

01:05

О размерности сверхпроводимости в купратных сверхпроводниках

© М.В. Красинькова

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
194021 Санкт-Петербург, Россия

(Поступило в Редакцию 15 апреля 1998 г.)

Рассматривается вопрос размерности сверхпроводимости в рамках модели сверхпроводимости по асимметричной, делокализованной вдоль цепочек ковалентно связанных ионов меди и кислорода, "кристаллической" (по аналогии с молекулярной) π -орбитали. Показано, что сверхпроводимости предшествует разделение связей в слое CuO_2 на ковалентные и ионные с упорядочением ковалентных связей в виде цепочек. Такое упорядочение облегчает образование кристаллической π -орбитали, понижающей энергию кристалла на энергию резонанса π -связи, и потому является предпочтительным. Сверхпроводящий ток обеспечивается бездиссипативным движением π -электронных пар по асимметричным, "кристаллическим" π -орбиталам, идущим вдоль цепочек ковалентно связанных ионов меди и кислорода, при наличии ионной связи между соседними цепочками через легко поляризуемые ионы O^{2-} . Эта ионная связь обеспечивает согласованность движения электронных пар по всем π -орбиталам и устойчивость сверхпроводящего состояния. Только в этом смысле следует понимать кажущуюся "одномерность" сверхпроводимости в купратных сверхпроводниках.

В [1] была предложена модель, объясняющая природу высокотемпературной сверхпроводимости в купратных сверхпроводниках и исходящая из представления о наличии в материале электронных пар, образующих химическую связь (асимметричную π -связь), которые при определенных условиях делокализуются и обеспечивают сверхпроводимость.

Согласно этой модели, сверхпроводящие пары движутся по пространственно разделенным асимметричным π -орбиталам, идущим вдоль цепочек ковалентно связанных ионов меди и кислорода, лежащих в плоскости CuO_2 . Последнее создает впечатление, что сверхпроводимость является одномерной.

Остановимся на проблеме размерности сверхпроводимости купратных сверхпроводников в этой модели подробнее и рассмотрим, чем обусловлено образование цепочек ковалентно связанных ионов, почему сверхпроводящий ток возможен только вдоль цепочек, лежащих в одной плоскости, и чем обеспечивается устойчивость такой, казалось бы, "одномерной" сверхпроводимости.

Разница в электроотрицательностях меди и кислорода такова, что связь в слое CuO_2 должна быть наполовину ионной и наполовину ковалентной. Посмотрим, как выполняется это условие в структуре купратных сверхпроводников. Координационный полиэдр меди в большинстве купратных сверхпроводников представляет собой пирамиду с квадратом в основании. Таким образом, у иона меди пять ближайших соседей, и он должен образовать поэтому как минимум пять связей.¹

Забегая несколько вперед, отметим, что медь образует не пять, а шесть связей, точно поровну три ионных (две в плоскости CuO_2 и одну вдоль оси C) и три ковалентных ($2\sigma + 1\pi$). Но такое состояние связи, полностью

¹ Напомним, что для образования ковалентных связей у иона меди Cu^{2+} имеются свободные одна $4s$ -орбиталь, три $4p$ -орбитали и одна полузаполненная $3d$ -орбиталь. Все эти орбитали близки по энергии. Ион кислорода O^{2-} имеет полностью заполненные $2s$ - и $2p$ -орбитали.

согласующееся с разницей в электроотрицательностях и являющееся поэтому устойчивым, достигается, видимо, только в сверхпроводящем состоянии материала [1].

В нелегированном материале достижение заданной разницы в электроотрицательностях баланса между ионностью и ковалентностью связи встречается с рядом трудностей. Во-первых, наличие плоскоквадратной координации Cu^{2+} требует эквивалентности четырех связей в плоскости CuO_2 , что явно много для одного типа связей. Во-вторых, при наличии неспаренного электрона у иона Cu^{2+} и пары электронов у иона O^{2-} на орбиталях, перпендикулярных плоскости CuO_2 , становится невозможным образование π -связи между этими ионами. В-третьих, расстояние между ионами Cu^{2+} и O^{2-} больше суммы их ковалентных радиусов и увеличивается с ростом температуры при температурном расширении решетки, что также затрудняет образование ковалентной связи.

Выходом из положения для нелегированного материала становится состояние ковалентно-ионного резонанса [2]. Состояние ковалентно-ионного резонанса подразумевает, что связь между ионами находится в некотором промежуточном состоянии — не ионном и не ковалентном [3]. Поэтому и расстояние между ионами может иметь некоторое промежуточное значение, т.е. быть меньше того, что ожидается для ионной связи, но больше того, что требуется для ковалентной связи, что фактически и наблюдается экспериментально.

Трудно сказать, насколько строго выполняется требуемый разницей в электроотрицательностях баланс между ионностью и ковалентностью связи в координационном полиэдре меди в условиях ковалентно-ионного резонанса четырех связей в плоскости CuO_2 и наличия одной ионной связи вдоль оси C . Похоже, что он выполняется не полностью и состояние связи является не совсем устойчивым, хотя эта неустойчивость отчасти компенсируется выигрышем в энергии системы за счет энер-

гии ковалентно-ионного резонанса. Но при легировании материала, изменении его стехиометрического состава или введении несоразмерных со слоями меди дополнительных слоев, неустойчивость состояния связи сразу же проявляется в легкости искажения плоскоквадратичной координации Cu. Если при легировании появляется еще и возможность обмена электронами между слоем CuO_2 и легируемым слоями, то в плоскости CuO_2 происходит разделение связей на две ионные (с большим расстоянием между ионами) и две ковалентные σ -связи (с меньшим расстоянием между ионами). Для выполнения баланса между ионностью и ковалентностью связи при этом образуется дополнительно к двум ковалентным связям еще одна π -связь. Эта π -связь обрывается при перекрытии орбиталей ионов меди и кислорода, перпендикулярных плоскости CuO_2 и потерявших один электрон при легировании (электрон переходит в легируемый слой).²

Но разделение связей в плоскости CuO_2 на две ионных и две ковалентных (одна из них двойная) происходит, видимо, не хаотически, а упорядоченно — с образованием цепочек ковалентно связанных ионов. Причем эти цепочки оказываются ионно связанными друг с другом через ионы O^{2-} (см. рисунок). Такое упорядочение энергетически выгодно для системы вследствие возможности понижения энергии системы на энергию резонанса π -связи вдоль всей длины цепочек.³

С другой стороны, упорядочение ковалентных связей в виде цепочек само по себе создает условия для образования "кристаллической" (аналогия с молекулярной) π -орбитали, распространяющейся вдоль всей длины цепочек ковалентно связанных ионов и необходимой для возникновения сверхпроводящего состояния, как это будет видно дальше.

Напомним, что речь идет об асимметричной π -орбитали. Асимметрия создается асимметричным электрическим полем вокруг плоскости CuO_2 . Орбитали ионов меди и кислорода, перпендикулярные плоскости CuO_2 , деформируются этим асимметричным полем — "объем" их лепестков увеличивается, что способствует лучшему перекрытию со стороны плоскости CuO_2 , обращенной к большему положительному заряду [1].

Таким образом, из приведенного выше рассмотрения следует, что образование "кристаллических" π -орбиталей, идущих вдоль цепочек ковалентно связанных ионов,

² При этом, видимо, даже несущественно, какой из ионов теряет электрон: ион меди лишается неспаренного электрона и переходит из состояния Cu^{2+} в состояние Cu^{3+} , имея теперь свободную p_z -орбиталь, которая затем перекрывается с полностью заполненной p_z -орбиталью O^{2-} при образовании π -связи, или ион кислорода переходит от O^{2-} к O^- . В последнем случае могут перекрываться p_z -орбитали ионов меди и кислорода, каждая из которых занята одним электроном. Можно считать, видимо, что при легировании материала электрон теряет каждую пару электронов $\text{Cu}^{2+}-\text{O}^{2-}$, образующих между собой ковалентную связь. Отметим, что при этом образуется только одна π -связь на каждые две σ -связи Cu—O—Cu.

³ Потеря энергии ковалентно-ионного резонанса четырех связей при разделении связей, видимо, полностью компенсируется энергией резонанса образовавшейся вдоль цепочек π -связи.

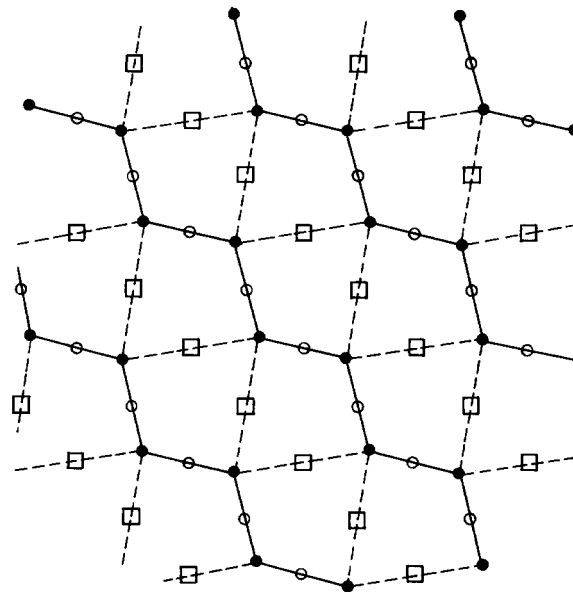


Схема плоскости CuO_2 . Цепочки ковалентных связей представлены жирными линиями, соединяющими ионы меди (темные кружки) и ионы кислорода (не заштрихованные кружки). Пунктир — ионная связь между цепочками через ионы O^{2-} (квадраты). Сверхпроводящие пары движутся по асимметричным π -орбитали, идущим вдоль цепочек и расположенным с одной стороны плоскости CuO_2 (над или под плоскостью). С этой же стороны плоскости находится и деформированная полем и содержащая два электрона p_z -орбиталь мостикового иона O^{2-} .

является следствием смешанного ковалентно-ионного характера взаимодействия между медью и кислородом и является энергетически выгодным для системы, поскольку понижает ее энергию на энергию резонанса π -связи.

Делокализация π -электронов асимметричной π -связи вдоль цепочек означает фактически возможность бездиссипативного движения электронных пар по "кристаллической" π -орбитали. Цепочки ионов меди и кислорода с делокализованными π -электронами в этом случае напоминают цепи сопряженных связей в молекулах ароматических соединений с той лишь разницей, что они разомкнуты, а их π -орбиталь асимметрична относительно плоскости "молекулы" (в данном случае плоскости CuO_2). Такое движение электронных пар по π -орбитали является движением по пространственно изолированным "нитям", расположенным по одну сторону плоскости CuO_2 , что создает впечатление одномерности явления.

Но необходимым условием сверхпроводящего состояния, как явления макроскопического, является коррелированность движения электронных пар в каждой отдельной цепочке и всех вместе в плоскости CuO_2 .

Согласованность движения электронных пар вдоль каждой отдельной цепочки обеспечивается сильным отталкиванием электронных пар между собой. При движении по π -орбитали они не сталкиваются друг с другом, а

движутся, сохраняя между собой расстояние, равное расстоянию между ионами меди и кислорода в цепочке.

Согласованность же движения электронных пар в соседних цепочках обеспечивается ионной связью между ними через легко поляризуемые ионы O^{2-} , образующие мостики между цепочками. При этом каждый ион меди одной цепочки связан через ионы O^{2-} с двумя ионами меди соседней цепочки (см. рисунок). В этом случае поляризация O^{2-} может передавать возбуждение в распределении электронной плотности, создаваемое движением электронной пары по π -орбитали в одной из цепочек, на соседнюю цепочку. Таким образом, может осуществляться коррелирование движения электронных пар по всем π -орбиталям, идущим вдоль цепочек в плоскости CuO_2 .

Следует учесть, что ион O^{2-} также находится в асимметричном поле и его орбиталь, перпендикулярная плоскости CuO_2 и содержащая два электрона, также асимметрична и может перекрываться с p_z -орбиталями ионов меди, соединяемых данным ионом кислорода. Однако эта пара электронов иона O^{2-} , вероятно, не принимает участия в сверхпроводящем токе вдоль цепочек, так как она не подчиняется дальнему порядку, обуславливающему сопряженность цепочки ковалентно связанных ионов, но может, видимо, принимать участие в токах экранирования.

В связи с наличием мостиковых ионов O^{2-} , коррелирующих движение электронных пар, сверхпроводимость не является фактически одномерной, хотя электронные пары и движутся по пространственно разделенным π -орбиталям.

Что касается устойчивости сверхпроводимости по π -орбиталям, то она, как было видно выше, обеспечивается понижением энергии кристалла при резонансном состоянии π -связи, коррелированном по всем цепочкам в плоскости CuO_2 .

Таким образом, упорядочение ковалентных связей в плоскости CuO_2 в виде цепочек, ионно связанных между собой, позволяет обеспечить когерентность колебаний π -электронной плотности вдоль всей плоскости CuO_2 .

Поскольку энергия резонансного состояния связи превосходит энергию электрон-фононного взаимодействия, то следует ожидать, что T_c таких сверхпроводников будет выше T_c сверхпроводников с механизмом БКШ.

В заключение следовало бы сказать, что некоторым подтверждением важности для сверхпроводимости наличия цепочек связей можно считать тот факт, что во многих известных сегодня сверхпроводниках наблюдаются некоторые аспекты одномерности, или, точнее, низкой размерности. Все сложные материалы, где наблюдалась сверхпроводимость, слоисты, и во многих отмечаются цепочки металл-кислород или металл-металл. С другой стороны, интересно отметить, что в органических материалах сопряженность связей наблюдается тоже только в молекулах с плоской конфигурацией.

Опубликованные недавно наблюдения асимметрии в кислородном окружении Cu в плоскости CuO_2 (наблюдение

двух разных Cu-O расстояний) [4], а также данные, свидетельствующие о локализации дырок в плоскости CuO_2 и отсутствии их влияния на подвижные носители [5], не только не противоречат изложенным представлениям, но и могут считаться их прямым экспериментальным подтверждением.

Список литературы

- [1] Красинькова М.В. // Письма в ЖТФ. 1997. Т. 23. Вып. 17. С. 57.
- [2] Pauling L. // Phys. Rev. Lett. 1987. Vol. 59. N 2. P. 225.
- [3] Паулинг Л. Природа химической связи. М.: Госхимиздат, 1947. 440 с.
- [4] Oyanagi H., Zegenhagen J.J. // Superconductivity. 1997. Vol. 10. N 4. P. 415.
- [5] Hammel P.C., Statt B.W., Martin R.L. et al. // Phys. Rev. B. 1998. Vol. 57. N 2. P. R712.