Физика низких температур, 1996, т. 22, № 5, с. 539–542

О возможном бозежидкостном механизме возникновения СП состояния в ВТСП соединениях

И. И. Амелин

Мордовский государственный университет, Россия, 430000, г. Саранск, ул. Большевистская, 68

Из расчетов электронной структуры кластеров кристалла YBaCuO методом CNDO следует, что при уменьшении энергии кулоновского отталкивания d-электронов ионов меди g на 0,2 эВ происходит электронная перестройка ионов CuO_2-плоскостей вида Cu^{2+}, $O^{2-} \rightarrow Cu^{1+}$, O, O^{2-}. Причиной возникновения волны зарядовой плотности (ВЗП) является, по-видимому, наличие реакции диспропорционирования $2O^{-1} \rightarrow O + O^{2-}$, выполнение условия Шубина—Вонсовского, незначительное различие параметров a и b элементарной ячейки, низкая степень вырождения орбиталей CuO_2-плоскости. Одновременно с образованием ВЗП происходит уменьшение величины запрещенной зоны до значения $\Delta E \approx 0{,}04$ эВ. Это значение ΔE соответствует состоянию CuO_2-плоскости с локальными парами. Малое значение щели кластера позволяет предположить, что в металлическом состоянии CuO_2-плоскости кристаллов имеют в p-подсистеме ВЗП. Таким образом, в образовании СП-состояния в ВТСП, по-видимому, имеют определенное значение электрон-электронные взаимодействия, обеспечивающие высокие T_c.

Із розрахунків електронної структури кластерів кристала YBaCuO методом CNDO виходить, що при зменшенні енергії кулонівського відштовхування d-електронів іонів міді g на 0,2 еВ відбувається електронна перебудова іонів CuO_2-площин виду Cu^{2+}, $O^{2-} \rightarrow Cu^{1+}$, O, O^{2-}. Причиною виникнення хвилі зарядової густини (ВЗГ) є, мабуть, наявність реакції диспропорціонування $2O^{-1} \rightarrow O + O^{2-}$, виконання умови Шубіна—Вонсовського, невелика різниця параметрів a і b елементарної комірки, низька ступінь виродження орбіталей CuO_2-площини. Одночасно з утворенням ВЗГ відбувається зменшення величини забороненої зони до значення $\Delta E \approx 0{,}04$ еВ. Це значення ΔE відповідає стану CuO_2-площини з локальними парами. Мале значення щілини кластера дозволяє припустити, що в металевому стані CuO_2-площини кристалів мають в p-підсистемі ВЗГ. Таким чином, в утворенні НП стану в ВТНП, можливо, має певне значення електрон-електронна взаємодія, яка забезпечує високі T_c.

С учетом металлического состояния и влияния отрицательных зарядов лигандов кислорода подобраны параметры CNDO атома Cu соединения YBaCuO [1]. С помощью данной методики в приближении неограниченного метода Хартри—Фока с учетом симметрии выполнены расчеты электронной структуры молекулярных фрагментов кристалла. Установлена сильная зависимость электронной структуры как от параметра g, так и от изменения расстояния между ядрами ионов.

Расчеты электронной структуры фрагмента кристалла $YBa_2Cu_3O_6$ [2] показали, что кристалл может иметь CuO_2-плоскости в качестве выделенных квантовых подсистем. При этом электронная структура CuO_2-плоскости для $g = 0{,}25$ а.е. имеет гибридизированные $p-d$-состояния с преобладанием d-состояний вблизи уровня Ферми. Ширина $p-d$-зоны CuO_2-плоскости имеет величину порядка 3 эВ и большую плотность состояний около уровня Ферми. В этом случае, по-видимому, носители будут иметь относительно небольшую эффективную массу. Заряды ионов меди и кислорода имеют соответственно значения $+1{,}85$ и $-1{,}82$–$-1{,}92$. В гантелях CuO_2 заряды ионов меди и кислорода приобретают значения $+0{,}97$ и $-1{,}99$ соответственно. Для данного случая получается металлическое состояние с равномерным распределением электронной плотности в Cu- и O-подсистемах CuO_2-плоскости (в наших расчетах первый свободный уровень отделен от последнего занятого уровня CuO_2-плоскости величиной $\Delta E = 0{,}027$ эВ).

Расчеты зонной структуры кристаллов La_2CuO_4 и $YBa_2Cu_3O_6$, как отмечено в обзоре [3], также дают парамагнитное металлическое основное состояние. Однако известно, что данные кристаллы находятся в антиферромагнитном диэлектрическом (АФД) состоянии. Антиферромагнетизм образуют атомы меди CuO_2-плоскости с атомным магнитным моментом порядка $0{,}5$–$0{,}6\,\mu_B$, где μ_B — магнетон Бора. Как показали расчеты электрон-

© И. И. Амелин, 1996

ной структуры данных соединений с учетом электронных корреляций [4], АФД свойства ВТСП, по-видимому, являются следствием спин-поляризованного взаимодействия электронов.

В кристалле $YBa_2Cu_3O_{6+\delta}$ при увеличении δ в цепочках появляются дополнительные ионы O^{2-}. В этом случае из расчетов для $g = 0{,}25$ а.е. следует, что в цепочках получаются ионы Cu с зарядом +2,9 [5]. По нашему мнению, увеличение процентного содержания ионов кислорода в кристалле сопровождается незначительным уменьшением параметра g. При уменьшении g от 0,25 до 0,239 а.е. происходит переброс p-электронной плотности с CuO_2-плоскостей на ионы меди $Cu^{3+}O_3$-цепочек [6]. В этом случае в гибридизированной, $d-p$-зоне CuO_2-плоскости появляется ВЗП p-типа, а в электронном спектре возникает энергетическая щель (рис. 1). Введем параметр порядка $m = z_2 - z_1$, где z_1 и z_2 — заряды ионов кислорода соответственно вдоль цепочек и перпендикулярно , и энергетическую щель $\Delta E(m)$.

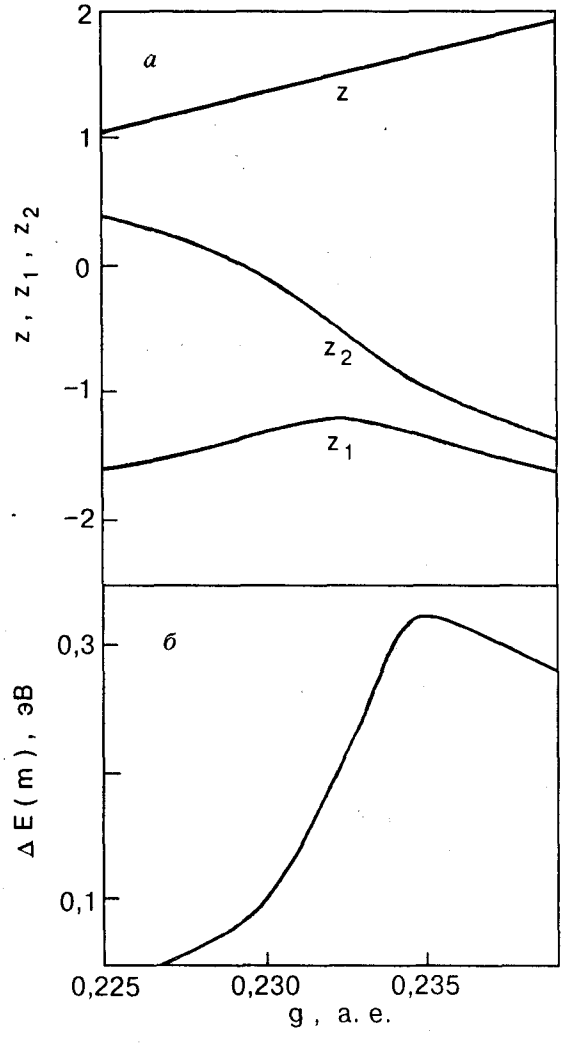

Рис. 1. Зависимость от параметра g кластера $[Ba_2Cu_{12}O_{18}]^{-12}$ зарядов ионов меди z, ионов кислорода, расположенных вдоль цепочек z_1 и в перпендикулярном направлении z_2 (*а*) и ширины запрещенной зоны $\Delta E(m)$ CuO_2-плоскости (*б*) [6].

Возникновение ВЗП можно объяснить следующими причинами. Во-первых, p-состояния ионов O^{2-} в CuO_2-плоскости имеют малые энергии. Поэтому они сильно подвержены возмущениям со стороны цепочек CuO_x. В других ВТСП возможно наличие ионов кислорода с различными зарядами в CuO_2-плоскостях из-за присутствия вблизи CuO_2-плоскостей ионов O^{2-}, Y^{3+}, Ba^{2+}, Ca^{2+}, Ln^{3+}, Sr^{2+}, разных вакансий и дефектов. Во-вторых, кулоновское взаимодействие p-электронов g_0, находящихся на одном и том же атоме кислорода, для состояния O^{2-} мало, и поэтому возможно выполнение условия Шубина—Вонсовского [7] $NV > g_0$. Здесь N — число ближайших соседей узла решетки; V — энергия кулоновского взаимодействия между двумя электронами двух соседних узлов решетки. В третьих, необходимо учесть стремление кислорода к реакции $2O^{1-} \rightarrow O + O^{2-}$. В четвертых, CuO_2-плоскость имеет низкую степень вырождения орбиталей и незначительное различие параметров a и b элементарной ячейки кристалла.

Анализируя результаты [6], можно сделать следующие выводы (см. рис. 1). При уменьшении g на 0,2 эВ происходит перекачка электронной плотности с ионов O^{2-} на ионы Cu^{2+} и относительное движение p- и d-подзон CuO_2-плоскостей. По-видимому, переход АФД—СП связан с исчезновением АФД состояния в d-подсистеме и одновременным возникновением ВЗП в p-подсистеме CuO_2-плоскостей. Уменьшение АФД щели $\Delta E(z)$ осуществляется благодаря уменьшению зарядов z ионов Cu в CuO_2-плоскости. При уменьшении z от +2 до +1 результирующий спин иона Cu уменьшается до нуля. Поэтому в спин-поляризованном взаимодействии соответствующая запрещенная зона $\Delta E(z) \rightarrow 0$ при $z \rightarrow +1$. В результате ионной перестройки радиусы ионов Cu увеличиваются. Увеличение радиусов ионов Cu вызовет усиление межионных взаимодействий и соответственно более эффективное выполнение условия Шубина–Вонсовского вследствие увеличения параметра V. Далее можно предположить, что такая электронная перестройка ионов в CuO_2-плоскости обеспечит увеличение жесткости решетки и соответст-

венно увеличение частоты колебаний ионов ν_c, отмеченное в работах [8,9].

Увеличение межионного взаимодействия вызовет возникновение ВЗП и последующий рост параметра m до значения $m = 2$ (состояние с локальными бидырками). Одновременно происходит увеличение, а затем резкое уменьшение величины $\Delta E(m)$, а также увеличение концентрации дырок n в p-подсистеме CuO_2-плоскости. Аналогичный эффект наблюдается при смещениях ионов Cu в CuO_2-плоскостях [6]. По-видимому, состояние с ВЗП с $m < 2$ с помощью незначительных смещений (фрустраций) либо колебаний ионов Cu в CuO_2-плоскостях может превращаться в состояние с параметром $m = 2$. Малое значение $\Delta E(m)$ позволяет предположить, что при высоких температурах в кристалле, содержащем большое количество атомов, электронная подсистема CuO_2-плоскостей в металлическом состоянии может иметь ВЗП в p-подсистеме. В этом случае металлическое состояние электронной и фононной подсистем, по-видимому, характеризуется следующими закономерностями: $n(T) \sim m(T) \sim \nu_c(T)$. С понижением температуры с учетом электрон-фононного взаимодействия, а возможно, с помощью другого механизма, в p-подсистеме CuO_2-плоскостей происходит образование СП состояния, включающего локальные электронные пары и щель $E_g \sim \nu_c \sim T_c$. По-видимому, высокие T_c связаны с наличием ВЗП, причем $T_c \sim n(T) \sim m(T) \sim \nu_c(T)$. Таким образом, в создании СП состояния в ВТСП, по-видимому, играют определенную роль электрон-электронные взаимодействия.

Авторы работы [9], анализируя экспериментальные результаты по распространению звука в ВТСП, делают вывод, что в СП фазе происходит увеличением жесткости решетки. Это противоречит тому, что ожидается в случае фермионов. В [8] также отмечается, что в ВТСП возрастание частот наиболее активных КР колебаний происходит с одновременным ростом T_c по закону $\nu_c \sim T_c$. Такая корреляция может рассматриваться как аргумент в пользу участия фононов в механизме высокотемпературной сверхпроводимости.

Эффект уменьшения $\Delta E(m)$ при увеличении m можно объяснить гибридизированными $d-p$-состояниями CuO_2-плоскости. В CuO_2-плоскости присутствуют свободные подуровни ионов Cu и нет ВЗП в медной подсистеме. При уменьшении g происходит уменьшение зарядов z и движение в сторону больших отрицательных значений незанятых подуровней ионов Cu. При этом осуществляется сближение свободных подуровней ионов Cu с занятыми подуровнями ионов O. В итоге $\Delta E(m)$ будет уменьшаться. Поведение щели $\Delta E(m)$ можно связать с изменением зарядов ионов CuO_2-плоскости (см. рис. 1). Таким образом, данное явление связано с движением электронных состояний вблизи уровня Ферми. В АФД состоянии, как показывают расчеты, вблизи уровня Ферми в CuO_2-плоскости преобладают в основном d-состояния с небольшим вкладом p-состояний. В СП состоянии вблизи уровня Ферми преобладают в основном p-состояния с небольшим вкладом d-состояний.

Как показали расчеты фрагментов кристалла $YBa_2Cu_3O_7$ [6], при значении параметра $g = 0{,}220$ а.е. электронная система кластера переходит в единую квантовую систему с $\Delta E = 3{,}1$ эВ, при этом происходит перекачка электронной плотности с ионов Cu CuO_3-цепочек на O-ионы CuO_2-плоскостей и исчезновение бидырок. Данное состояние характеризуется зарядами ионов Cu в цепочках $z > 1$. Это состояние, соответствующее экспериментальным исследованиям плотности состояний кристалла YBaCuO, подтверждает наличие незначительного электронного обмена между цепочками и плоскостями при $T > 0$. Таким образом, ВЗП существует в узком интервале изменения параметра $\Delta g = 0{,}54$ эВ. По-видимому, разрушение бидырок можно сопоставить с понижением температуры T_c в сверхстехиометрических по кислороду соединениях типа $LaBa_2Cu_3O_{6+\delta}$ в интервале $1{,}04 < \delta < 1{,}06$ [10]. В [6] также установлено, что аналогичный эффект будет наблюдаться при наличии кислородных вакансий CuO_2-плоскости.

Таким образом, рассмотренный механизм образования СП состояния в ВТСП позволяет объяснить переход этих соединений при уменьшении концентрации носителей из СП состояния в АФД состояние, возможные причины больших T_c, а также ряд других экспериментальных фактов.

Существование в металлическом состоянии CuO_2-плоскостей ВЗП подтверждает возникновение механизма СП состояния ВТСП, предполагающего наличие связанных состояний (СС) фермионов [11]. Рядом автором было высказано также предположение о существовании в оксидах СС [12–17]. Такая гипотеза не противоречит некоторым экспериментальным данным [18,19] и их анализу [20] и позволяет описать ряд наблюдаемых эффектов [21].

В [22,23] показано, что достаточно сильный парный потенциал притяжения между дырками с полным спином $S = 0$ возникает в плоскостях CuO_2, если допустить возможность образования в них нейтрального кислорода. Тем самым возможность возникновения в ВТСП источников практически локального притяжения между носителями можно считать вполне оправданной [11].

1. И. И. Амелин, *СФХТ* **4**, 1073 (1991).
2. И. И. Амелин, *СФХТ* **5**, 802 (1992).
3. И. И. Мазин, *УФН* **158**, 155 (1989).
4. Г. П. Швейкин, В. А. Губанов, А. А. Фотиев и др., *Электронная структура и физико-химические свойства высокотемпературных сверхпроводников*, Наука, Москва (1990).
5. И. И. Амелин, *СФХТ* **5**, 1971 (1992).
6. И. И. Амелин, *СФХТ* **7**, 788 (1994).
7. С. П. Шубин, С. В. Вонсовский, *Proc. R. Soc.* **145**, 159 (1934).
8. Ю. Э. Китаев, М. Ф. Лимонов, А. П. Миргородский и др., *ФТТ* **36**, 865 (1994).
9. А. С. Александров, А. Б. Кребс, *УФН* **162**, 1 (1992).
10. Y. Song et al., *Phys. Rev.* **B38**, 2858 (1988).
11. Э. В. Горбарь, В. П. Гусынин, В. М. Локтев, *ФНТ* **19**, 1171 (1993).
12. И. О. Кулик, *ФНТ* **13**, 879 (1987).
13. Г. М. Элиашберг, *Письма в ЖЭТФ* **46** (Приложение), 94 (1988).
14. А. К. Звездин, Д. И. Хомский, *Письма в ЖЭТФ* **46**, 102 (1988).
15. R. Freidberg and T. D. Lee, *Phys. Lett.* **A138**, 423 (1988).
16. A. I. Akhiezer, S. V. Peletminskii, and A. A. Yatsenko, *Phys. Lett.* **A151**, 99 (1990).
17. Y. Bur-Yam, *Phys. Rev.* **B43**, 359, 2601 (1991).
18. W. W. Warren, R. E. Walstedt, G. F. Brenner, et al., *Phys. Rev. Lett.* **62**, 1193 (1989).
19. D. van der Marel, H.-U. Habermeier, D. Neitmann, et al., *Physica* **C176**, 1 (1991).
20. C. M. Varma, in: *Int. Conf. on Superconductivity*, Bangalore, January 10–14 (1990).
21. И. О. Кулик, *ФНТ* **14**, 209 (1988).
22. В. Г. Барьяхтар, В. М. Локтев, *СФХТ* **3**, 1410 (1990).
23. В. М. Локтев, *ФНТ* **18**, 1102 (1992).

On possible Bose-liquid mechanism of SC-state arising in HTSC compounds

I. I. Amelin

The cluster electron structure of the YBaCuO crystal is calculated by the CNDO method. It turns out that the decrease by 0.2 eV in the Coulomb repulsion of the d-electrons g in copper ions causes the changes in the electron structure of the ions in the CuO_2 planes of the following type $Cu^{2+}, O^{2-} \to Cu^{1+}, O, O^{2-}$. The appearance of the charge density wave (CDW) is supposed to be caused by the $2O^{-1} \to O + O^{2-}$ disproportion reaction, the fulfilment of Shubin-Vonsovsky condition, a slight difference between the a and b parameters of the elementary cell, and a low degree of the orbitals degeneration in the CuO_2 planes. The formation of the CDW is accompanied by the decrease in the value of the prohibited zone down to $\Delta E \approx 0.04$ eV. That corresponds to the condition of the CuO_2 planes with local pairs. The insignificant ΔE value of the cluster suggests that the metal state of CuO_2 crystal planes has the CDW in the p-subsystem. Thus, it may be concluded that electron-electron interactions providing high T_c contribute into a formation of the superconducting state in high-T_c superconductors.