

## О НЕСТАБИЛЬНОСТИ ЭЛЕКТРОННОЙ $p$ -ПОДСИСТЕМЫ АНИОНОВ $\text{CuO}_2$ -ПЛОСКОСТЕЙ В ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ СВЕРХПРОВОДНИКАХ

И.И.Амелин

Мордовский государственный университет  
430000 Саранск, Россия

Поступила в редакцию 14 апреля 1999 г.

После переработки 20 мая 1999 г.

В приближении CNDO выполнены расчеты электронной структуры кластера кристалла  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ . Установлено, что гибридизированная  $d$ - $p$ -зона плоскостей состоит из почти заполненной  $d$ -подзоны шириной 3 эВ и незаполненной  $p$ -подзоны шириной 0.8 эВ. Рассчитанная структура зоны удовлетворительно согласуется с экспериментальными исследованиями. Показано выполнение в плоскостях неравенства Шубина – Вонсовского. Данные условия являются причиной образования в  $p$ -подсистеме волны зарядовой плотности. В этом приближении энергия образования локальных пар оценивается величиной  $kT^*$ .

PACS: 74.20.Kk, 74.80.Dm

В 1934 г. Шубин и Вонсовский показали [1], что в узкой наполовину заполненной металлической зоне с одним электроном на центр при выполнении условия

$$ZV > I, \quad (1)$$

где  $Z$  – число ближайших соседей,  $I$  – энергия электростатического взаимодействия двух коллективизированных (бывших валентных) электронов у одного узла кристаллической решетки и такая же энергия между двумя коллективизированными электронами  $V$  двух соседних узлов решетки, возникает полярное состояние (именуемое в литературе как состояние с волной зарядовой плотности (ВЗП)) с параметром порядка  $m = 2$ . Параметр  $m$  равен разности электронной плотности на соседних центрах. Значение  $m = 2$  соответствует образованию в системе локальных электронных пар. Последующие исследования установили [2], что состояние с ВЗП в узких зонах является диэлектрическим и характеризуется запрещенной зоной  $\Delta E = (ZV - I)m$ . В обычных металлах условие (1) выполняется при межцентровых расстояниях  $r_0 \leq 1 \div 2 \text{ \AA}$ . Но, как показано в [3], при таких  $r_0$  диэлектрическое состояние не реализуется из-за наличия широкой зоны (большой кинетической энергии носителей). Однако условие (1) будет реализовано при больших  $r_0$  (случай узких зон) вследствие уменьшения параметра  $I$ . При уширении зоны происходит резкое уменьшение параметров  $m$  и  $\Delta E$  [3].

Кластерные расчеты кристалла  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$  методом CNDO установили [4], что в плоскостях, выделенных в отдельную квантовую подсистему,  $p$ -подсистема нестабильна и в ней образуется ВЗП. Было сделано предположение [4], что причиной нестабильности является выполнение условия (1) в узкой  $p$ -подзоне плоскостей. В настоящей работе для подтверждения этого предположения выполнены оценки параметров  $V$ , а также расчет плотности электронных состояний  $N(E)$  плоскостей кластера кристалла  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ .

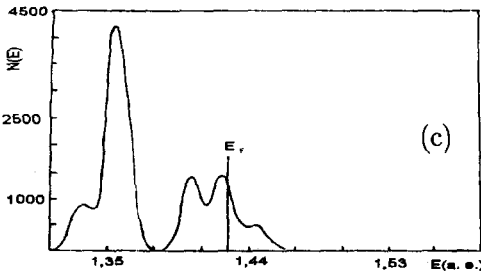
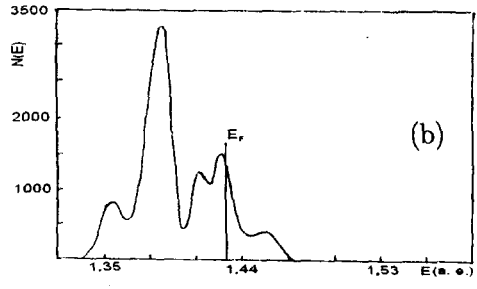
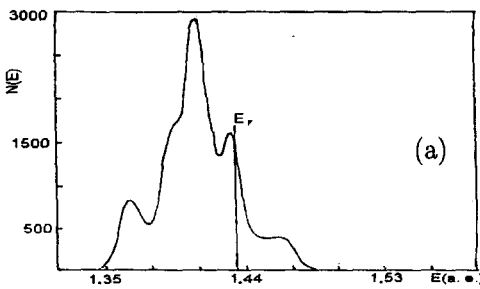
Анализируя результаты рентгеновской эмиссионной и рентгенэлектронной спектроскопии, а также зонные расчеты, в [5] делается вывод о том, что в  $\text{La}_{1.83}\text{Sr}_{0.17}\text{CuO}_4$  с температурой  $T_c = 40$  К вклад  $d$ -состояний превалирует в высокоэнергетической части зоны вблизи уровня Ферми. В  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  с температурой  $T_c = 92$  К, наоборот,  $d$ -состояния сосредоточены в основном в низкоэнергетической области, а вблизи уровня Ферми преобладают  $2p$ -состояния. Результаты расчета зоны показывают, что в  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  наблюдается сильная гибридизация с  $3d$ -состояниями и расщепление плотности  $2p$ -состояний на две подполосы. Это объясняется тем, что в данной структуре каждый из атомов кислорода связан с двумя атомами меди.

В [6] отмечается, что разница энергий электронных состояний ионов  $\text{Cu}^{+2}$  и  $\text{O}^{-2}$  весьма мала по сравнению с другими парами  $\text{M}^{+2}-\text{O}^{-2}$ . Поэтому при изменении положения иона  $\text{O}_z$ , находящегося в соединении  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  над ионом  $\text{Cu}$ , происходит значительное перетекание заряда в плоскости между ионами  $\text{Cu}$  и  $\text{O}$ . Результаты о перетекании заряда были также подтверждены в [7,8]. Аналогичный результат должен наблюдаться и в  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$  при допировании. Кроме этого, допирование кислородом вызовет в кристалле незначительную экранировку параметра  $I_{\text{Cu}}$ . Установлено, что переход антиферромагнитный диэлектрик (АФД) – металл при увеличении  $\delta$  связан с образованием дырок на анионах кислорода в плоскостях [9]. С помощью фотоэлектронных спектров тонких пленок  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$  установлено повышение плотности  $d$ -состояний меди и уменьшение плотности  $p$ -состояний кислорода около уровня Ферми по сравнению с пленками  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  [10]. Таким образом, экспериментальные данные указывают на то, что при допировании в плоскостях кислород стремится к необычной степени окисления  $\text{O}^{-1}$ , а ионы меди – к конфигурации  $\text{Cu}^{+1}$ .

В [1] определена структура  $3d$ -зоны меди пленки  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  при двух температурах (300 и 80 К). Обнаружено сужение  $3d$ -зоны и уменьшение эффективного потенциала отталкивания дырок для меди при низкой температуре. При 80 К в плотности состояний имеется узкий пик шириной менее 1 эВ и наплыв, удаленный от узкого пика на 2 эВ. Таким образом, ширина  $3d$ -зоны кристалла оценивается величиной порядка 3 эВ. Кривая плотности состояний в этом случае близка к плотности состояний чистой меди, полученной методом фотоэлектронной спектроскопии, у которой  $3d$ -зона локализована. Наличие уширения зоны при 300 К свидетельствует о достаточно сильном перекрытии  $\text{Cu}-\text{O}$ -орбиталей, приводящем к делокализации  $3d$ -электронов. Авторы [11] обнаруженное сужение  $3d$ -зоны с понижением  $T$  связывают со структурными искажениями плоскости  $\text{CuO}_2$ , где происходят смещения атомов кислорода. По-видимому, в этом случае данное явление должно наблюдаться во всех высокотемпературных сверхпроводниках (ВТСП), но экспериментальные исследования показывают, что этот эффект наблюдается только в  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ . С нашей точки зрения [4], увеличение ширины  $d-p$ -зоны плоскостей  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  с 3 эВ [12] до 9 эВ (рассчитанное значение  $d-p$ -зоны кристалла, представляющей единую квантовую систему [13]) связано с возникновением химической связи между плоскостями и цепочками, перекачкой электронной плотности с цепочек на плоскости, исчезновением ВЗП и ростом зарядов меди  $z > 1$  цепочек. По-видимому, данная перестройка зоны объясняет факт уширения зоны меди кристалла при  $\delta = 1$  с повышением температуры, а также резкое уменьшение  $T_c$  в сверхстехиометрическом соединении с  $\delta > 1$ . Таким образом, расчеты подтвердили [13], что для широкой  $d-p$ -

зоны кристалла, как в обычных металлах, ВЗП в  $p$ -подсистеме анионов  $O^{-k} (k < 2)$  не образуется.

Для получения структуры зоны плоскостей выполнены расчеты кривых  $N(E)$  кристалла  $YBa_2Cu_3O_7$  для различных значений  $I_{Cu}$ . В [11] определена величина эффективного потенциала отталкивания дырок  $d$ -зоны для меди, которая оценивается как 4.5 эВ. Эта величина близка к известному значению для меди (5 эВ). В наших расчетах для получения кривых  $N(E)$  мы брали  $I_{Cu}$  в пределах  $6.39 \div 6.26$  эВ. Данная величина вполне сопоставима с оценками, полученными из расчетов других авторов, а также из экспериментальных исследований. Результаты рентгеноскопических и фотоэлектронных исследований [14] позволяют оценить величину  $I_{Cu} \approx 6 \div 12$  эВ. Кластерные и зонные расчеты дают такие оценки [14]:  $I_{Cu} \approx 6 \div 11$  эВ. Кривые  $N(E)$  для  $I_{Cu} = 6.39$ ; 6.34 и 6.26 эВ представлены на рисунке. Рассчитанные параметры плоскостей кластера кристалла  $[Cu_{12}O_{18}]^{-12}$  методом CNDO даны в [4].



Плотность электронных состояний  $N(E)$   $CuO_2$  - плоскостей кластера  $[Cu_{12}O_{18}]^{-12}$ : а) для  $I_{Cu} = 6.39$  эВ, б) для  $I_{Cu} = 6.34$  эВ и в) для  $I_{Cu} = 6.26$  эВ

В [15] получена теоретическая локальная плотность состояний на плоскости атомов меди (см. также [11]). Можно отметить, что для  $I_{Cu} = 6.26$  эВ форма кривой  $N(E)$  близка к форме кривых, представленных в [11,15]. На рисунке (с) левый пик шириной менее 1 эВ соответствует  $d$ -состояниям ионов меди, правые три пика, удаленные от левого пика на 2 эВ, соответствуют гибридным  $d-p$ -состояниям ионов O и Cu, причем  $p$ -подзона, расположенная в области уровня Ферми, расщеплена на 2 пика. Из рисунка (с) следует, что  $d$ -подзона имеет ширину порядка 3 эВ, а ширина расщепленной  $p$ -подзоны составляет 0.8 эВ. При уменьшении параметра  $I_{Cu}$  от значения 6.39 эВ до 6.26 эВ происходит раздвижка  $d$ - и  $p$ -подзон. Таким образом, рассчитанная нами структура зоны плоскостей соответствует как экспериментальным, так и теоретическим расчетам других авторов.

Сравнивая результаты [4] и формы полученных кривых, можно сделать следующие выводы. В плоскостях при уменьшении параметра  $I_{Cu}$  от 6.39 эВ до 6.26 эВ происходит перетекание заряда между ионами Cu и O, отмеченное также в [5–10], увеличение параметра  $m$  от  $m = 0.37$  до  $m = 1.31$  с одновременным уменьшением щели кластера  $\Delta E$  от 0.35 эВ до 0.1 эВ. При  $I_{Cu} = 6.39$  эВ в плоскостях заряды ионов Cu и усредненные заряды анионов O имеют значения +1.66 и –1.17, соответственно. Для  $I_{Cu} = 6.26$  эВ данные заряды равны +1.28 и –0.79. Уменьшение щели с увеличением параметра  $m$  связано с движением свободных  $d$ -состояний к уровню Ферми при уменьшении  $I_{Cu}$  [4]. При  $I_{Cu} < 6.26$  эВ происходит увеличение параметра  $m$  до значения  $m = 2$ , уменьшение зарядов меди и  $\Delta E$  до значения 0.02 эВ [4]. По-видимому, при высоких  $T$  возможен переход  $p$ -подсистемы в состояние с  $m \sim 0$  и  $\Delta E \sim 0$ .

Из расчетов кластера следует [4], что для  $I_{Cu} = 6.26$  эВ в плоскостях вблизи уровня Ферми имеется незначительное количество свободных  $3d$ -состояний. Из этого следует, что  $3d$ -электроны практически не участвуют в ковалентной связи. Расстояние между анионами O в плоскостях лежит в пределах 2.69 ~ 3.81 Å. В этом случае  $p$ -подзона имеет незначительную ширину порядка 0.8 эВ из-за слабого перекрытия волновых функций анионов. В  $3d$ -подсистеме из-за отсутствия условий ВЗП не возникает. При образовании ВЗП в  $p$ -подзоне образуется энергетическая щель, но наличие незначительного количества свободных  $d$ -состояний вблизи уровня Ферми обеспечивает металлическое состояние  $d - p$ -зоны плоскостей [4].

Причиной образования ВЗП в  $p$ -подзоне шириной 0.8 эВ является выполнение условия (1). Одной из причин этого выполнения является уменьшение величины  $I_O$  при переходе от состояния O к  $O^{-k}$ . Из атомных расчетов следует, что у атома O энергия кулоновского взаимодействия двух  $p$ -электронов  $I_O = 20.873$  эВ, у аниона  $O^{-1}$   $I_O = 17.982$  эВ и  $I_O \sim 13.46$  эВ для аниона  $O^{-2}$ . Для грубой оценки энергии кулоновского взаимодействия двух электронов  $V_{AB}$ , расположенных на атомах A и B, применялась формула Оно [16], которая используется в квантовохимических расчетах методом CNDO:

$$V_{AB}(R_{AB}) = 14.3986/(R_{AB}^2 + c^2)^{1/2} \text{ (эВ)}, \quad (2)$$

где  $c = 14.3986/2^{-1}(I_A + I_B)$ ,  $R_{AB}$  – межядерное расстояние между атомами A и B в Å. В плоскости  $CuO_2$  анион  $O^{-1}$  имеет два соседних иона Cu на расстояниях  $R_{Cu-O} = 1.89$  Å, четыре соседних аниона  $O^{-1}$  на расстояниях  $R_{O-O} = 2.69$  Å и два соседних аниона  $O^{-1}$  на расстояниях  $R_{O-O} = 3.81$  Å. Для иона меди  $I_{Cu}$  выбран равным 6.26 эВ. Расчеты дают следующие оценки параметра  $V$ :  $V_{CuO}(1.89) = 6.45$  эВ,  $V_{OO}(3.81) = 3.70$  эВ и  $V_{OO}(2.69) = 5.13$  эВ. Формула (2) не учитывает пространственное расположение  $d$ - и  $p$ -электронных облаков. Учет распределения  $p$ -электронной плотности в пространстве должен привести к уменьшению  $V_{OO}(2.69)$ . Учитывая конкретное распределение  $p$ -электронной плотности плоскостей  $CuO_2$ , можно положить  $V_{OO}(2.69) \approx V_{OO}(3.81) \approx 3.70$  эВ.

В [17] показано, что переход из состояния с  $m < 2$  в состояние с  $m = 2$  в  $p$ -подсистеме плоскостей может происходить при незначительном смещении ионов Cu, причем данный переход сопровождается уменьшением щели кластера кристалла. Это позволяет предположить, что в образовании электронных пар в ВТСП могут принимать участие колебания атомов. Образованию локальных пар также способст-

вует незначительное различие параметров  $a$  и  $b$  элементарной ячейки кристалла и низкая степень вырождения орбиталей плоскостей.

По-видимому, нестабильность  $p$ -подсистемы способствует образованию СП состояния с высокой  $T_c \sim n$  с относительно небольшой концентрацией  $n$  в ВТСП. В настоящее время экспериментальные исследования ВТСП указывают на то, что носителями являются локальные электронные пары, подчиняющиеся статистике Бозе-Эйнштейна [18,19]. Образование локальных пар происходит при  $T^* > T_c$  и сопровождается возникновением псевдощели в электронном спектре. В [20] показано, что в плоско-квадратной решетке с параметром  $m = 2$  энергия  $E_1 = ZV - I$  совпадает с энергией образования электронной пары. Известно, что в металлах кулоновский потенциал описывается экранированным потенциалом:  $\varphi = q \cdot \exp(-\lambda r)/r$ . Тогда величины  $I, V(R)$  необходимо умножить на  $\exp(-\lambda r)$ . Если взять концентрацию  $n \sim 10^{21} \text{ см}^{-3}$  для металлических плоскостей  $\text{CuO}_2$  ВТСП, то величина  $1/\lambda \sim 1 \text{ \AA}$  [21]. Диаметр  $p$ -оболочки анионов  $\text{O}^{-1}$  и  $\text{O}^{-2}$  изменяется в пределах  $2 \div 2.92 \text{ \AA}$ . Для экранировки параметра  $I_0$  можно взять промежуточное значение  $R = 2.55 \text{ \AA}$ . При наличии дырок  $t < 1$  в  $d$ -оболочке и  $t_1 < 1$  в  $p$ -оболочке имеем:

$$E_1 = t_1(t_1 6V_{\text{OO}}(3.81) \cdot \exp(-3.81\lambda) + 2tV_{\text{CuO}}(1.89) \cdot \exp(-1.89\lambda)) - I_0 \cdot \exp(-2.55\lambda). \quad (3)$$

По-видимому, состояние системы с  $m < 2$  также будет способствовать образованию пар. В этом случае вклад электрон-электронного взаимодействия в энергию спаривания можно оценить величиной  $E = E_1 m/2$ . По всей вероятности, к этой энергии можно добавить вклад от участия электрон-фононного взаимодействия при образовании пар порядка  $T_{ef} \sim 20 \text{ К}$ .

В кристалле  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$  с увеличением  $\delta$  происходит рост  $t_1$  и уменьшение  $t$ . Оценка температуры  $T^* \sim E/k + T_{ef}$  при  $t_1 = 0.83, t = 0.66$  и  $m = 0.37$  [17] дает значение  $25 \text{ К}$  (параметры соответствуют кластеру с  $I_{\text{Cu}} = 6.39 \text{ эВ}$  [17]), а для  $t_1 = 0.91, t = 0.59$  и  $m = 0.43$  температура  $T^* \approx 145 \text{ К}$ . При  $I_{\text{Cu}} = 6.34 \text{ эВ}$  значение параметров  $m = 0.54, t_1 = 0.99$  и  $t = 0.50$  [17], при этом температура  $T^* \approx 155 \text{ К}$ . Для  $t_1 = 1.0, t = 0.47$  и  $m = 0.72$  температура  $T^* \approx 35 \text{ К}$ . Таким образом, получается колоколообразная зависимость  $T^*(\delta)$ , соответствующая экспериментальной зависимости  $T_c(\delta)$ .

- 
1. S.P.Shubin and S.V.Vonsovskii, Proc. Roy. Soc. **145**, 159 (1934).
  2. R.Bary, Phys. Rev. **B3**, 2662 (1971).
  3. S.P.Ionov, I.I.Amelin, V.S.Lubimov et al., Phys. Stat. Sol. (b) **77**, 441 (1976).
  4. И.И.Амелин, ФНТ **22**, 539 (1996).
  5. В.И.Анисимов, В.Р.Галахов, В.А.Губанов и др., ФММ **65**, 204 (1987).
  6. R.E.Cohen, W.E.Pickett, H.Krakauer et al., Physica **B150**, 61 (1988).
  7. C.O.Rodriguez, A.I.Lichtenstein, I.I.Mazin et al., Phys. Rev. **B42**, 2692 (1990).
  8. T.Jarlborg, Solid State Comm., **71**, 663 (1989).
  9. G.S.Grader, P.K.Gakkagher, and A.T.Fiory, Phys. Rev. **B38**, 844 (1988).
  10. Е.Р.Лихачев, С.И.Курганский, О.И.Дубровский и др., ФТТ, **39**, 437 (1997).
  11. В.Г.Бабаев, В.В.Хвостов, П.В.Шибяев, Письма в ЖЭТФ **49**, 163 (1989).
  12. И.И.Амелин, СФХТ **5**, 1971 (1992).
  13. И.И.Амелин, СФХТ **5**, 802 (1992).
  14. *Высокотемпературная сверхпроводимость (Актуальные проблемы)*, вып.2, под ред. А.А.Киселева; В.П.Лукин *Электронная структура и магнитные свойства высокотемпературных сверхпроводников*, Л.: Из-во ЛГУ, 1989, с.160.

15. W.M.Temmerman et al., *J. Phys.* **C21**, L867 (1988).
16. K.Ohno, *Adv. Quant. Chem.* **3**, 240 (1967).
17. И.И.Амелин, *СФХТ* **7**, 788 (1994).
18. Y.J.Uemura, *Physica* **C282-287**, 194 (1997).
19. Н.В.Аншукова, А.И.Головашкин, Л.И.Иванова и др., *УФН* **167**, 887 (1997).
20. В.И.Спицын, Г.В.Ионова, С.В.Вонсовский и др., *Электронная динамика и зарядовоупорядоченные кристаллы*, Черноголовка, 1985, с.121.
21. Ч.Киттель, *Введение в физику твердого тела*, М.: Наука, 1978, с.293.