению решетки ЯТ центров – резервуара S -бозонов в CuO_2 -плоскостях. Именно с таким разупорядоченным состоянием ЯТ решетки (типа дипольного стекла) в CuO_2 -плоскостях могут быть связаны многочисленные примеры "псевдопримесного" поведения медькислородных ВТСП (низкотемпературные аномалии теплоемкости, наблюдение парамагнитных центров как в восприимчивости, так и в резонансе, особенности рамановских спектров и т.д.). Подтверждением факта появления зародышей новой фазы как системы из двух типов ЯТ центров (CuO_4^{5-} и CuO_4^{7-}) при введении дырок (или электронов) в CuO_2 -плоскости служат результаты исследования поглощения в среднем ИК диапазоне для широкого ряда ВТСП [10,11], согласно которым: а) как при дырочном, так и при электронном

допировании появляются две полосы поглощения, которые отождествляются с переходами нижняя ветвь АП – верхняя ветвь АП при $\hbar\omega \sim 4E_{JT}^{\pm}$ в $[\text{CuO}_4^{5-}]_{JT}$ - и $[\text{CuO}_4^{7-}]_{JT}$ -центрах, соответственно, б) интегральная интенсивность полос поглощения, индуцируемых допированием, указывает на число активных центров, существенно превышающее концентрацию допированных дырок (электронов). При этом, как и следовало ожидать, эффект Холла при малом допировании [11] регистрирует только избыточное число CuO_4^{5-} - или CuO_4^{7-} -центров, то есть фактически отклонение концентрации S -бозонов в зародышах от $n_b = 0,5$. Более быстрый рост интенсивности низкоэнергетической (LE) полосы поглощения в среднем ИК диапазоне по сравнению с высокоэнергетической (HE) полосой при увеличении концентрации дырок в LaSrCuO - и YBaCuO -системах позволяет однозначно связать LE -полосу с кластерами $[\text{CuO}_4^{5-}]_{JT}$, а HE -полосу с кластерами $[\text{CuO}_4^{7-}]_{JT}$. Две полосы поглощения в среднем ИК диапазоне наблюдаются и при фотовозбуждении в LaSrCuO - и YBaCuO -системах [12]. При фотовозбуждении или малой концентрации допированных дырок (электронов) поглощение в среднем ИК диапазоне представляет собой наложение двух более или менее четко различающихся LE - и HE -полос, что скорее всего свидетельствует о локализации S -бозонов в зародышах (состояние типа зарядового упорядочения). При отклонении концентрации S -бозонов в зародышах от $n_b = 0,5$ с ростом концентрации допированных дырок (электронов) состояние зарядового упорядочения сменяется "смешанным" состоянием с делокализованными S -бозонами и возможностью их конденсации с образованием сверхтекучего (сверхпроводящего) состояния. В спектре поглощения в среднем ИК диапазоне это отражается в постепенной трансформации LE - и HE -полос в единую широкую полосу с одновременным нарастанием друдевского поглощения в ИК диапазоне. Независимым подтверждением факта появления двух типов полярных ЯТ центров как при дырочном, так и при электронном допировании могут служить в частности результаты анализа $EELS$ -спектров дырочных и электронных ВТСП [13], которые свидетельствуют об однотипности дырочных состояний вблизи уровня Ферми в обоих случаях.

В заключение отметим, что рассматриваемая нами модель новой фазы фактически является двухзонной, включая зону локализованных вибронных биорбиталей как центров спаривательного потенциала, и зону S -бозонов, для описания которой может быть использован предельный вариант модели Хаббарда с отрицательным U [2]. Достоинством модели является объединение в ней целого ряда физических идей (эффект Яна – Теллера, переменная валентность, локальное спаривание, перенос заряда, экситонный и электронно-колебательный механизмы ВТСП и др.), так или иначе уже рассматриваемых в связи с проблемой ВТСП. Двухзонный характер модели позволяет достаточно четко выделить физические свойства ВТСП, связанные с той или иной зоной, хотя в ряде случаев он указывает и на неординарное происхождение физического эффекта. Так, в рамках данной модели нельзя однозначно выделить электронно-колебательный или экситонный механизм как основной механизм ВТСП. И, наконец, отметим, что используемый в работе подход может быть легко обобщен и на такие "безмедные" ВТСП как $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$.

1. А.С.Александров, ЖЭТФ **95**, 296 (1989).

2. R.Micnas, J.Ranninger, and S.Robaszkiewicz, Rev. Modern Phys. **62**, 113 (1990).

3. R.A.Zacher, Phys. Rev. B36, 7115 (1987).
4. M.J.Rice and Y.R.Wang, Phys. Rev. B36, 8794 (1987).
5. D.P.Clougherty, K.H.Johnson, and M.E.McHenry, Physica C162 - 164, 1475 (1989).
6. V.Z.Kresin and H.Moravitz, Physica C162-164, 1471 (1989).
7. M.Georgiev, Physica C175, 644 (1991).
8. И.Б.Берсукер, В.З.Полингер. Вибронные взаимодействия в молекулах и кристаллах. М.: Наука, 1983.
9. M.K.Kelly, P.Barboux, J.M.Tarascon, and D.E.Aspnes, Phys. Rev. B40, 6797 (1989).
10. G.A.Thomas. High Temperature Superconductivity: Materials, mechanism and devices. (Scottish Universities Summer School in Physics) I.Tunstall D.P. II.Barford W.III.Series. 1991, p.137.
11. S.Uchida, H.Takagi, and Y.Tokura, Physica C162-164, 1677 (1989).
12. Y.H.Kim, S.-W.Cheong, and Z.Fisk. Physica C200, 201 (1992).
13. J.Fink, N.Nucker, H.Romberg et al., Physica C162-164, 1415 (1989).