

## ФАЗОВОЕ РАССЛОЕНИЕ ЭЛЕКТРОННОЙ ЖИДКОСТИ В НОВЫХ СВЕРХПРОВОДНИКАХ

*Л.П.Горьков, А.В.Сокол*

На основе анализа экспериментальной ситуации в купрате лантана предполагается сосуществование двух фаз – проводящей и диэлектрической, что объясняет некоторые особенности нормального состояния.

За время, прошедшее после открытия так называемой высокотемпературной сверхпроводимости<sup>1</sup>, накопилось много важных экспериментальных данных. Однако вопрос о возможности объяснить высокие значения  $T_c$  в рамках обычной схемы пока остается открытым. Поэтому ниже мы исследуем другую сторону проблемы. Именно, если новая сверхпроводимость вызвана некоторыми неординарными свойствами этих материалов, естественно ожидать их проявления уже в нормальном состоянии. Другими словами, здесь мы сконцентрируемся только на свойствах нормальной фазы, и, более конкретно, для лантановых соединений. Действительно, "чистый"  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  выделен тем, что в тетрагональной фазе имеет  $\sqrt{2} \times \sqrt{2}$ -решетку. Прimitивная ячейка поэтому содержит в точности одну структурную единицу  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ , что отвечало бы наполовину заполненной зоне Бриллюэна. (Ниже предполагается, что структурный переход с  $T_{OT} \approx 500$  К не имеет электронной природы (в отличие, напри-

мер, от <sup>2</sup>) и потому является малым эффектом на фоне широкой зоны  $\sim 1 - 2$  эВ). Сопротивление "чистого"  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  однако, очень велико ( $\sim 0,1$  Ом·см), слабо зависит от температуры, скажем, выше 150 К, и обнаруживает локализационное поведение при более низких температурах. С другой стороны, допирование несколькими процентами Sr повышает проводимость на два порядка, приводя к резко выраженному металлическому поведению. Моттовское диэлектрическое состояние, возникающее из-за сильных кулоновских корреляций, было бы единственной известной сейчас альтернативой фермижидкостному состоянию (см., например, <sup>3</sup>). Тогда сопротивление "чистого"  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ , казалось бы, должно следовать активационному закону с большой энергетической щелью. Поскольку экспериментально это не так, конечную проводимость связывают с неконтролируемым допированием за счет вакансий кислорода или нестехиометрии. Но и при низком уровне допирования проводимость должна меняться с температурой в соответствии с температурной зависимостью подвижности.

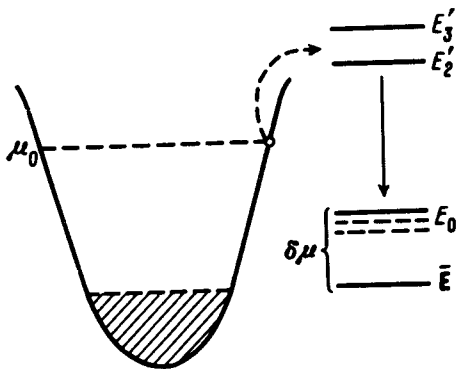


Рис. 1

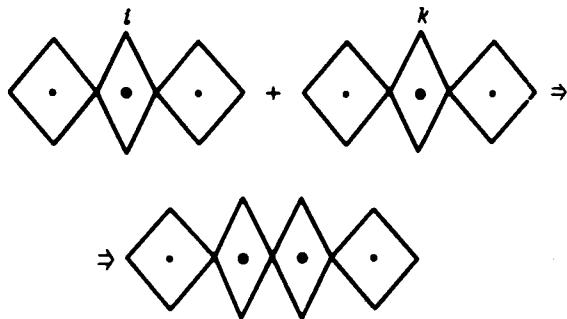


Рис. 2

Ниже мы примем эти противоречия со всей серьезностью, как важный факт, и попытаемся предложить еще одну альтернативу — сосуществование в  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  двух фаз: проводящей и диэлектрической.

Для решетки  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  характерно наличие октаэдрической координации  $\text{CuO}_6$ . При кубической симметрии ион  $\text{Cu}^{2+}$  (электронная конфигурация  $d^9$ ) отвечает вырожденному ян-теллеровскому терму  $E_g$ . Присутствие атомов La понижает симметрию до тетрагональной и, в принципе, снимает вырождение  $E$ -терма. Однако допустим, что ян-теллеровский гамильтониан еще имеет вид:

$$\begin{pmatrix} \lambda Q_3 + E'_3 & \lambda Q_2 \\ \lambda Q_2 & -\lambda Q_3 + E'_2 \end{pmatrix}, \quad (1)$$

где матрица действует на коэффициенты  $(\eta_3, \eta_2)$  в электронной волновой функции  $\psi = \eta_3 \psi_{3z^2-r^2} + \eta_2 \psi_{x^2-y^2}$  (обозначения совпадают с <sup>4</sup>). Мы тем самым предполагаем, что тетрагональное расщепление меньше, чем ян-теллеровская энергия  $E_{JT}$ , благодаря чему сильная поляронная связь по-прежнему характерна для иона меди в конфигурации  $d^9$ .

Предположим сначала, что двухвалентные состояния меди в системе вообще отсутствуют. (Для конкретности, будем считать ионы меди одновалентными ( $d^{10}$ )). Введем зону проводимости, построенную самосогласованно для указанной конфигурации, скажем, на  $p$ -орбиталях кислорода. Такая зона будет заполнена наполовину. Взяв теперь один электрон (точнее, дырку) и поместив его на медь, мы образуем локальный поляронный уровень ( $d^9$ ) с энергией  $E_0$  (рис. 1). Если  $E_0$  выше уровня Ферми в зоне проводимости,  $\mu_0$ , поляронное состояние невыгодно. При  $E_0$  ниже дна зоны проводимости все носители перейдут на локализованные состояния (аналог моттовского диэлектрического состояния <sup>4</sup>).

Существует третья возможность, при которой поляронный уровень занимает промежуточное положение. В этом случае химический потенциал пиннингуется при  $E_0$  (см. <sup>5,6</sup>), и поляронные уровни заняты лишь частично. С учетом температуры при гибридизации каждая ячейка приобретает дополнительное среднее тетрагональное искажение  $\langle Q_3 \rangle \neq 0$ . Гибридизация локального уровня с зоной проводимости дополнительно мала в меру перекрытия решеточных координат  $\exp(-E_{JT}/\omega)$ , что также соответствует медленности (на шкале фоновых частот) перестройки решетки. В пренебрежении гибридизацией заселенность локальных уровней определяется условиями термодинамического равновесия.

Структура  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  такова, что притяжение между обычными локализованными уровнями практически неизбежно. Как показано на рис. 2, каждый из двух электронов в ячейках ( $i$ ) и ( $k$ ), соответственно, вызывает упругую сдвиговую деформацию вблизи своих ячеек. Отвлекаясь пока от кулоновских взаимодействий, видим, что можно выиграть в упругой энергии, если оба электрона находятся в соседних ячейках. Такое образование отвечало бы биполярону. Тогда возможно появление и больших кластеров. Положение химического потенциала соответственно падает на величину  $\delta\mu$ , которая равна энергии, необходимой для того, чтобы один локализованный уровень отщепился от кластера. Концентрации электронов в зоне и в кластерах пропорциональны соответственно

$$n_c = \int_0^{E_0 - \delta\mu} \nu(E) dE, \quad n_i = \int_{E_0 - \delta\mu}^{\mu_0} \nu(E) dE.$$

Рассмотрим структуру кластера в  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  более подробно. Атомы кислорода в  $ab$ -плоскости обобществлены между двумя соседними ячейками. Для простоты связь между кислородами ( $\text{O}-\text{La}-\text{La}-\text{O}$ ) вдоль оси  $c$  также примем жесткой. Ян-теллеровская деформация в нескольких соседних ячейках, очевидно, эквивалентна локальной сдвиговой деформации:

$$Q_3 \Rightarrow 6^{-1/2}(2u_{zz} - u_{xx} - u_{yy}), \quad Q_2 \Rightarrow 2^{-1/2}(u_{xx} - u_{yy}),$$

где  $u_{ik} = 1/2(\partial u_i / \partial x_k + \partial u_k / \partial x_i)$  — тензор деформации. Упругая энергия на единицу объема теперь есть

$$\frac{1}{2}(c_{11} - c_{12})(Q_3^2 + Q_2^2). \quad (2)$$

Эту энергию надлежит рассматривать вместе с ян-теллеровским гамильтонианом (1). В соответствии с этой интерпретацией, кластеры, о которых шла речь выше, проявляются как локальные сдвиговые деформации решетки  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ .

Обсудим, что означает появление кластера в реальном пространстве. (Если кластер достаточно большой, то он может рассматриваться как зародыш новой фазы). Так как на каждом локализованном уровне должно находиться по одному электрону (точнее, дырке для конфигурации  $d^9$  по отношению к  $d^{10}$ ), то из-за условия электронейтральности в данном месте пространства носителей в зоне проводимости нет. Иначе говоря, кластер отвечает "капле" диэлектрической фазы. В статической картине сосуществования диэлектрической и проводящей фаз проводимость обращается в нуль, если отношение  $n_c/n_i$  меньше перколяционного предела, что в трехмерном случае отвечает  $n_c/n_i \sim 0,15$ , а в двумерном  $\sim 0,5$ . Мы хотели бы связать резкие различия в проводимости "чистого" и допированного  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  именно с близостью к перколяционному пределу. Сосуществование двух типов носителей в  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  необходимо, чтобы объяснить, например, наличие нормального паулиевского вклада в восприимчивость при одновременном локализационном ходе сопротивления при низких температурах.

Термодинамическое рассмотрение способно дать только относительные концентрации диэлектрической и проводящей фаз и не может указать степень дробления "капель". Этот вопрос должен решаться с учетом кулоновских эффектов. Так как все энергии имеют атом-

ный порядок величины, размеры "капель", или кластеров, образующих "туман" в решетке  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ , будут, вероятно, малы. Поэтому перколяционный подход имеет ограниченный характер, и даже ниже порога перколяции проводимость может быть малой, но отличной от нуля величиной. Эти вопросы сейчас исследуются. Подчеркнем еще раз, что кластеры не являются статическими, т. е. состояние в целом является динамическим, хотя характерный масштаб частот связан с динамикой решетки.

Процесс допирования меняет общее число носителей в зоне на рис. 1, понижает (за счет кулоновского заряда) локальную симметрию, создает неоднородности, которые могут пиннинговать кластеры, или "капли".

За недостатком места мы можем только упомянуть, что структурный переход нетрудно связать с ангармонизмом третьего порядка в произведении представлений  $E_g \times F_{2g} \times F_{2g}$ , где трехмерное представление  $F_{2g}$  содержит деформацию, отвечающую поворотам октаэдров.

Авторы выражают благодарность Г.М.Элиашбергу за многочисленные обсуждения.

#### Литература

1. *Bednorz J.G., Muller K.A.* Z. Phys., 1986, **В64**, 189.
2. *Дзялошинский И.Е.* Письма в ЖЭТФ, 1987, **46**. Приложение, с. 110.
3. *Anderson P.W.* Science, 1987, **235**, 1196.
4. *Katimura H.* Jpn. J. Appl. Phys., 1987, **26**, L267; Proc. Adriatico Research Conf. on High Temp. Supercond. 1987 (в печати).
5. *Каган Ю., Кикоин К.А.* Письма в ЖЭТФ, 1980, **31**, 367.
6. *Элиашберг Г.М.* Письма в ЖЭТФ, 1987, **46**, Приложение, с. 94.