

**ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРОННЫХ *d*-СОСТОЯНИЙ
И СТРУКТУРНЫЙ ПЕРЕХОД В ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ
СВЕРХПРОВОДНИКАХ ТИПА La_2CuO_4**

M. D. Каплан¹⁾, Д. И. Хомский

Предложена микроскопическая модель структурных фазовых переходов в высокотемпературных сверхпроводниках типа La_2CuO_4 , связывающая их со смешиванием расщепленных в кристаллическом поле *d*-уровней меди (псевдоэффект Яна–Теллера), и обсуждены некоторые ее следствия для сверхпроводимости.

Сейчас общепризнано, что основные свойства высокотемпературных сверхпроводников типа La_2CuO_4 и $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ определяются электронами медь-кислородных слоев (или цепочек). При этом, принимая во внимание характер расщепления *d*-уровней кристаллическим полем, обычно учитывают только электроны одной невырожденной *d*-зоны (x^2-y^2 -типа). В рамках подобного рассмотрения, однако, трудно объяснить ряд особенностей поведения этих систем, в частности, природу структурного фазового перехода из тетрагональной в орторомбическую модификацию (*T*–*O*-переход) в La_2CuO_4 ¹. Соображения, основанные на особенностях поверхности Ферми в двумерной невырожденной *d*-зоне^{1, 2}, вряд ли могут объяснить этот переход: реально наблюдаемые при нем искажения не приводят к расщеплению состояний и появлению щели на поверхности Ферми (в наиболее общем виде это следует из сохранения в низкотемпературной фазе La_2CuO_4 винтовой оси³).

Делались и другие попытки объяснить структурный переход в La_2CuO_4 , например, в схеме резонансных валентных связей⁴; однако в рассматриваемой в⁴ модели соответствующая фаза, по-видимому, не реализуется⁵.

Мы хотим показать, что ряд особенностей поведения этих систем, в частности, *T*–*O*-переход в La_2CuO_4 , находят естественное объяснение, если учесть более детальную структуру *d*-уровней. При рассмотрении мы будем исходить из картины локализованных *d*-состояний; в настоящее время существует много аргументов в пользу такого описания⁶.

Искажения при *T*–*O*-переходе в La_2CuO_4 заключаются в основном в антифазных вращениях октаэдров CuO_6 вокруг оси [110]. Они соответствуют двукратно вырожденным $E_g(D_{4h})$ колебаниям $E_{xz, yz}$ (в тетрагональной фазе локальные колебания T_{2g} расщепляются на двукратные $E_{xz, yz}$ и однократное A_{xy}). Помимо этого, возникает макроскопическая деформация, дающая обычную орторомбическую симметрию. Легко показать, что эти искажения могут возникнуть в результате перемешивания электронных термов $d_{x^2-y^2}$ и $d_{xz, yz}$, т. е. вследствие примешивания к основной конфигурации $|x^2-y^2\rangle$ возбужденных состояний (см. рисунок). С этой точки зрения, структурный переход в La_2CuO_4 можно рассматривать как следствие кооперативного псевдоэффекта Яна–Теллера. Действительно, из симметрийных соображений следует, что матричные элементы

$$\langle x^2 - y^2 | E_{xz, yz} | xz, yz \rangle \neq 0. \quad (1)$$

В этом легко убедиться и непосредственно, учитя, что в силу теоремы Вигнера–Эккарта, например,

$$\langle x^2 - y^2 | E_{xz} | xz \rangle \sim \int (x^2 - y^2) x z x z dxdydz \neq 0.$$

В то же время диагональный матричный элемент $\langle x^2 - y^2 | E_{xz, yz} | x^2 - y^2 \rangle = 0$, что и соответствует отмеченной выше трудности описания *T*–*O*-перехода в однозонной модели. Эффективное электрон-фононное взаимодействие, описывающее смешивание $(x^2 - y^2)$ и

¹⁾ Институт химии Молдавской ССР.

xz , yz -состояний, имеет вид

$$H_{int} = g \Sigma [a_{x^2-y^2}^+ a_{xz, yz} (b_{xz, yz}^+ + b_{xz, yz}) + \text{э. с.}], \quad (2)$$

и температура структурного перехода будет

$$T_{\text{стр}} \sim \Delta \arctg^{-1} \left(\frac{\Delta}{g^2/\omega} \right), \quad \Delta = \epsilon_{x^2-y^2} - \epsilon_{xz, yz}, \quad (3)$$

где ω – характерная частота $E_{xz, yz}$ -колебаний, ϵ_α – энергия соответствующих электронных термов. При $\Delta \ll g^2/\omega$

$$T_{\text{стр}} \sim \frac{g^2}{\omega} \left[1 - \frac{1}{3} \frac{\Delta^2}{(g^2/\omega)^2} \right], \quad (4)$$

а при $\Delta > g^2/\omega$ $T_{\text{стр}} = 0$.

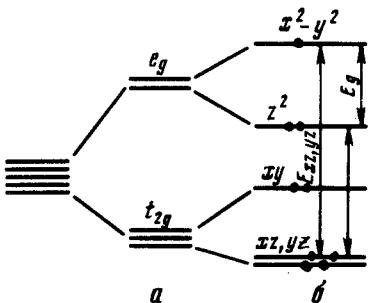


Схема одноэлектронных уровней: а – расщепление d -уровней в кристаллическом поле кубической симметрии (неискаженный октаэдр); б – то же в тетрагональном случае (вытянутый октаэдр), соответствующем ситуации в La_2CuO_4 . Показано заполнение уровней в основном состоянии иона Cu^{2+} (состояние d^9). Стрелками показано, какие состояния смешиваются соответствующими колебаниями

Деформации $E_{xz, yz}$ перемешивают также состояния $d_{xz, yz}$ с d_{z^2} . Таким образом, заполнение уровней $|z^2\rangle$ либо в основном состоянии⁷, либо при повышении температуры может способствовать переходу, поскольку при этом уменьшается второй член в (4). Возможно, с этим связано немонотонное поведение орторомбического искажения, с максимумом при конечных температурах, обнаруженное в⁸.

Орторомбическая деформация, преобразующаяся по представлению B_{2g} , связана с основным параметром порядка $\langle E_{[110]} \rangle = \langle E_{xz} + E_{yz} \rangle$ квадратично и обусловлена членом $\partial B_{2g} / \partial E_{[110]}^2$. Соответственно, она должна меняться вблизи перехода как $(T_{\text{стр}} - T)$. В совокупности с исходным тетрагональным искажением октаэдра эти деформации дают локальную моноклинную симметрию, в соответствии с экспериментом¹.

С точки зрения рассматриваемого механизма, структурный переход, обусловленный смешиванием частично заполненных и занятых (или пустых) орбиталей, должен наблюдаться, например, в La_2NiO_4 (конфигурация иона $\text{Ni}^{2+} t_{2g}^6 d_{x^2-y^2}^1 d_{z^2}^1$), но не в La_2MnO_4 (в ионе Mn^{2+} все d -уровни заполнены одинаково). Переход из тетрагональной в орторомбическую фазу, в частности аналогичный наблюдаемому в La_2CuO_4 , был действительно обнаружен в La_2NiO_4 ⁹; было бы интересно исследовать, есть ли подобный переход в La_2MnO_4 .

Подавление $T-O$ -перехода при легировании La_2CuO_4 можно в этой схеме объяснить аналогично подавлению антиферромагнетизма⁶: введение подвижных дырок подавляет как спиновое, так и орбитальное упорядочение локализованных электронов, так как кинетическая энергия дырок в упорядоченных фазах уменьшена.

Учет сложной структуры d -состояний и появляющихся при этом дополнительных каналов электрон-фононного взаимодействия, см. (2), может способствовать и сверхпроводящему спариванию. Помимо обычно привлекаемого взаимодействия $(x^2 - y^2)$ -электронов с "дыхательной" модой, в данном случае добавляется еще взаимодействие (2) с $E_{xz, yz}$ -колебаниями, а также взаимодействие с E_g -модами (в кубической симметрии), приводящими

к расталкиванию и смешиванию ($x^2 - y^2$) и z^2 -уровней (см. рисунок). Достаточно ли этих взаимодействий для объяснения столь высоких значений T_c — вопрос, конечно, открытый; но в любом случае их учет должен способствовать сверхпроводимости. Можно думать, что соображения, развитые выше, могут быть существенны и в других сверхпроводящих оксидах переходных металлов, например, в иттриевых или висмутовых.

Литература

1. Jorgensen J.D. et al. Phys. Rev. Lett., 1987, **58**, 1024.
2. Дзялошинский И.Е. ЖЭТФ, 1987, **93**, 1487.
3. Barisic S., Batistic T., Friedel J. Europhys. Lett., 1987, **3**, 1231.
4. Anderson P.W., Baskaran G., Zou Z., Hsu T. Phys. Rev. Lett., 1987, **58**, 2790.
5. Müller-Hartmann E. et al. Preprint, 1987.
6. Anderson P.W., Preprint, Lectures at Varenna Summer School, 1987.
7. Lee D.H., Ihm J. Sol. St., Comm., 1987, **62**, 811.
8. Day P. et al. J. Phys. C., 1987, **20**, L429.
9. Aepli G., Buttrey D.J. Preprint, 1987.

Физический институт им. П.Н.Лебедева
Академии наук СССР

Поступила в редакцию
27 апреля 1988 г.