

О роли поляризации кислорода в механизме спаривания электронов в сверхпроводящих купратах

М.В. Красинькова

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН
194021, С.-Петербург, Политехническая, 26

Предлагаемая модель высокотемпературной сверхпроводимости рассматривается на примере купратного сверхпроводника $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, где характерные особенности модели проявляются в наиболее явном виде.

Основные положения модели следующие:

1. Механизм появления пар - поляризация иона O^{2-} сильным и сильно асимметричным электрическим полем вокруг плоскости CuO_2 , сопровождающаяся гибридизацией его $2p_z$ орбитали с $3s$ и переходом синглетной пары с $2p_z$ на одну из гибридных орбиталей $2p_z-3s$.
2. Допирование материала сопровождается появлением малых локальных искажений в плоскости CuO_2 и образованием цепочек ионов Cu^{3+} и O^{2-} с дополнительным электронным взаимодействием - одноэлектронным ковалентным связыванием;
3. Делокализация электронных пар становится возможной при боковом (π -перекрывании) гибридных орбиталей иона O^{2-} , на которых находится пара, со свободными гибридными орбиталями ионов Cu^{3+} с образованием "делокализованных" π -орбиталей, идущих вдоль цепочек.
4. Электронные пары, вследствие сильного кулоновского отталкивания между ними, образуют квазиодномерную вигнеровскую цепочку, что и подразумевает коллективность их движения.

Теперь об основных положениях модели подробнее.

Предполагается, что связь между ионами меди и кислорода в плоскости CuO_2 высокотемпературных сверхпроводников, а также связь между ионами иттрия и кислорода не является чисто ионной. Между перечисленными парами ионов существует некоторое дополнительное электронное взаимодействие, которое и ответственно за появление сверхпроводимости и другие необычные свойства этих материалов.

Электронное взаимодействие между ионами меди и кислорода можно представить как обобщение каждой парой ионов одного электрона. С химической точки зрения это можно представить как образование локализованной одноэлектронной σ -связи между ионами при перекрывании $2p_x$ (или $2p_y$)-орбитали иона O^{2-} со свободной гибридной dsp^3 -орбиталью иона меди. Это аналогично представлению, введенному в [1] для объяснения АФ-упорядочения в манганатах, где такая связь была названа "semicovalent bonding".

Образование таких дополнительных ковалентных связей между ионами сопровождается усилением связи Cu-O , уменьшением расстояния между ионами (меньше суммы ионных радиусов) и повышением стабильности системы. Когда такие связи образуются между всеми ионами меди и кислорода (в недопированных материалах), они обеспечивают АФ-упорядочение в слоях CuO_2 .

В допированных материалах, где введение допанта деформирует ("растягивает") плоскость CuO_2 , одноэлектронное ковалентное связывание между всеми ионами становится невозможным, и оно сохраняется лишь между отдельными. Но тенденция к понижению энергии деформации решетки при введении примесей их упорядочением приводит и к упорядочению образующихся одноэлектронных связей, соответственно. При определенных концентрациях примесей (допанта) оказывается выгодным упорядочение таких связей в виде цепочек (рис.1).

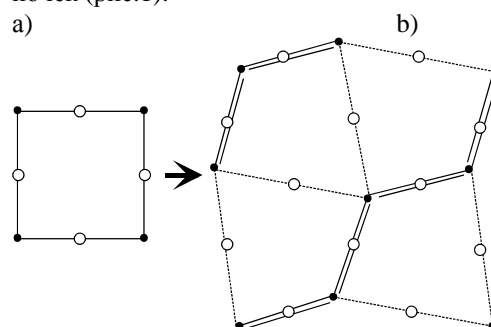


Рис. 1. Изменение элементарной ячейки и характера химической связи в плоскости CuO_2 :

а) недопированный материал,

б) сверхпроводящий,

— одноэлектронные σ -связи между ионами Cu^{2+} и O^{2-} ,

..... ионные связи,

— цепочки ионов Cu^{3+} и O^{2-} с одноэлектронными σ -связями и «делокализованной π орбиталью».

Электронное взаимодействие между ионами кислорода и иттрия, т.е. в направлении перпендикулярном плоскости CuO_2 , носит совсем иной характер, чем между ионами кислорода и меди. И это связано с тем, что ион O^{2-} находится в сильном и сильно асимметричном электрическом поле. Действительно, с одной стороны слоя CuO_2 находится нейтральный слой BaO , а с другой - положительно заряженный слой иттрия, несущий заряд 3^+ . Сама

Дополнение к секции М.

плоскость CuO_2 при этом имеет заряд 2^- или 1^- в зависимости от зарядового состояния ионов меди (Cu^{2+} в недопированном, и Cu^{3+} - в допированном материале). Поэтому ион O^{2-} испытывает сильную поляризацию со стороны ионов иттрия, вызывающую деформацию его $2p_z$ -орбитали и ее гибридизацию со свободной и более высокой по энергии $3s$ -орбиталью с образованием двух гибридных $2p_z$ - $3s$ -орбиталей. При этом под влиянием поляризации синглетная пара электронов с орбитали $2p_z$ иона O^{2-} переходит на одну из гибридных $2p_z$ - $3s$ -орбиталей, обращенную к положительно заряженному слою ионов иттрия (вместо трансформации в триплетное состояние при заполнении гибридных орбиталей согласно правилу Хунда). Таким образом, поляризация иона кислорода сильно асимметричным электрическим полем вокруг плоскости CuO_2 , приводит к образованию реальных электронных пар на гибридных $2p_z$ - $3s$ -орбиталях кислорода. Такие пары существуют как в допированных, так и недопированных материалах и при температурах выше T_c . Но они никак себя не проявляют, поскольку локализованы на гибридных орбиталях ионов кислорода и их суммарный спин равен 0.

Делокализация электронных пар, т.е. их участие в сверхпроводимости, становится возможным при боковом, т.е. π -перекрывании, гибридной $2p_z$ - $3s$ -орбитали иона O^{2-} , занятой электронной парой, со свободной гибридной (dsp^3) $_z$ -орбиталью ионов Cu^{3+} . Если такое перекрывание происходит по всей длине цепочки ионов Cu^{3+} и O^{2-} , связанных дополнительным электронным взаимодействием в виде одноэлектронных σ -связей, то становится возможной делокализация электронных пар вдоль всей цепочки. Температура, при которой происходит такое перекрывание, и является температурой делокализации электронных пар.

Предполагается, что вследствие сильного кулоновского отталкивания между электронными парами, находящимися на "делокализованной" π -орбитали и на расстоянии примерно 3Å друг от

друга, эти пары образуют квазиодномерную электронную вигнеровскую цепочку. Поэтому перемещение пар вдоль π -орбитали возможно только как коллективное движение, т.е. как движение всей электронной цепочки как целое. Таким образом, температуру делокализации электронных пар можно считать и температурой перехода материала в сверхпроводящее состояние.

Возможность делокализации пар только вдоль π -орбиталей означает квазиодномерность высокотемпературной сверхпроводимости, а наличие цепочек ионов меди и кислорода с дополнительным одноэлектронным ковалентным связыванием, вдоль которых идут π -орбитали, проявляется как страйп-структура, наблюдаемая в плоскости CuO_2 .

Интересно отметить, что из предлагаемой модели сверхпроводимости ясно видно, что переход в сверхпроводящее состояние является энергетически выгодным для системы - он стабилизирует систему за счет дополнительного усиления связи между ионами Cu^{3+} и O^{2-} . Действительно, делокализацию электронных пар можно рассматривать как дополнительное π -связывание (координационного типа) между ионами.

В заключение следует отметить, что в рамках предлагаемой модели вполне возможно дать, правда, на сегодняшний день только качественное объяснение экспериментально наблюдаемых особенностей высокотемпературной сверхпроводимости в купратах: сосуществование сверхпроводимости и магнетизма, существование зависимости T_c от количества слоев CuO_2 , отсутствие обычного изотопического эффекта, резкую зависимость T_c от концентрации допанта, квазиодномерный характер сверхпроводимости, появление страйп-структуры и квазиодномерный характер магнитных возбуждений.

- [1] J.B.Goodenough, Phys.Rev. 100, 564 (1955).