

09,02,12

# Оптическая спектроскопия и сверхпроводимость купратов (Обзор)

© А.С. Москвин

Уральский федеральный университет,  
Екатеринбург, Россия

E-mail: alexander.moskvin@urfu.ru

Представлен краткий обзор оптических свойств низкоразмерных диэлектрических купратов, включая родительские системы для высокотемпературных сверхпроводников типа  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ ,  $\text{Sr}_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ . Основное внимание уделяется  $d-d$  и  $p-d$ -переходам с переносом заряда, определяющим полосу фундаментального поглощения. Анализ оптических свойств указывает на неустойчивость родительских купратов относительно  $d-d$  переноса заряда с формированием метастабильных электронно-дырочных (ЕН) димеров типа пар  $\text{Cu}^{1+}-\text{Cu}^{3+}$ , связанных двухчастичным переносом и обладающих гигантской электрической поляризуемостью. Формирование системы устойчивых ЕН-димеров при неизовалентном замещении определяет необычные свойства псевдощелевой и сверхпроводящей фазы допированных купратов.

Работа выполнена при поддержке Программы 211 Правительства Российской Федерации, соглашение № 02.A03.21.0006, и проектов № 2277 и № 5719 Министерства Образования и науки Российской Федерации.

DOI: 10.21883/FTT.2019.05.47572.26F

## 1. Введение

Несмотря на огромное количество экспериментальных и теоретических работ по исследованию купратов, опубликованных после открытия высокотемпературной сверхпроводимости (ВТСП) [1], фактически мы имеем дело с отсутствием детальных исследований электронно-дырочных возбуждений как в родительских, так и в сверхпроводящих купратах. Природа оптического отклика, прежде всего низкоэнергетических электронно-дырочных возбуждений, остается неясной. Вместе с тем, анализ оптических свойств купратов может внести, если не решающий, то принципиально важный вклад в выяснение природы необычных свойств купратов.

В настоящей работе мы рассматриваем оптические свойства номинально диэлектрических низкоразмерных купратов с кластерами  $\text{CuO}_4$ , которые являются основным элементом их кристаллической и электронной структуры. Это прежде всего родительские системы для высокотемпературных сверхпроводников типа  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ ,  $\text{Sr}_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$  с квази-2D структурой кластеров  $\text{CuO}_4$ , связанных общим ионом кислорода (corner-sharing) в  $\text{CuO}_2$ -плоскостях, а также квази-1D купрат  $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$  с цепочками кластеров  $\text{CuO}_4$ , также связанных общим ионом кислорода, и в меньшей степени квази-1D купраты  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$ ,  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$ ,  $\text{CuGeO}_4$  с цепочками кластеров  $\text{CuO}_4$ , связанных через два общих иона кислорода (edge-sharing), и экзотические 0D-купраты с хорошо изолированными кластерами  $\text{CuO}_4$  типа  $\text{CuB}_2\text{O}_4$ . Основное внимание уделяется классификации и свойствам различным  $d-d$  и  $p-d$ -переходов с переносом заряда, определяющим, в частности, полосу фундаментального поглощения. Анализ оптических свойств родительских купратов указывает на уникальные особенности их электронной структуры, связанные с неустойчивостью

относительно переноса заряда и формирования системы метастабильных низкоэнергетических электронно-дырочных димеров, обладающих гигантской электрической поляризуемостью, эволюция которой при неизовалентном замещении определяет аномальные свойства нормального и сверхпроводящего состояний.

## 2. Электронная структура кластеров $\text{CuO}_4$ в купратах

Электронные состояния в сильнокоррелированных  $3d$ -оксидах проявляют как эффекты сильной локализации, так и дисперсионные особенности. Одним из принципиальных подходов к решению этой проблемы является ограничение малыми многоэлектронными кластерами, внедряемыми в кристалл, с построением на этой основе эффективных гамильтонианов, способных воспроизвести энергию и дисперсию важнейших возбуждений всего кристалла. Несмотря на некоторые ограничения, этот метод дает не только простую наглядную картину формирования электронной структуры и энергетического спектра, но и позволяет проводить надежные полуколичественные расчеты.

Традиционные методы, основанные на теории функционала плотности (DFT), не могут дать адекватного описания оптического отклика для сильнокоррелированных  $3d$ -соединений. Как и до сих пор, так и в будущем, оптические свойства моттовских изоляторов и изоляторов с переносом заряда будут рассматриваться в рамках кластерных подходов, основанных на квантовохимических расчетах. Кластерная модель является обобщением и усовершенствованием моделей кристаллического поля и поля лигандов. Метод дает физически ясную картину сложной электронной структуры и

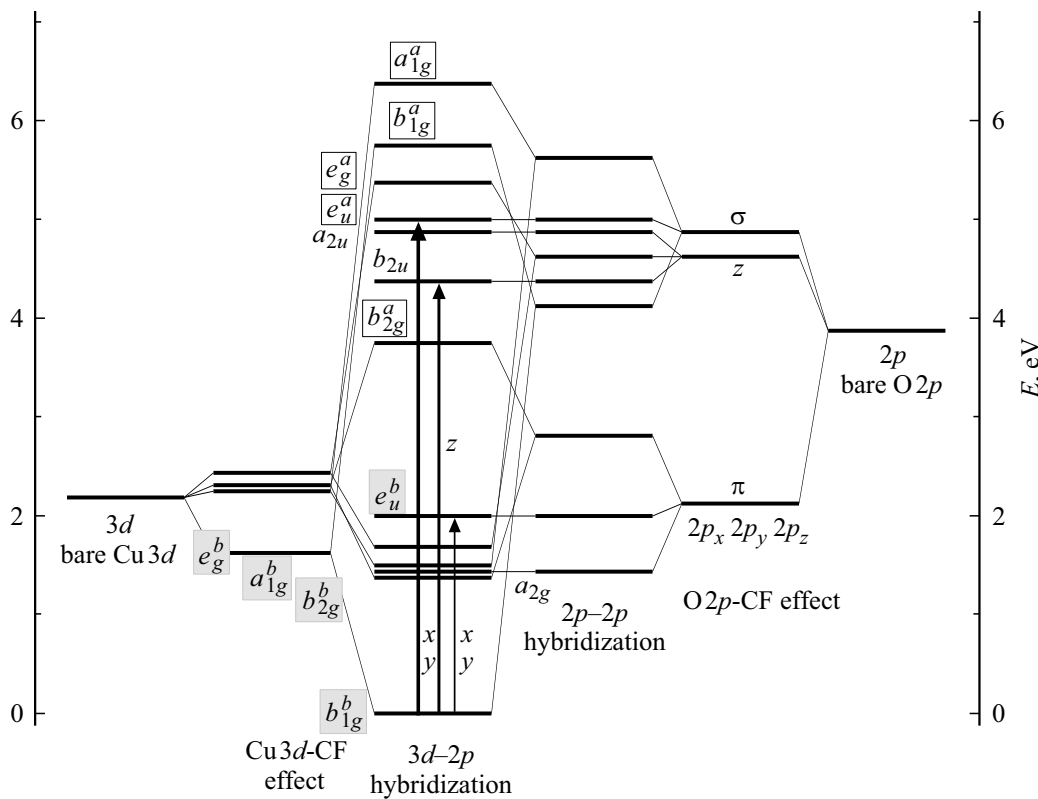


Рис. 1. Модельный энергетический спектр для дырки в кластере  $\text{CuO}_4$ .

энергетического спектра, так же как и возможность численного моделирования. Кластерные расчеты дают лучшее описание полной электронной структуры непроводящих  $3d$ -оксидов чем зонные расчеты, в основном благодаря лучшему учету корреляционных эффектов, взаимодействия электронов с решеткой, а также относительно слабых взаимодействий, таких как спин-орбитальное и обменное взаимодействия. Кластерные модели зарекомендовали себя как надежные рабочие методы для сильнокоррелированных соединений переходных и редкоземельных металлов [2–7]. Они имеют давнюю и заслуженную историю применений в оптической и электронной спектроскопии, магнетизме и магнитном резонансе.

Спецификой купратов является сильнокоррелированный локализованный характер как  $\text{Cu}3d$ -, так и  $\text{O}2p$ -дырок, так что широко используемый на практике зонный („металлический“) подход и его различные модификации не могут дать адекватное описание их электронной структуры и энергетического спектра. В такой ситуации только диэлектрический, или квантово-химический подход может стать реальной основой для описания локальных (внутрицентровых) и нелокальных (межцентровых) корреляций.

Из пяти  $\text{Cu}3d$  и двенадцати  $\text{O}2p$  атомных орбиталей для  $\text{CuO}_4$ -кластера с симметрией  $D_{4h}$  легко сформировать семнадцать четных  $a_{1g}$ ,  $a_{2g}$ ,  $b_{1g}$ ,  $b_{2g}$ ,  $e_g$  и нечетных  $a_{2u}$ ,  $b_{2u}$ ,  $e_u(\sigma)$ ,  $e_u(\pi)$  орбиталей. Четные  $\text{Cu}3d$ -орбитали  $a_{1g}(3d_{z^2})$ ,  $b_{1g}(3d_{x^2-y^2})$ ,  $b_{2g}(3d_{xy})$ ,  $e_g(3d_{xz}, 3d_{yz})$  гибри-

дизуются благодаря сильной  $\text{Cu}3d$ – $\text{O}2p$ -ковалентности с четными  $\text{O}2p$ -орбиталями той же симметрии, формируя соответствующие связывающие  $\gamma^b$  и антисвязывающие  $\gamma^a$  молекулярные орбитали. Среди нечетных орбиталей только  $e_u(\sigma)$  и  $e_u(\pi)$  гибридизуются благодаря  $p$ – $p$ -перекрыванию и переносу ближайших соседей с формированием связывающих  $e_u^b$  и антисвязывающих  $e_u^a$  чисто кислородных молекулярных орбиталей. Чисто кислородные  $a_{2g}$ -,  $a_{2u}$ -,  $b_{2u}$ -орбитали являются несвязывающими. Все „плоскостные“  $\text{O}2p$ -орбитали в соответствии с ориентацией максимумов электронной плотности можно классифицировать как  $\sigma$ - ( $a_{1g}$ ,  $b_{1g}$ ,  $e_u(\sigma)$ ) или  $\pi$ - ( $a_{2g}$ ,  $b_{2g}$ ,  $e_u(\pi)$ ) орбитали соответственно.

Связывающие  $e_u^b$ - и антисвязывающие  $e_u^a$ -орбитали для обоих типов ( $x$ ,  $y$ ) можно представить как

$$\begin{aligned} |e_u^b\rangle &= \cos \alpha_e |e_u(\pi)\rangle + \sin \alpha_e |e_u(\sigma)\rangle; \\ |e_u^a\rangle &= \sin \alpha_e |e_u(\pi)\rangle - \cos \alpha_e |e_u(\sigma)\rangle, \end{aligned} \quad (1)$$

где

$$\tan 2\alpha_e = \frac{2t_{e_u}^{pp}}{\epsilon_{pe_u(\sigma)} - \epsilon_{pe_u(\pi)}}. \quad (2)$$

и  $t_{e_u}^{pp} = -(t_{pp\sigma} + t_{pp\pi})$  — эффективный интеграл переноса,  $t_{pp\sigma} < 0$ ,  $t_{pp\pi} > 0$  — два типа  $p$ – $p$ -интегралов переноса, по  $\sigma$ - и  $\pi$ -связи соответственно ( $|t_{pp\pi}| \approx \frac{1}{2} |t_{pp\sigma}|$ ). Обозначения  $e_u(\sigma)$ ,  $e_u(\pi)$  мы сохраняем для преимущественно  $\sigma$ - и  $\pi$ -орбиталей соответственно.

На рис. 1 представлен модельный энергетический спектр для дырки в кластере  $\text{CuO}_4$  [8], рассчитанный

с параметрами [9–13], типичными для  $\text{Sr}_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2$  и ряда других родительских купратов с  $\text{CuO}_4$ -кластерами, связанными через общий кислород. Для иллюстрации показано формирование энергетического спектра с последовательным „включением“ эффектов кристаллических полей и  $\text{O}2p$ – $\text{O}2p$ - и  $\text{Cu}3d$ – $\text{O}2p$ -ковалентности. Отметим, что вывод об основном „дырочном“ состоянии  $\text{CuO}_4$ -кластера  $b_{1g}^b$ -типа является, пожалуй, одним из немногих бесспорных в физике родительских купратов.

Данные спектроскопии резонансного рассеяния рентгеновских лучей (RIXS) для родительских купратов (см., например, обзор [14]) указывают на наличие двух широких полос  $d$ – $d$ -возбуждений при 1.5–2.0 eV и 5–7 eV, однозначно приписываемых внутрицентровым возбуждениям  $b_{1g}^b \rightarrow a_{1g}^b, b_{2g}^b, e_g^b$  и  $b_{1g}^b \rightarrow a_{1g}^a, b_{1g}^a, b_{2g}^a, e_g^a$  соответственно, что в целом подтверждает картину модельного спектра на рис. 1.

Интересно, что  $a_{2g}$ -дырка имеет наименьшую энергию из всех чисто кислородных состояний:  $\epsilon_{a_{2g}} = \epsilon_{e_u(\pi)} - 2t_{pp\pi}$ , что предопределяет ее важную роль, например, в формировании низкоэнергетического спектра дырочных центров  $\text{CuO}_4^{5-}$  [15].

### 3. Переходы с переносом заряда в купратах

#### 3.1. Внутрицентровые $p$ – $d$ -переходы

Структура молекулярных орбиталей (рис. 1) указывает на три типа разрешенных внутрицентровых ( $\text{CuO}_4$ ) электродипольных  $p$ – $d$ -переходов из основного  $b_{1g}^b$  состояния для типичного родительского купрата: два перехода  $b_{1g}^b \rightarrow e_u^{a,b}$  в чисто кислородные  $\text{O}2p_\pi$ – $\text{O}2p_\sigma$ -гибридные состояния  $e_u^{b,a}$  с энергий порядка 2 и 5 eV соответственно, разрешенные в „плоскостной“ поляризации  $\mathbf{E} \perp C_4$ , а также  $b_{1g}^b \rightarrow b_{2u}$ -переход в чисто кислородное  $\text{O}2p_z$ -состояние с энергией порядка 4.5 eV, разрешенный в „ортогональной“ поляризации  $\mathbf{E} \parallel C_4$ .

Переходы  $b_{1g}^b \rightarrow e_u^b$  и  $b_{1g}^b \rightarrow e_u^a$  отличаются характером распределения плотности кислородной дырки в конечном состоянии: в первом случае она имеет в основном  $\text{O}2p_\pi$ -характер, тогда как во втором —  $\text{O}2p_\sigma$ -характер. Относительная интенсивность этих переходов зависит от величины  $p_\pi$ – $p_\sigma$ -смешивания и может быть оценена как

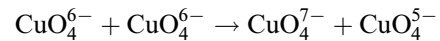
$$\frac{I_\pi}{I_\sigma} = \frac{f_\pi}{f_\sigma} = |\tan \alpha|^2 = \left| \frac{t_{pp\sigma} + t_{pp\pi}}{\epsilon_{pe_u(\sigma)} - \epsilon_{pe_u(\pi)}} \right|^2 < 0.1$$

при типичных значениях параметров ковалентности.

Наряду со „слабо-разрешенным“  $p$ – $d$ -переходом  $b_{1g}^b \rightarrow e_u^b$  низкоэнергетическая ( $\leq 2$  eV) часть спектра поглощения кластеров  $\text{CuO}_4$  формируется запрещенными внутрицентровыми  $d$ – $d$ -переходами (crystal-field transitions)  $b_{1g}^b \rightarrow b_{2g}^b, a_{1g}^b, e_g^b$  и запрещенным  $p$ – $d$ -переходом  $b_{1g}^b \rightarrow a_{2g}$ .

#### 3.2. Межцентровые $d$ – $d$ - и $p$ – $d$ ( $d$ – $p$ )-переходы с переносом заряда

Межатомный  $\text{O}2p$ – $\text{Cu}3d$ -перенос заряда индуцирует как внутрицентровые  $p$ – $d$ -переходы с переносом заряда в кластерах  $\text{CuO}_4$ , так и межцентровые переходы с переносом заряда между соседними кластерами  $\text{CuO}_4$ . Межцентровые переходы можно рассматривать как своеобразные кванты диспропорционирования



с образованием электронного ( $\text{CuO}_4^{7-}$ ) и дырочного ( $\text{CuO}_4^{5-}$ ) центров. Электронный центр характеризуется полностью заполненными  $\text{Cu}3d$ - и  $\text{O}2p$ -оболочками, или вакуумным состоянием для дырок, тогда как дырочный центр характеризуется различными состояниями двух дырок. Перенос дырки из основного состояния  $b_{1g}^b$  кластера  $\text{CuO}_4$  в преимущественно  $\text{Cu}3d\gamma_g$ -состояние на соседнем кластере соответствует  $d$ – $d$ -переносу заряда, тогда как перенос в преимущественно  $\text{O}2p\gamma_{u,g}$ -состояние соответствует межцентровым  $d$ – $p$ -переходам с переносом заряда. Во всех случаях может быть использована единая классификация  $b_{1g}^b \rightarrow \gamma_{u,g}$  для тех и других переходов.

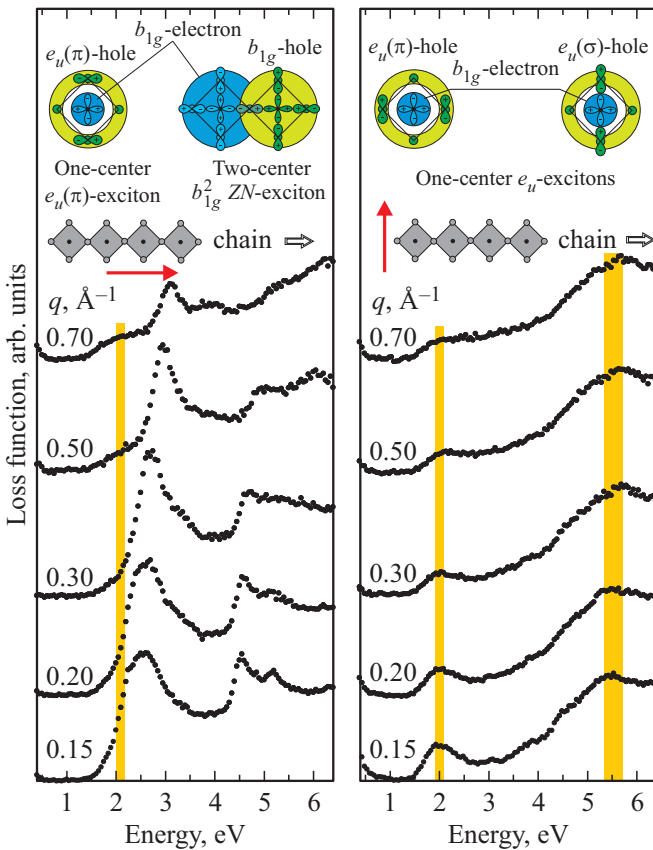
Для кластеров  $\text{CuO}_4$ , связанных через один общий анион (corner-sharing) можно ввести три типа переходов, индуцируемых сильной  $\sigma$ -связью:  $b_{1g} \rightarrow b_{1g}$  (Zhang-Rice channel [8]),  $b_{1g} \rightarrow a_{1g}, b_{1g} \rightarrow e_u(\sigma)$  соответственно. Отметим, что во всех этих случаях электродипольный межцентровый переход А–В с переносом заряда наблюдается в поляризации  $\mathbf{E} \parallel \mathbf{R}_{AB}$ , где  $\mathbf{R}_{AB}$  — радиус-вектор связи центров А и В.

Интересно, что сильнейшая  $\sigma$ – $\sigma$ -связь  $\text{Cu}$ – $\text{O}$ – $\text{Cu}$  не работает для  $90^\circ$ -геометрии  $\text{Cu}$ – $\text{O}$ – $\text{Cu}$  кластеров  $\text{CuO}_4$ , связанных через два общих аниона (edge-sharing).

#### 3.3. Разделение внутри- и межцентровых переходов с переносом заряда в 1D-купрате $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$

Квази-1D купраты типа  $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$  с кластерами  $\text{CuO}_4$ , связанными через один общий анион (corner-sharing), являются удобными объектами для наблюдения и разделения вкладов внутри- и межцентровых переходов с переносом заряда особенно методом спектроскопии электронных потерь (EELS) с угловым разрешением, позволяющим исследовать не только поляризацию, но еще и дисперсию электронных возбуждений.

Рассеяние электронов с моментом  $\mathbf{q}$  (transferred momentum) перпендикулярно направлению цепочек  $\text{CuO}_3$  приводит к возбуждению электронно-дырочных пар, локализованных на отдельных кластерах  $\text{CuO}_4$ , то есть к внутрицентровым  $p$ – $d$ -переходам. С другой стороны, для  $\mathbf{q}$  параллельно направлению цепочек возбуждаются как внутри- так и межцентровые переходы.



**Рис. 2.** EELS-спектры  $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$  для продольной  $\mathbf{q} \parallel \mathbf{a}$  (левая панель) и поперечной  $\mathbf{q} \parallel \mathbf{b}$  (правая панель) поляризации с иллюстрацией структуры внутри- и межцентрового экситонов с переносом заряда.

EELS-спектры  $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$  в обеих поляризациях представлены на рис. 2 (левая и правая панели) [16,17]. Мы видим принципиальное отличие двух спектров. В поперечной поляризации  $\mathbf{q} \perp \mathbf{a}$  наблюдаются две хорошо разрешенные бездисперсионные полосы с центрами при 2.0 и 5.5 eV (правая панель на рис. 2). Соотношение энергий и интенсивностей, отсутствие заметной дисперсии позволяет однозначно связать эти полосы с внутрицентровыми разрешенными электродипольными  $p-d$ -переходами  $b_{1g}^b \rightarrow e_u(\pi)$  и  $b_{1g}^b \rightarrow e_u(\sigma)$  соответственно.

В продольной поляризации  $\mathbf{q} \parallel \mathbf{a}$  на полосы внутрицентровых переходов  $b_{1g}^b \rightarrow e_u^{b,a}$  накладываются полосы разрешенных межцентровых электродипольных переходов с заметной дисперсией, среди которых выделяется низкоэнергетический экситоноподобный переход  $b_{1g}^b \rightarrow b_{1g}^b$  с энергией 2.6 eV при  $q \approx 0$  (Г-точка). Подчеркнем, что при малых  $q$  относительно слабая полоса  $p-d$ -переноса заряда  $b_{1g}^b \rightarrow e_u^b$  практически скрыта более интенсивной полосой  $d-d$ -переноса заряда  $b_{1g}^b \rightarrow b_{1g}^b$ , тогда как для значений  $q$  ближе к границе зоны Бриллюэна она отчетливо видна благодаря „голубому“ сдвигу (blue-shift)  $d-d$ -полосы.

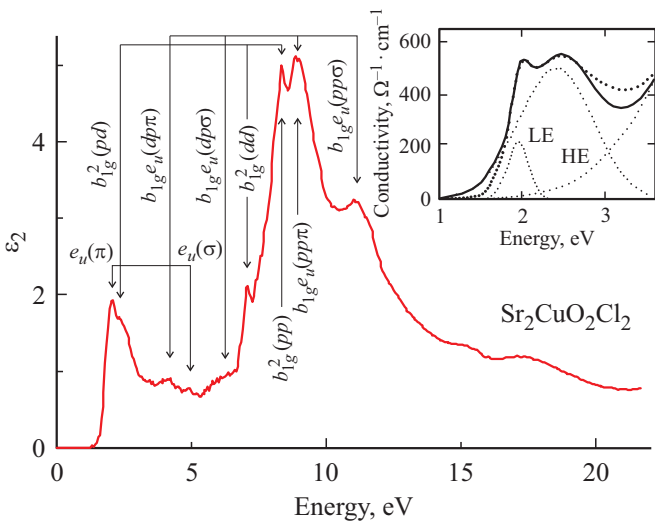
Очевидно, что фундаментальная полоса поглощения в  $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$  определяется наложением низкоэнергетических  $p-d$ - и  $d-d$ -полос переноса заряда, то есть этот купрат не является ни изолятором с переносом заряда ни изолятором Мотта–Хаббарда по классификации Заанена–Саватского–Аллена [18].

### 3.4. Переходы с переносом заряда в родительских 2D-купратах

Ситуация с интерпретацией спектров переноса заряда в родительских 2D-купратах усложняется в связи с наложением  $p-d$ - и  $d-d$ -переходов, так что фактически приходится ориентироваться на теоретические предсказания и результаты анализа спектров 1D-купратов типа  $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$  с аналогичной геометрией связи кластеров  $\text{CuO}_4$ . В предположении идеальной связи плоскостей и „плоскостной“ поляризации света спектр разрешенных электродипольных внутри- и межцентровых  $p-d$ - и  $d-d$ -переходов с переносом заряда в родительских 2D-купратах включает (в дырочном представлении):

- i) нижний по энергии (1.5–2.0 eV) внутрицентровый  $p-d$ -переход  $b_{1g}^b \rightarrow e_u(\pi)$  с относительно небольшой силой осциллятора из-за преимущественно  $O2p\pi$ -характера конечного состояния;
- ii) интенсивный внутрицентровый  $p-d$ -переход  $b_{1g}^b \rightarrow e_u(\sigma)$  с энергией  $\approx 5.0$  eV;
- iii) с учетом трех возможных термов двухдырочной конфигурации конечного состояния межцентровый  $d-d$ -переход  $b_{1g}^b \rightarrow b_{1g}^b$  фактически индуцирует три перехода — нижний по энергии (2.0–3.0 eV) и достаточно интенсивный переход с конечным состоянием Жанга–Райса  $b_{1g}^2(pd)$ , наиболее интенсивный высокоэнергетический переход с конечным состоянием  $b_{1g}^2(pp)$  и энергией, большей на 6–7 eV, наименее интенсивный высокоэнергетический переход с конечным состоянием  $b_{1g}^2(dd)$  и энергией, большей на  $\approx 5$  eV;
- iv) с учетом вклада наиболее сильной  $\sigma$ -связи выделяются четыре типа межцентровых  $d-p$ -переходов  $b_{1g}^b \rightarrow e_u$ , отличающихся конечным состоянием. Это два относительно слабых перехода с конечными состояниями  $b_{1g}^b e_u\pi$  и  $b_{1g}^a e_u\pi$ , а также два интенсивных перехода с конечными состояниями  $b_{1g}^b e_u\sigma$  и  $b_{1g}^a e_u\sigma$  с энергиями 4–5 eV и 9–11 eV, 7–8 eV и 12–14 eV соответственно.

На рис. 3 представлена спектральная зависимость мнимой части диэлектрической функции  $\epsilon(\omega)$  для  $\text{Sr}_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2$  [8]. Стрелками указаны предсказываемые значения энергий различных внутри- и межцентровых переходов с переносом заряда, указаны также конечные состояния переходов. На вставке — оптическая проводимость в  $\text{Sr}_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2$  [19] с разложением на вклады низкоэнергетических  $p-d$ - и  $d-d$ -переходов с переносом заряда. Отметим, что, как и в  $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$ , фундаментальная полоса поглощения в  $\text{Sr}_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2$  определяется наложением низкоэнергетических  $p-d$ - и  $d-d$ -полос переноса заряда, то есть этот купрат не является ни изолятором с переносом заряда ни изолятором Мотта–Хаббарда по



**Рис. 3.** Спектральная зависимость мнимой части диэлектрической функции  $\epsilon(\omega)$  для  $\text{Sr}_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2$ . Стрелками указаны предсказываемые значения энергий различных внутри- и межцентровых переходов с переносом заряда, указаны также конечные состояния переходов. На вставке — оптическая проводимость в  $\text{Sr}_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2$  [19].

классификации Заанена—Саватского—Аллена [18]. Эта ситуация типична для всех родительских купратов.

### 4. Неустойчивость родительских купратов относительно переноса заряда и перспективы ВТСП

#### 4.1. Оптическая и термическая щели с переносом заряда в родительских купратах

Минимальная энергия, необходимая для рождения электронно-дырочной пары путем прямого франк-кондоновского (FC) оптического перехода с переносом заряда в родительских купратах, то есть оптическая щель, составляет  $E_{\text{gap}}^{\text{opt}} \approx 1.5\text{--}2\text{ eV}$ . Фактически это энергия образования нестабильного экситона с переносом заряда, или ЕН-димера как своеобразного кванта реакции диспропорционирования. Эффекты электрон-решеточной релаксации приводят либо к его распаду с ЕН-рекомбинацией, либо к образованию метастабильного ЕН-димера, устойчивость которого поддерживается локальной деформацией решетки и электронной поляризацией окружения. Энергия метастабильного ЕН-димера определяет „адиабатическую“, или „термическую“ щель с переносом заряда, которая может существенно отличаться от оптической щели.

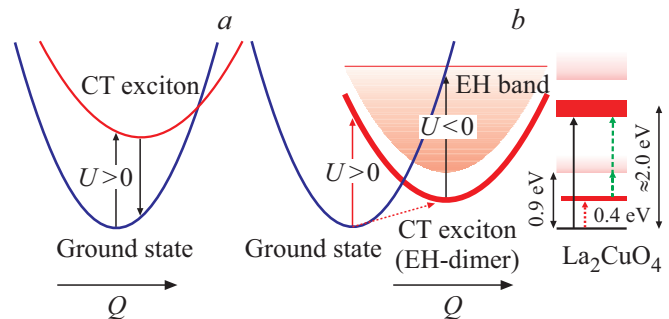
Рис. 4 иллюстрирует два типа двухцентровых адиабатических потенциалов с различным эффектом электрон-решеточной релаксации для  $d\text{--}d$ -переходов с переносом заряда [20]. На левой панели представлена типичная ситуация с относительно слабым эффектом,

тогда как правая панель иллюстрирует появление „бистабильности“ с устойчивыми ЕН-димерами, которые могут конкурировать с „родительской“ конфигурацией  $\text{CuO}_4^{6-} + \text{CuO}_4^{6-}$  в „борьбе“ за основное состояние. Интересно, что формально ЕН-димеры можно рассматривать как центры с отрицательной энергией корреляции  $U$  (negative- $U$  centers). Стрелками на рис. 4 указаны прямые франк-кондоновские FC-переходы с переносом заряда, идущие в условиях „замороженной“ решетки, а также слабые „не-франк-кондоновские“ NFC-переходы (пунктирная стрелка), конечное состояние которых соответствует релаксированной решетке.

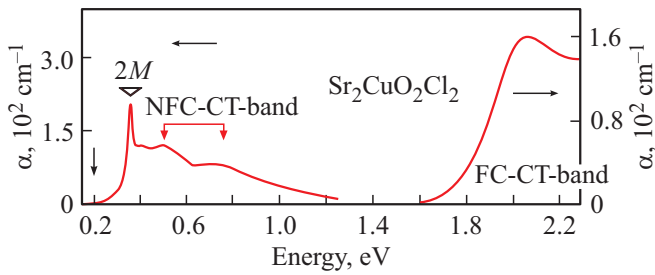
К сожалению, экспериментальная информация об энергии релаксации в родительских купратах крайне скудна. Так, высокотемпературные холловские измерения позволили оценить энергию образования пары не связанных электронных и дырочных носителей в родительском купрате  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  [21]:  $\Delta_{EH} = 0.89\text{ eV}$  (см. рис. 4). Измерения химических потенциалов дырок и электронов в  $\text{Y}_{0.38}\text{La}_{0.62}\text{Ba}_{1.74}\text{La}_{0.26}\text{Cu}_3\text{O}_y$  (YLBCO) [22] дают для этой энергии величину порядка  $0.8\text{ eV}$ . Это означает, что энергия  $E_{\text{gap}}^{\text{th}}$  связанных в ЕН-димере электронных и дырочных центров должна быть существенно меньше  $0.8\text{--}0.9\text{ eV}$ , что указывает на неустойчивость родительских купратов относительно переноса заряда с образованием устойчивых ЕН-димеров.

Эта энергия может быть идентифицирована как низкоэнергетический край слабой NFC-полосы, отчетливо видимой в среднем ИК-диапазоне  $0.4\text{--}1.0\text{ eV}$  (MIR-полоса) во всех родительских купратах [23–25] и в определенном смысле являющейся их „визитной карточкой“. С учетом  $E_{\text{gap}}^{\text{th}} \approx 0.4\text{ eV}$  мы получаем для энергии связи электронных и дырочных центров в  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  величину  $V_{EH} \approx 0.5\text{ eV}$ .

На рис. 5 представлена реконструкция полной полосы переноса заряда в классическом родительском купрате  $\text{Sr}_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2$  с учетом FC- и NFC-переходов. Низкоэнергетическая MIR-полоса воспроизведена по данным рабо-



**Рис. 4.** Иллюстрация роли эффектов электрон-решеточной релаксации для переходов с переносом заряда: *a*) система, устойчивая к переносу заряда; *b*) система, неустойчивая к переносу заряда. Заливка указывает на континуум несвязанных электронов и дырок. Правая панель показывает схему энергий для состояний с переносом заряда в  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ , стрелки указывают различные переходы.



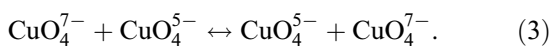
**Рис. 5.** Реконструкция полной полосы переноса заряда в  $\text{Sr}_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2$  с учетом FC- и NFC-переходов. Низкоэнергетическая MIR-полоса воспроизведена по данным работы [24], основная полоса фундаментального поглощения воспроизведена по данным работы [26]. Отметим различие в три порядка масштабов для соответствующих коэффициентов поглощения. Вертикальной стрелкой указано положение слабой линии поглощения, связываемой с  $S-P$ -переходом в ЕН-димерах.

ты [24], основная полоса фундаментального поглощения воспроизведена по данным работы [26]. Отметим различие в три порядка масштабов для соответствующих коэффициентов поглощения. Вертикальной стрелкой указано положение слабой линии поглощения, связываемой с разрешенным электродипольным  $S-P$ -переходом в ЕН-димерах [20,27].

Нужно отметить, что на краю достаточно широкой MIR-полосы в купратах обнаруживается узкий пик, связанный с двухмагنونным (2M) поглощением. Кстати, подобный двухмагنونный пик является единственной в MIR-диапазоне спектральной особенностью изоструктурного купрата антиферромагнетика  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  [23], что подчеркивает уникальность купратов как систем, неустойчивых относительно переноса заряда и формирования устойчивых ЕН-димеров – низкоэнергетических зарядовых (но нейтральных!) возбуждений.

#### 4.2. Структура ЕН-димеров в родительских купратах

Устойчивые ЕН-димеры, или  $d-d$ -экситоны с переносом заряда, в родительских купратах представляют собой связанные электронный  $\text{CuO}_4^{7-}$  и дырочный  $\text{CuO}_4^{5-}$  центры, соответствующие  $\text{CuO}_4$  кластеру с полностью заполненными  $\text{Cu}3d$ - и  $\text{O}2p$ -оболочками, или вакуумному состоянию для дырок  $|0\rangle$ , и двухдырочной конфигурации  $\text{CuO}_4$  кластера  $|2\rangle$  с основным жанг-райсовским (Zhang–Rice [28]) состоянием. Дублет  $|02\rangle$ ,  $|20\rangle$  расщепляется благодаря резонансной реакции двухчастичного переноса  $|02\rangle \leftrightarrow |20\rangle$ :



Новые суперпозиции

$$|\pm\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|02\rangle \pm |20\rangle),$$

с энергией  $E_{\pm} = E_0 \pm |t_B|$ , где  $E_0$  — энергия исходных состояний  $|20\rangle$  и  $|02\rangle$ , образуют димеры  $S$ - ( $|+\rangle$ )  $P$ - ( $|-\rangle$ )

типа. Величина эффективного интеграла двухчастичного переноса  $t_B$ , определяющего  $S-P$ -расщепление, играет принципиальную роль в „судьбе“ родительских купратов. Дело в том, что этот интеграл фактически является интегралом переноса локального композитного бозона, образуемого парой частиц, электронов или дырок, локализованных на одном кластере  $\text{CuO}_4$  и формально отличающих электронный и дырочный центры. Интересно, что его величина, как было подмечено еще Андерсоном [29], близка к величине обменного интеграла  $\text{Cu}^{2+}-\text{Cu}^{2+}$  в родительском купрате, то есть  $t_B \approx 0.1 \text{ eV} \approx 1000 \text{ K}$ . Огромная величина электрического дипольного момента  $S-P$ -перехода:

$$d_{SP} = |\langle S|\hat{\mathbf{d}}|P\rangle| \approx 2eR_{\text{CuCu}} \approx 8e \quad (4)$$

( $R_{\text{CuO}}$  в ангстремах) указывает на важную роль  $S-P$ -дублета в нелинейной оптике родительских купратов, в частности, в электроотражении [30,31], двухфотонном поглощении [32,33] и генерации третьей гармоники [34,35]. Нелинейная спектроскопия  $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$  позволила оценить величину  $S-P$ -расщепления:  $\Delta_{SP} = 2|t_B| \approx 0.2 \text{ eV}$  и эффективную „длину“ ЕН-димера в ангстремах:  $\langle S|x|P\rangle = 10.5$  [33] (или  $\approx 8$  [30]), что в целом подтверждает теоретические оценки. Важнейшим свойством ЕН-димера, определяющим их роль в формировании уникальных свойств купратов является гигантская электрическая поляризуемость.

Важным аргументом в пользу существования метастабильных ЕН-димеров в родительских купратах является обнаружение относительно слабых, но отчетливых пиков в оптической проводимости  $\text{Sr}_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2$  [27] и  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$  [26] при  $E = 1570 \text{ cm}^{-1}$  ( $195 \text{ meV}$ ) и  $E \approx 1600 \text{ cm}^{-1}$  ( $0.2 \text{ eV}$ ) соответственно, что может быть однозначно связано с  $S-P$ -переходами в ЕН-димерах. Эти данные дают независимую оценку величины интеграла двухчастичного переноса:  $t_B \approx 0.1 \text{ eV}$ .

#### 5. ЕН-димеры и ВТСП купратов

Анализ оптических свойств указывает на ряд уникальных свойств родительских купратов, предопределяющих их перспективность в плане формирования ВТСП. Прежде всего нужно отметить низкую порядка  $0.4 \text{ eV}$  энергию зарядовых флуктуаций, связанных с формированием метастабильных ЕН-димеров. Интересно, что эта энергия практически совпадает с энергией двухмагنونных спиновых возбуждений, формируемых при перевороте спинов соседних центров. В спин-волновом приближении эта энергия оценивается как  $E_{2M} = 2.73 \text{ J} \approx 0.3-0.4 \text{ eV}$  [23].

При конечных температурах родительские купраты представляют собой системы с малой концентрацией метастабильных ЕН-димеров, гигантская электрическая поляризуемость которых приводит к аномальному поведению купратов при неизоэлектронном замещении в системах типа  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ ,  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ ,  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$

и  $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ , сопровождаемом появлением неоднородного электрического потенциала и электронным или дырочным допированием. Рост концентрации центров примесного электрического потенциала сопровождается конденсацией и ростом концентрации ЕН-димеров, обеспечивающих эффективную экранировку примесного потенциала, с одновременным ростом энергии электрон-решеточной релаксации и резким понижением энергии связи электронных и дырочных центров в ЕН-димерах.

Так, по данным высокотемпературных холловских измерений [21] энергия образования пары несвязанных электронных и дырочных носителей  $\Delta_{EH}$  резко падает с 0.89 до 0.53 eV при замещении всего лишь 1% трехвалентных ионов  $\text{La}^{3+}$  двухвалентными ионами  $\text{Sr}^{2+}$  в родительском купрате  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  и продолжает резко падать при дальнейшем росте допирования. Очевидно, что этот эффект связан в основном с резким уменьшением энергии  $V_{EH}$  связи электронных и дырочных центров в ЕН-димерах [36].

Одним из наиболее ярких свидетельств в пользу резкого роста концентрации немагнитных ЕН-димеров при неизовалентном замещении в родительских купратах являются данные исследований ЯМР в нулевом поле на ядрах меди в  $\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$  [37]. Удивительно что замещение всего лишь одного иона  $\text{Y}^{3+}$  на  $\text{Ca}^{2+}$  приводило к появлению примерно 50 неактивных в ЯМР, то есть немагнитных ионов меди.

Рост концентрации немагнитных ЕН-димеров сопровождается резким подавлением дальнего антиферромагнитного порядка уже при  $x \approx 0.02$  в  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  и переходом в фазу „спинового стекла“. При этом резко понижается энергия связи электронных и дырочных центров, что приводит к их разрушению с образованием своеобразной сильнокоррелированной электронно-дырочной ЕН-жидкости. ЕН-жидкость в традиционных полупроводниках типа Ge, представляет собой двухкомпонентную ферми-жидкость, тогда как ЕН-жидкость в купратах представляет собой систему сильнокоррелированных электронных и дырочных центров, эквивалентную бозе-жидкости [20] с возможностью формирования сверхпроводящего бозе-эйнштейновского конденсата при некоторой критической величине допирования.

Отметим, что с энергиями  $E_{\text{gap}}^{th}$  и  $V_{EH}$ , резко падающими с ростом допирования, естественно связать характерные температуры  $T^*$ , определяющие не совсем четко определенные границы „псевдощелевой“ фазы [36,38].

Электронно-дырочная бозе-жидкость в купратах эквивалентна системе локальных композитных бозонов, для описания которой можно использовать  $s = 1/2$  псевдоспиновый формализм [20,39–41].

Однако реальная ситуация в допированных купратах предполагает рассмотрение системы  $\text{CuO}_4$ -центров в  $\text{CuO}_2$  плоскостях, которые могут находиться в трех близких по энергии различных валентных зарядовых состояниях:  $\text{CuO}_4^{7-.6-.5-}$  (номинально  $\text{Cu}^{1+,2+,3+}$ ). Этот зарядовый триплет можно формально связать с тремя состояниями псевдоспина  $S = 1$ :  $\text{Cu}^{1+} \rightarrow M_S = -1$ ,

$\text{Cu}^{2+} \rightarrow M_S = 0$ ,  $\text{Cu}^{3+} \rightarrow M_S = +1$  и использовать известные методы описания спиновых систем [42–45].

## Заключение

Анализ оптических свойств родительских купратов свидетельствует об уникальных особенностях их электронной структуры, связанной с неустойчивостью относительно переноса заряда и формирования метастабильных низкоэнергетических ЕН-димеров, обладающих гигантской электрической поляризуемостью. Эволюция диэлектрической фазы родительских купратов при неизовалентном замещении связана с конденсацией ЕН-димеров с последующим распадом и образованием системы зарядовых триплетов —  $\text{CuO}_4$ -центров в трех близких по энергии различных валентных зарядовых состояниях:  $\text{CuO}_4^{7-.6-.5-}$ . Эта система со смешанной валентностью [46] характеризуется сложным характером переноса заряда с конкуренцией одно- и двухчастичного транспорта с формированием сверхпроводящего состояния типа бозе-конденсата.

В рамках модели зарядовых триплетов купраты попадают в универсальный класс (псевдо)спиновых 2D-систем, для которых необходимым элементом термодинамического описания являются различные неоднородные структуры, домены и доменные стенки, топологические дефекты типа вихрей, скирмионов, характеризующие пространственно-неоднородным распределением псевдоспиновой плотности [39,43]. В частности, они включают области филаментарной и локальной сверхпроводимости, существующие и при температурах, существенно превышающих  $T_c$ .

## Список литературы

- [1] J.G. Bednorz, K.A. Müller. *Z. Phys. B* **4**, 189 (1986).
- [2] H. Eskes, L.H. Tjeng, G.A. Sawatzky. *Phys. Rev. B* **41**, 288 (1990).
- [3] J. Ghijssen, L.H. Tjeng, J. van Elp, H. Eskes, J. Westerink, G.A. Sawatzky, M.T. Czyzyk. *Phys. Rev. B* **38**, 11322 (1988).
- [4] А.С. Москвин. *Оптика и спектроскопия* **121**, 515 (2016).
- [5] A.S. Moskvin, R.V. Pisarev. *Физика низких температур* **36**, 6, 613 (2010).
- [6] A.S. Moskvin, A.A. Makhnev, L.V. Nomerovannaya, N.N. Loshkareva, A.M. Balbashov. *Phys. Rev. B* **82**, 035106 (2010).
- [7] V.I. Sokolov, V.A. Pustovarov, V.N. Churmanov, V.Yu. Ivanov, N.B. Gruzdev, P.S. Sokolov, A.N. Baranov, A.S. Moskvin. *Phys. Rev. B* **86**, 115128 (2012).
- [8] A.S. Moskvin, R. Neudert, M. Knupfer, J. Fink, R. Hayn. *Phys. Rev. B* **65**, 180512(R) (2002).
- [9] E.B. Stechel, D.R. Jennison. *Phys. Rev. B* **38**, 8873 (1988).
- [10] A.K. Mc Mahan, J.F. Annett, R.M. Martin. *Phys. Rev. B* **42**, 6268 (1990).
- [11] M.T. Czyzyk, G.A. Sawatzky. *Phys. Rev. B* **49**, 14211 (1994-II).

- [12] L.F. Mattheiss, D.R. Hamann. Phys. Rev. B **40**, 2217 (1989).
- [13] R. Hayn, H. Rosner, V.Yu. Yushankhai, S. Haffner, C. Duerr, M. Knupfer, G. Krabbes, M.S. Golden, J. Fink, H. Eschrig, D.J. Singh, N.T. Hien, A.A. Menovsky, Ch. Jung, G. Reichardt. Phys. Rev. B **60**, 645 (1999).
- [14] Kenji Ishii. Springer Tracts Mod. Phys. **269** 197 (2017).
- [15] A.S. Moskvina, A.A. Gippius, A.V. Tkachev, A.V. Mahajan, T. Chakrabarty, I.A. Presniakov, A.V. Sobolev, G. Demazeau. Phys. Rev. B **86**, 241107(R), (2012).
- [16] R. Neudert, M. Knupfer, M.S. Golden, J. Fink, W. Stephan, K. Penc, N. Motoyama, H. Eisaki, S. Uchida. Phys. Rev. Lett. **81**, 657 (1998).
- [17] A.S. Moskvina, J. Málek, M. Knupfer, R. Neudert, J. Fink, R. Hayn, S.-L. Drechsler, N. Motoyama, H. Eisaki, S. Uchida. Phys. Rev. Lett. **91**, 037001 (2003).
- [18] T. Zaanen, G.A. Sawatzky, J.W. Allen. Phys. Rev. Lett. **55**, 418 (1985).
- [19] H.S. Choi, Y.S. Lee, T.W. Noh, E.J. Choi, Yunkyu Bang, Y.J. Kim. Phys. Rev. B **60**, 4646 (1999).
- [20] A.S. Moskvina. Phys. Rev. B **84**, 075116 (2011).
- [21] Y. Ando, Y. Kurita, S. Komiyama, S. Ono, K. Segawa. Phys. Rev. Lett. **92**, 197001 (2004); S. Ono, Seiki Komiyama, Yoichi Ando. Phys. Rev. B **75**, 024515 (2007).
- [22] M. Ikeda, M. Takizawa, T. Yoshida, A. Fujimori, Kouji Segawa, Yoichi Ando, Phys. Rev. B **82**, 020503(R) (2010).
- [23] M.A. Kastner, R.J. Birgeneau, G. Shirane, Y. Endoh. Rev. Mod. Phys. **70**, 897 (1998); M. Grüninger, J. Münzel, A. Gaymann, A. Zibold, H.P. Geserich, T. Kopp. Europhys. Lett. **35**,55 (1996).
- [24] J.D. Perkins, R.J. Birgeneau, J.M. Graybeal *et al.* Phys. Rev. **B58**, 9390 (1998).
- [25] M. Grüninger, D. van der Marel, A. Damascelli, A. Erb, T. Nunner, T. Kopp, Phys. Rev. B **62**, 12422 (2000).
- [26] S.L. Cooper, D. Reznik, A. Kotz *et al.* Phys. Rev. B **47**, 8233 (1993).
- [27] D. Nicoletti, P. Di Pietro, O. Limaj, P. Calvani, U. Schade, S. Ono, Yoichi Ando, S. Lupi. New J. Physics **13**, 123009 (2011).
- [28] F.C. Zhang, T.M. Rice. Phys. Rev. B **37**, 3759 (1988).
- [29] P.W. Anderson. J. Phys. Chem. Solids **59**, 1675 (1998).
- [30] H. Kishida, H. Matsuzaki, H. Okamoto, T. Manabe, M. Yamashita, Y. Taguchi, Y. Tokura. Nature **405**, 929 (2000).
- [31] M. Ono, K. Miura, A. Maeda, H. Matsuzaki, H. Kishida, Y.Taguchi, Y. Tokura, M. Yamashita, H. Okamoto. Phys. Rev. B **70**, 085101 (2004).
- [32] T. Ogasawara, M. Ashida, N. Motoyama, H. Eisaki, S. Uchida, Y. Tokura, H. Ghosh, A. Shukla, S. Mazumdar, M. Kuwata-Gonokami. Phys. Rev. Lett. **85**, 2204 (2000).
- [33] A. Maeda, M. Ono, H. Kishida, T. Manako, A. Sawa, M. Kawasaki, Y. Tokura, H. Okamoto. Phys. Rev. B **70**, 125117 (2004).
- [34] H. Kishida, M. Ono, K. Miura, H. Okamoto, M. Izumi, T. Manako, M. Kawasaki, Y. Taguchi, Y. Tokura, T. Tohyama, K. Tsutsui, S. Maekawa. Phys. Rev. Lett. **87**, 177401 (2001).
- [35] A. Schülzgen, Y. Kawabe, E. Hanamura, A. Yamanaka, P.-A. Blanche, J. Lee, H. Sato, M. Naito, N.T. Dan, S. Uchida, Y. Tanabe, N. Peyghambarian. Phys. Rev. Lett. **86**, 3164 (2001).
- [36] L.P. Gorkov, G.B. Teitelbaum. Phys. Rev. Lett. **97** 247003 (2006); J. Phys.: Conf. Ser. **108**, 012009 (2008).
- [37] P. Mendels, H. Alloul. Physica C **156**, 355 (1988).
- [38] T. Honma, P.H. Hor. Phys. Rev. B **77**, 184520 (2008).
- [39] A.S. Moskvina, I.G. Bostrem, A.S. Ovchinnikov. Письма в ЖЭТФ **78**, 1293 (2003); A.S. Moskvina. Phys. Rev. B **69**, 214505 (2004).
- [40] H. Matsuda, T. Tsuneto. Suppl. Prog. Theor. Phys. **46**, 411 (1970).
- [41] R. Micnas, J. Ranninger, S. Robaszkiewicz. Rev. Mod. Phys. **62**, 113 (1990).
- [42] A.S. Moskvina. J. Phys.: Conf. Ser. **592**, 012076 (2015); ЖЭТФ **121**, 549 (2015).
- [43] A.S. Moskvina, Yu.D. Panov. J. Supercond. Nov. Magn. **31**, 677 (2018).
- [44] A.S. Moskvina, Yu.D. Panov, V.V. Konev, E.V. Vasinovich, V.A. Ulitko. Acta Phys. Polonica A **133**, 426 (2018).
- [45] Yu.D. Panov, A.S. Moskvina, E.V. Vasinovich, V.V. Konev. Physica B: Condens. Matter **536**, 464 (2018).
- [46] S. Scheurell, F. Scholz, T. Olesch, E. Kemnitz. Supercond. Sci. Technol. **5**, 303 (1992).

*Редактор Ю.Э. Кумаев*