

ИЗ ТЕКУЩЕЙ ЛИТЕРАТУРЫ

538.945

**ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА
ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ СВЕРХПРОВОДНИКОВ
В НОРМАЛЬНОМ СОСТОЯНИИ**

И. И. Мазин

(Физический институт им. П. Н. Лебедева АН СССР)

За два года, прошедших со времени открытия высокотемпературных сверхпроводников [1] *), стало ясно, что мы не только не понимаем механизма сверхпроводимости в этих системах, но и природа нормального состояния также неясна. Ключевой вопрос здесь состоит в том, как следует описывать электронную структуру этих соединений — в духе традиционной зонной теории и теории ферми-жидкости или же в духе модели Хаббарда, основанной на концепции локализованных электронов.

Последнее предположение было высказано впервые Ф. У. Андерсоном [2] и в достаточно категорической форме неоднократно повторялось впоследствии как теоретиками, так и экспериментаторами (см. [3—6] и др.). В то же время многие последние работы вновь возвращают нас к теории ферми-жидкости, либо полностью, либо частично. Мы попытаемся здесь кратко обрисовать обсуждающиеся в литературе варианты описания электронной структуры сверхпроводящих металлооксидов меди.

На сегодняшний день обнаружено четыре группы содержащих медь высокотемпературных сверхпроводников. Это соединения типа LCO — $\text{La}_{2-x}\text{A}_x\text{CuO}_{4-y}$, где А — щелочноземельный металл, типа YBCO — $\text{R}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ (к этому типу относятся соединения с различными редкоземельными элементами R, а также несколько соединений с близкой кристаллической структурой), типа BSCCO — $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4}$ и типа $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4}$. Для большинства этих соединений имеются расчеты зонной структуры, выполненные в рамках традиционных методик, для многих — различные спектроскопические данные. Ниже мы будем говорить в основном о первом соединении — LCO, имея в виду, что все или почти все утверждения справедливы и для других классов.

Классическая зонная теория твердых тел предполагает, что электроны внешних атомных оболочек полностью коллективизированы; спектр их может быть описан эффективным одноэлектронным гамильтонианом, соответствующим движению электронов в среднем потенциале, который, в свою очередь, сам зависит от спектра электронных состояний и степени их заполнения. Влияние межэлектронного взаимодействия (обменно-корреляционные эффекты) при этом предполагается почти полностью включенным в указанную зависимость эффективного потенциала. «Неодноэлектронные» проявле-

*) Здесь и далее цитирование ни в коем случае не является исчерпывающим; даются лишь примеры работ, в которых содержится то или иное утверждение. Выбор работ для примера достаточно случаен.

ния обменно-корреляционных эффектов считаются достаточно слабыми, чтобы их можно было рассматривать как поправки к зонной картине.

Естественно, что в таком подходе основная нагрузка ложится на зависимость эффективного потенциала от электронного спектра. Сегодня общепринятым является подход, основанный на так называемой теории функционала плотности (см. [7]). В этом подходе эффективный потенциал, действующий на электроны с различным спином, различен и зависит только от электронной и спиновой плотности в данной точке (плюс электростатический потенциал). Это приближение оказалось весьма успешным для описания электронной структуры простых и переходных металлов, полупроводников и изоляторов. В то же время известно несколько случаев, когда столь простое приближение оказывается недостаточным. Так, в полупроводниках и изоляторах довольно хорошее описание валентной зоны и зоны проводимости сопровождается значительной, до нескольких раз, недооценкой ширины щели. Далее, в одном случае (Ni) в два раза заниженным является спиновое расщепление d-электронных зон. Правильное описание поверхности Ферми соединений с промежуточной валентностью сочетается с абсолютно ошибочным описанием эмиссионных свойств. В соединениях с узкой полностью заполненной d-зоной (Cd, Zn, Cu, Ag и т. д.) положение d-зоны завышено по сравнению с экспериментальным (по фотоэмиссии), например, в Cu на 0,5 эВ. Наконец, узкозонные окислы d-металлов (MnO, NiO и др.) весьма плохо поддаются описанию в духе традиционной зонной теории. Приведенным списком известные существенные неудачи этого подхода, по-видимому, исчерпываются. Как видно, особенную «опасность» представляют узкие зоны. Расчеты зонной структуры новых сверхпроводников, проведенные сразу же после их открытия, не показали наличия таких зон, что и внушало, на первый взгляд, уверенность в справедливости «зонного» подхода.

На рис. 1 приведена рассчитанная зонная структура LCO для $x = 0$. Типичные ее свойства сохраняются и в других ВТСП. Это наличие широкого комплекса гибридных зон d-орбиталей меди и p-орбиталей кислорода, причем верхняя зона (зона проводимости) образована орбиталями $d_{x^2-y^2}$, лежащими в плоскости CuO_2 и p-орбиталями кислорода, расположенного в той же плоскости (мы предполагаем у читателя знакомство с кристаллической структурой ВТСП). Эта зона имеет особенно сильную дисперсию в плоскости x, y (CuO_2), причем это связано в основном с тем, что рассчитанные положения уровня $d_{x^2-y^2}$ меди и уровня p кислорода оказываются чрезвычайно близкими. В результате в расчетах ширина указанной зоны оказывается порядка 4 эВ. Напротив, в направлении z , т. е. перпендикулярно плоскости, зоны почти бездисперсны.

Эти факты, обнаруженные впервые в зонном расчете, дали основание утверждать (эти утверждения сегодня никем не оспариваются), что ВТСП являются квазидвумерными соединениями и что свойства как нормального, так и сверхпроводящего состояния определяются в основном электронами в плоскости CuO_2 .

Альтернативный подход к зонной структуре ВТСП связан, как уже говорилось, с моделью Хаббарда. Физический смысл этой модели состоит в следующем: электроны внешних атомных оболочек считаются в большой степени локализованными, связанными со своим атомом (ионом); при образовании твердого тела они не коллективизируются полностью, но получают возможность двигаться по решетке, «перескакивая» с атома на атом. Этот процесс управляется двумя параметрами: вероятностью перескока, которая определяется перекрытием волновых функций и потенциалов соседних атомов (ионов) t и энергией U , необходимой для перенесения одного электрона с одного атома на соседний. Эта энергия определяется кулоновским отталкиванием «лишнего электрона» от собственных электронов данного иона и поэтому обычно называется энергией внутриатомного кулоновского отталкивания.

Дополнительная сложность в случае ВТСП состоит в том, что необходимо учитывать наличие ионов двух сортов Cu^{2+} и O^{2-} , соответствующих конфигурациям электронов d^9 и p^6 . В таком случае электронная структура определяется соотношением таких параметров, как ϵ_d и ϵ_p — положения уровней, соответствующих d -электронам меди и p -электронам кислорода, U_d и U_p — энергия внутриатомного отталкивания для d -электрона Cu или p -электрона O , t — интеграл перекрытия d - и p -волновых функций электронов

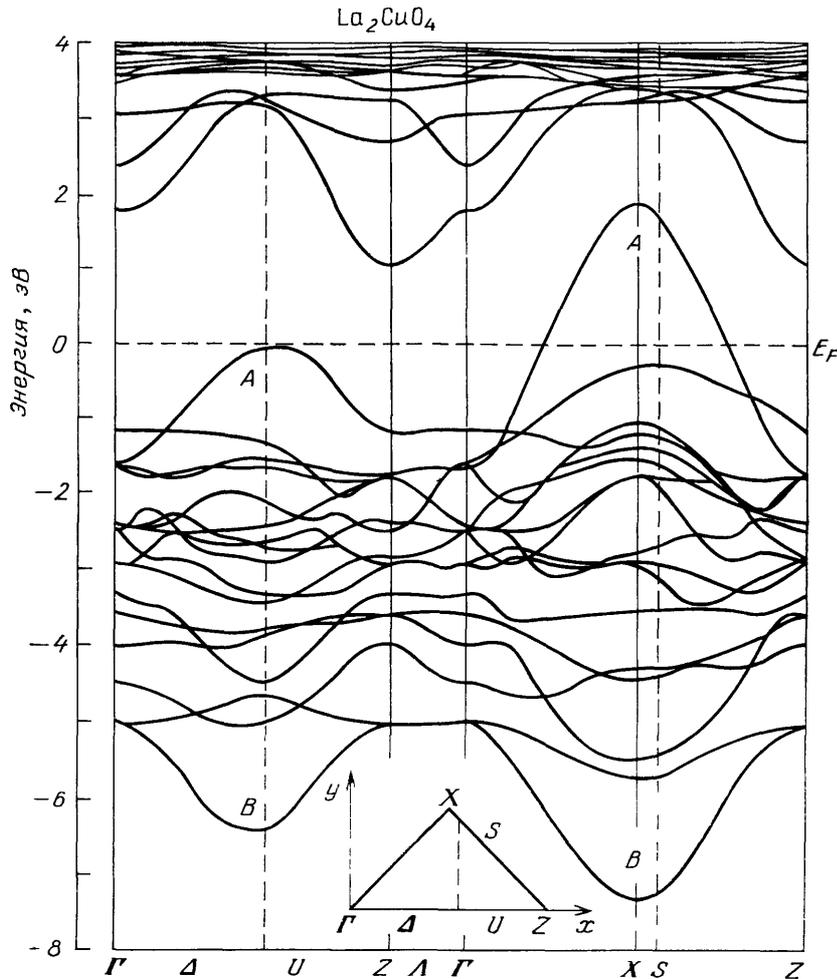


Рис. 1. Зонная структура тетрагонального La_2CuO_4 (по [16]). A — гибридная зона, образованная $d_{x^2-y^2}$ -состояниями меди и p -состояниями кислорода

на соседних узлах решетки и, наконец, энергией переноса заряда Δ , т. е. энергией, необходимой для перенесения одного электрона с меди на кислород. К сожалению, прямые оценки этих параметров довольно затруднительны. Большое хождение приобрели значения, извлеченные из спутниковой структуры фотоэмиссионных спектров ($U_d \sim 6 - 7$ эВ, $U_p \sim 2 - 3$ эВ, $t \sim \Delta \sim 1 - 2$ эВ)*). К сожалению, последние эксперименты [8] не подтверждают наличия указанных спутников. Имеются, однако, косвенные теоретические оценки (см., например, [9]), дающие величины примерно того же порядка. Во всяком случае, хотя ошибка в два раза здесь совершенно не исключена, можно полагать, что t , Δ и U_p малы по сравнению с U_d . Несмотря

*) Следует заметить, что в различных работах расхождение между оценками U_d и т.п. может достигать нескольких раз. Так, для U_d встречаются оценки от 4 до 12 эВ.

ря на то, что точное решение модели Хаббарда неизвестно, про поведение системы в казанном предельном случае известно многое [10]. Так, наличие или отсутствие щели в спектре при этом определяется соотношением между t и Δ *). Подзоны меди, отвечающие конфигурациям d^9 и d^{10} , при этом сильно расщеплены, а при легировании образуются дырки на атомах кислорода, которые и обеспечивают (сверх) проводимость. Магнитные свойства определяются наличием антиферромагнитного суперобмена, величина которого определяется отношением t^2/Δ .

Недостаточная теоретическая разработанность модели Хаббарда, особенно многозонной, привела к тому, что в течение многих лет зонный подход был основным в теории твердых тел. Вначале казалось, что ситуация с ВТСП будет такая же; в то же время в течение последующих двух лет был обнаружен ряд экспериментальных фактов, заставивших серьезно усомниться в справедливости зонного описания ВТСП. Факты это следующие: магнитная фазовая диаграмма, переход металл — диэлектрик, спектроскопические данные. Рассмотрим их более подробно.

1. Магнетизм. Фазовая диаграмма LCO приведена на рис. 2 (по [11] и др.). Из нее видно, что чистый La_2CuO_4 ($x = 0$) обладает сильным антиферромагнетизмом и орторомбическим искажением характерной тетрагональной структуры слоистого перовскита. Не следует переоценивать точность этой фазовой диаграммы, особенно в отношении линии перехода $O - T$

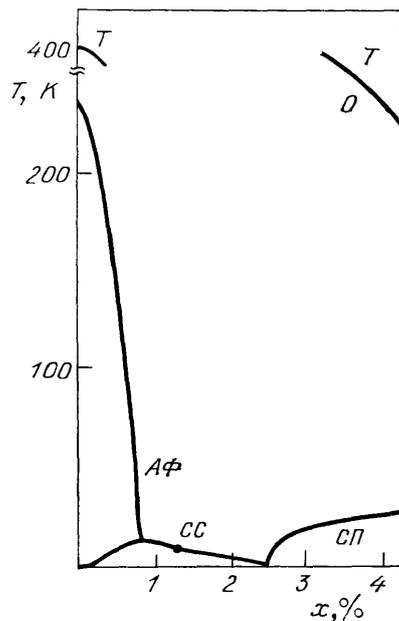


Рис. 2. Фазовая диаграмма $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$. O — орторомбическая фаза, T — тетрагональная фаза, $A\Phi$ — антиферромагнетик, $СП$ — сверхпроводник, $СС$ — магнитная фаза, предположительно спиновое стекло (граница фазы $СС$ определяется по особенности в температурной зависимости времени релаксации ЯМР). При $x \leq 0,02$ и $T \leq 400$ К система является полупроводником, однако граница металл-полупроводник точно не устанавливается

при $x \neq 0$ и парамагнетик — «спиновое стекло». В то же время главные ее свойства весьма достоверны. Это наличие магнетизма, исключительно быстро исчезающего при легировании щелочноземельным металлом, и существование орторомбического искажения при не слишком большой температуре и степени легирования. Сильные антиферромагнитные корреляции обнаруживаются и выше температуры Нееля. В то же время расчеты зонной структуры, выполненные в упоминавшемся выше приближении эффективного потенциала, дают нулевой магнитный момент на меди даже для $x = 0$. Следует отметить, что этот факт сам по себе достаточно уникальный — в подавляющем

*) При $t \ll \Delta$ система является диэлектриком со щелью порядка Δ , при $t \gg \Delta$ — р-металлом.

большинстве рассчитанных данным методом материалов магнитная структура устанавливается расчетом правильно. Даже в таких сильных магнетиках, как Fe, Co и Ni (магнитный момент от 0,7 до 2 магнетонов Бора) величина магнитного момента получается с процентной точностью. Здесь же магнитный момент не мал ($0,5\mu_B$ на атом меди, т. е. половина максимально возможного для спина $1/2$), однако же в прямом расчете не удается вообще обнаружить магнитной неустойчивости *)! Более того, получающееся в расчете парамагнитное основное состояние является металлическим, в то время как в экспериментах орторомбическая фаза при $x = 0$ — полупроводник.

2. Спектроскопические эксперименты. Большинство экспериментов по фотоэмиссии проводилось на YBCO. Первые эксперименты показали практически полное отсутствие d-электронов меди на уровне Ферми. Плотность состояний кислородных электронов также была мала. Общая структура валентной полосы хорошо воспроизводилась в зонных расчетах, но была сдвинута по сравнению с экспериментом вниз примерно на 1 эВ. Также наблюдался ряд спутников, вызвавших к жизни разнообразные интерпретации ([12] и др.). Фотоэмиссионные эксперименты рассматривались как сильный аргумент против применимости зонной теории. В то же время последние, наиболее точные эксперименты [8], выполненные на свежих сколах монокристаллов, не подтвердили отсутствия d_{Cu} и, тем более, p-электронов на уровне Ферми. Что же касается спутниковой структуры, то в [8] приводятся сильные аргументы в пользу того, что эта структура связана с порчей поверхности ВТСП и не характеризует объемные электронные свойства. Напротив, расхождение в 1 эВ подтверждается.

Большой резонанс вызвали эксперименты по характеристическим потерям быстрых электронов с энергией, соответствующей переходам из атомного остова в зону проводимости [6]. Эти эксперименты также показали, что электроны на уровне Ферми в основном принадлежат кислороду.

Наконец, к этой группе экспериментов следует отнести измерения частотной зависимости коэффициента отражения. Опять же, интерпретация первых экспериментов в этой области оказалась ошибочной ([13] и др.). Так, был сделан вывод о наличии экситонного пика в поглощении при частоте порядка 0,3 — 0,6 эВ в LCO и в YBCO. Если бы все было так, это безусловно противоречило бы рассчитанной зонной структуре этих соединений, однако впоследствии выяснилось, что появление пика связано с неправильной обработкой результатов измерений на поликристаллических образцах. Другие особенности оптики ВТСП, в частности, аномально низкая плазменная частота, не зависящая от степени легирования в LCO, могут быть с хорошей точностью объяснены в рамках зонного подхода [14]. В то же время (по крайней мере, в LCO) рассчитанная плазменная частота, по-видимому, завышена примерно на 20 %.

3. Сильным аргументом против применимости зонной схемы для описания электронной структуры новых сверхпроводников является тот факт, что основное состояние La_2CuO_4 и $YBa_2Cu_3O_6$ в расчете оказывается металлическим. (Экспериментально оба соединения — полупроводники.) В то же время этот факт тесно связан с отсутствием в расчетах антиферромагнетизма в этих соединениях. Например, введение внешнего магнитного поля, постоянного по величине и переменного по знаку в соответствии с наблюдаемым антиферромаг-

*) Иногда встречается утверждение, что сильный магнетизм сам по себе свидетельствует о больших корреляционных эффектах и, следовательно, о неприменимости одноэлектронного (зонного) подхода. Это не так. Даже весьма сильные корреляции, вызывающие момент $\approx 2\mu_B$ (в железе), могут сводиться лишь к перенормировке (сильной) эффективного одноэлектронного потенциала и, таким образом, не противоречат зонному подходу.

нитным упорядочением, существенно меняет электронную структуру. Если величина этого поля подобрана так, чтобы наведенный магнитный момент на меди был равен наблюдаемому ($\sim 0,5\mu_B$), то в электронном спектре появляется щель на уровне Ферми [15]. Таким образом, весьма вероятно, что неудача зонного подхода в этом вопросе является следствием отсутствия в расчетах магнетизма *) (см. выше раздел 1).

Таким образом, на сегодняшний день имеются два факта, которые с достаточной степенью уверенности противоречат расчетам зонной структуры ВТСП. Это (1) отсутствие антиферромагнетизма в расчетном основном состоянии в La_2CuO_4 и в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ и (2) сдвиг кривых фотоэмиссии на -1 эВ по сравнению с экспериментом.

Первый из этих фактов находит простое и естественное объяснение в модели Хаббарда. Действительно, если d-зона меди расщеплена на две хаббардовские полосы, отвечающие конфигурациям d^9 и d^{10} , то число остальных электронов в расчете на формулу четно и, таким образом, полупроводниковый характер соединения вполне понятен. (Заметим, что $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ при этом приходится предполагать, что «цепочечная медь» коренным образом отличается от плоскостной, имея полностью занятую d-зону (d^{10}).) Так как конфигурация d^9 отвечает магнитному иону, то и наличие магнетизма также не вызывает трудностей. Некоторая неясность связана с нецелым магнитным моментом меди. Можно предполагать, однако, что квантовые флуктуации и экранирование другими электронами способно уменьшить наблюдаемый магнитный момент на требуемую величину $\approx 50\%$.

Слабым местом модели Хаббарда является то, что в этой модели трудно объяснить, почему оптические и, особенно, фотоэмиссионные спектры хорошо описываются зонной теорией. Казалось бы, расщепленные хаббардовские зоны должны были бы проявляться в спектроскопических экспериментах. (Собственно говоря, в ранних экспериментах сателлиты при 9–12 эВ и некоторые другие особенности принимались именно за такие проявления. Как мы уже говорили, впоследствии наличие этих особенностей оказалось под сомнением.)

Это относится в первую очередь к образцам со сверхпроводящей композицией, т. е. $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, $\text{La}_{1,85}\text{A}_{0,15}\text{CuO}_4$ и т. п. Не исключено, что в их полупроводящих аналогах La_2CuO_4 и $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ внутриатомные корреляции достаточно сильны, чтобы привести к хаббардовскому расщеплению на меди. В то же время возможно, что и для этих последних зонная теория качественно верна, однако используемые в традиционных зонных расчетах приближения для эффективного потенциала здесь недостаточно точны. Если это предположение справедливо, это означает, что использование более точного приближения привело бы к появлению антиферромагнетизма в основном состоянии и, как следствие, к открытию щели в спектре. Что же касается металлических соединений типа LCO и YBCO, а также, вероятно, висмутталлиевых ВТСП, то в них, по-видимому, внутриатомное отталкивание на атоме меди уменьшено за счет экранирования и хаббардовское расщепление отсутствует. В то же время остающиеся сильные межэлектронные корреляции приводят к искажению зонной структуры по сравнению с расчетами, выполненными в традиционной технике теории функционала плотности. В этой связи можно заметить, что даже в чистой меди расчеты зонной структуры завышают положение d-зоны примерно на 0,5 эВ. Весьма вероятно, что в сверхпроводящих купратах этот эффект выражен еще более ярко. В этом случае легко объясняется сдвиг фотоэмиссионных кривых по сравнению с расчетом, а также отсутствие в расчетах антиферромагнетизма. Последнее связано с тем, что в расчете положение d-зоны меди совпадает с поло-

*) Заметим, что изображенная на рис. 2 линия антиферромагнитного перехода соответствует установлению трехмерного дальнего порядка в системе; длина антиферромагнитных корреляций остается весьма большой и выше перехода, вплоть до перехода в металлическое состояние.

жением р-зоны кислорода, что резко усиливает р — d-гибридизацию и подавляет тенденцию к магнетизму. Смещение d-зоны на ~1 эВ значительно ослабило бы эту гибридизацию.

Все сказанное позволяет сформулировать следующую рабочую гипотезу об электронном строении высокотемпературных металлооксидов меди: электроны меди, находящиеся в плоскостях CuO_2 , испытывают заметное внутриатомное отталкивание, которое, однако, существенно подавлено за счет экранирования электронами проводимости в металлических соединениях $\text{La}_{1,85}\text{Sr}_{0,15}\text{CuO}_4$, $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ и т. д.

Что же касается полупроводящих аналогов ВТСП, то в них наличие хаббардовского расщепления на меди (но не на кислороде) более вероятно, хотя и этот факт нельзя считать твердо установленным экспериментально.

Окончательный ответ на вопрос о характере электронной структуры ВТСП в нормальном состоянии может быть дан лишь после накопления достоверной экспериментальной информации, в первую очередь спектроскопической (с контролем качества поверхности образцов).

Автор выражает благодарность Д. А. Киржницу и сотрудникам сектора теории сверхпроводимости ФИАН за многочисленные полезные обсуждения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Bednorz Y. G., Müller K. A. // *Zs. Phys. Kl. B.* 1986. Bd 645. S. 189.
2. Anderson P. W. // *Science.* 1987. V. 235. P. 1196.
3. Baskaran G., Zou Z., Anderson P. W. // *Sol. State Commun.* 1987. V. 63. P. 973.
4. Zhang F. C., Rice T. M. // *Phys. Rev. Ser. B.* 1988. V. 37. P. 3759.
5. Emery V. J. // *Phys. Rev. Lett.* 1987. V. 58. P. 2794.
6. Nücker N. et al. // *Zs. Phys. Kl. B.* 1987. Bd 67. S. 9.
7. Неоднородный электронный газ/Под ред. Н. Х. Марча, С. Лундквиста. — М.: Мир, 1987.
8. Arko A. J. et al. // *J. Magn. and Magn. Mater.* 1988. V. 75. P. LI.
9. Zaanen J., Jepsen O., Gunnarsson O., Paxfon A. T., Andersen O. K. // *Physica Ser. C.* 1988. V. 153-155. P. 1636.
10. Zaanen J., Sawatzky G. A., Allen J. W. // *Phys. Rev. Lett.* 1985. V. 55. P. 418.
- [11] Ushida S. // *Intern. J. Mod. Phys. Ser. B.* 1988. V. 2. P. 181.
12. Zhi-xun Chen et al. // *Phys. Rev. Ser. B.* 1987. V. 36. P. 8414.
13. Orenstein J. et al. // *Ibidem.* P. 8892.
14. Maksimov E. G. et al. // *Proc. of the Conference «Towards the Theoretical Understanding of the high- T_c Superconductivity».* — Trieste, 1988.
15. Guo G. Y., Temmerman W. M., Stocks G. M. // *J. Phys. Ser. C.* 1988. V. 21. P. L103.
16. Mattheis L. F. // *Phys. Rev. Lett.* 1987. V. 58. P. 1028.