

УДК 538.9

<sup>1</sup>А.П. Шпак, д-р фіз.-мат. наук  
<sup>2</sup>А.С. Литовченко, д-р фіз.-мат. наук  
<sup>3</sup>О.А. Калініченко, канд. фіз.-мат. наук

## ФОНОН-КВАДРУПОЛЬНИЙ МЕХАНІЗМ УТВОРЕННЯ КУПЕРІВСЬКИХ ПАР У ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНИХ НАДПРОВІДНИКАХ

<sup>1,2</sup>НАУ, кафедра прикладної фізики, e-mail: lytovchenko@mail.ru

<sup>3</sup>Інститут геохімії, мінералогії і рудоутворення НАН України, e-mail: dina\_kalinichenk@mail.ru

*Висунуто припущення, що електричний квадрупольний момент куперівської пари в структурі високотемпературних надпровідників відмінний від нуля. Показано, що за певних умов за участю акустичних фононів електрони провідності в структурі високотемпературних надпровідників можуть утворювати куперівські пари, коли енергія взаємодії квадрупольного моменту куперівської пари перевищує енергію кулонівського відштовхування між електронами. Параметри електричного поля в площині  $\text{CuO}_2$  у високотемпературних надпровідниках розраховані методом ефективних точкових зарядів. Відстань між електронами в куперівській парі в площині  $\text{CuO}_2$  становить 75–130 Å. Відповідно до запропонованої моделі показано, що інфрачервоні спектри, які спостерігаються в районі  $500 \text{ см}^{-1}$  для високотемпературних надпровідників, можуть бути обумовлені квадрупольним резонансом куперівських пар.*

### Вступ

Незважаючи на велику кількість робіт, присвячених високотемпературній (при азотних температурах) надпровідності, теоретичного обґрунтування механізму такої надпровідності, зокрема, утворення куперівських пар, на сьогодні не існує. Як відзначено В.Л. Гінзбургом, сучасний стан теорії, питання про природу і механізм високотемпературної надпровідності залишаються спірними і відкритими. Конкурують різні механізми, моделі БКШ і Шафроса [1].

### Аналіз публікацій і досліджень

На сьогодні запропоновано кілька механізмів утворення куперівських пар у високо температурних надпровідниках (ВТНП): магنونний, екситонний, плазмонний, біполяронний, що істотно розрізняються фізичною природою виникнення притягання між електронами [1–6].

Разом з тим, у літературі не розглянуто таке можливе пояснення утворення куперівської пари: спін куперівської пари  $J = 1$  [1–6], а у такої системи може бути електричний квадрупольний момент [7].

Тоді можна припустити, що стабільна куперівська пара може існувати, коли енергія взаємодії квадрупольного моменту цієї пари з градієнтом електричного поля фонона в ґратці  $W_Q$  повинна бути більше енергії кулонівського відштовхування між електронами всередині пари  $W_e$ .

Електрична квадрупольна взаємодія використовується, наприклад, у методі ядерного квадрупольного резонансу, який базується на взаємодії електричного квадрупольного моменту ядра  $eQ$  з градієнтом електричного поля (ГЕП), що формується електронами та іонами ґратки на ядрі цього атома ( $\sim 10^{21} \text{ В/м}^2$  [8]).

Квадрупольний момент ядра приблизно становить  $eQ \sim q \cdot r^2$  ( $q$  – заряд,  $r \sim 10^{-14} \text{ м}$  – розмір ядра) [8]. Відповідно енергія квадрупольної взаємодії не перевищує  $W_Q \sim 10^{-8} \text{ еВ}$ . На сьогодні найбільше значення  $W_Q \sim 10^{-4} \text{ еВ}$  спостерігається для ядра йоду в сполуці  $\text{RbICl}_4$  [9].

### Постановка задачі

**Мета** цієї роботи – розглянути можливість утворення куперівських пар у ВТНП у фонон-квадрупольному механізмі, припускаючи, що в такій структурі можуть бути фонони, які зумовлюють достатньо високий ГЕП.

Для цього, насамперед, необхідно було визначити параметри електричного поля в ВТНП і можливого впливу акустичних хвиль на ГЕП, який діє на електрони провідності в цій структурі. Потім треба було встановити, за яких додаткових умов можливе існування системи з двох електронів на рівні Фермі, для якої буде виконуватися умова  $W_e < W_Q$ , при припущенні, що електрони системи синхронно рухаються вздовж поверхні певної форми, так що у такої системи є електричний квадрупольний момент.

### Співвідношення параметрів градієнта електричного поля і куперівської пари

Одна з вихідних умов для розгляду запропонованого механізму – параметри тензора ГЕП повинні слабко мінатися в межах геометричних розмірів куперівської пари. Щоб встановити, коли ця умова виконується, необхідно схематично розглянути взаємозв'язок параметрів гармонійної поздовжньої електричної хвилі. Напруженість електричного поля такої хвилі описується функцією

$$f = -u_0 \sin(\omega t - kx),$$

де  $u_0$  – амплітуда;  $\omega$  – частота;  $k = 2\pi/\lambda$  – хвильовий вектор;  $\lambda$  – довжина хвилі.

Як видно з рис. 1, найбільше значення ГЕП (крива 3) досягається на ділянках поблизу нульових значень кривої 2.

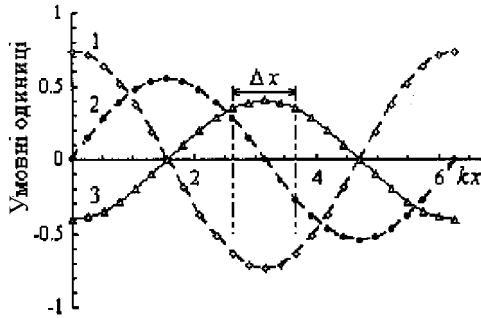


Рис. 1. Параметри електричної хвилі в моменті часу  $t = T_0 N$  ( $T_0 = 2\pi\omega$ ,  $N$  – ціле, невід’ємне):

1 – потенціал  $\varphi = (u_0/k)\cos(kx)$ ; 2 – напруженість  $f = -\partial\varphi/\partial x = u_0\sin(kx)$ ; 3 – ГЕП  $\varphi'' = \partial^2\varphi/\partial x^2 = -u_0k\cos(kx)$

Вертикальними пунктирами на рис. 1 виділена ділянка кривої 3, у межах якої ГЕП міняється слабо, а його значення – максимальне. Використано умовні параметри

$$u_0 = 0,545 \text{ В/м}, k = 0,74 \text{ м}^{-1}.$$

Тангенс кута нахилу дотичної максимальний. Значення цього кута слабо відхиляється від максимального значення в межах  $\Delta x \leq \lambda/10$ . Таким чином, розміри куперівської пари не повинні перевищувати значення  $\lambda/10$ .

Гradient електричного поля збільшується в  $k$  разів порівняно з амплітудою напруженості поля. Відповідно, чим вище частота хвилі, тим вище її ГЕП.

Для оцінки електричної компоненти позовжньої електромагнітної хвилі можна взяти  $\partial^2\varphi/\partial z^2 \approx u_0/(\lambda/4)$  [8].

### Вплив акустичних фононів на параметри електричного поля в структурі високотемпературних надпровідників

Елементарна комірка ВТНП  $[M^{3+}_{1-\mu}M^{2+}_{\mu}]_2\text{CuO}_{4-\eta}$  ( $M^{3+}$  – La, R, Bi;  $M^{2+}$  – Ca, Ba, Sr) являє собою структуру типу  $\text{K}_2\text{NiF}_4$  з параметрами

$$a = 3,78 - 3,81 \text{ \AA},$$

$$c = 13,19 - 13,27 \text{ \AA}.$$

У надпровідному стані частина електронів переміщується в площинах  $\text{CuO}_2$ , частина – вздовж вертикальної осі [1–6].

Енергія кулонівської взаємодії одного електрона в площині  $\text{CuO}_2$  у такій структурі з іонами ґратки була розрахована методом ефективних точкових зарядів. Розподіли домішкових іонів  $M^{2+}$  при  $\mu = 0,1$  і відповідно  $\text{O}^{2-}$  бралися незалежними і моделювалися методом Монте-Карло.

Частота коливань іонів у площині  $\text{CuO}_2$  бралася такою, як для ряду іонів  $-\text{Cu}-\text{O}-$ , коефіцієнт жорсткості визначався з умови, що температура Дебая ВТНП  $\approx 350 \text{ К}$  [2].

Виходячи з цього, було встановлено, що при  $T \leq 160 \text{ К}$  у структурі ВТНП будуть наявні тільки акустичні коливання, а нижче температури переходу в надпровідний стан ( $T \leq 100 \text{ К}$ ) частота коливань не перевищує  $\omega \leq 1,31 \cdot 10^{13} \text{ с}^{-1}$ , що відповідає  $\lambda \leq 2a$ .

Розрахунки показали, що траєкторія, вздовж якої мінімальні висоти бар’єрів, переходу електрона між двома положеннями в структурі в площині  $\text{CuO}_2$  у прямокутнику  $x = [-a/2, a/2]$ ,  $y = [0, a/2]$  буде проходити в смугі  $y = [0,25a, 0,3a]$ .

При розрахунках бралася, що ряди іонів  $-\text{Cu}-\text{O}-$  розташовані при  $y = 0$ , ряди іонів  $-\text{O}-\text{O}-$ , якщо  $y = 0,5a$ .

Отримані криві кулонівської енергії електрона  $U^0(x)$  вздовж прямих  $y = \text{const} = 0,25a - 0,3a$  були апроксимовані рядами Фур’є.

При проходженні акустичної хвилі ці криві можна зобразити у вигляді

$$U(x) = U^0(x) + \Delta U(x),$$

де  $\Delta U(x)$  – зміна енергії внаслідок зсуву іонів ґрати [10; 11].

Використовуючи отримані дані  $U^0(x)$ , були розраховані параметри електричного поля при проходженні гармонійної акустичної хвилі вздовж рядів іонів  $-\text{Cu}-\text{O}-$ .

Зокрема, при максимальному тепловому зсуві ядер  $0,1 \text{ \AA}$  амплітуда напруженості вздовж прямої  $y = 0,26298 a$  становить

$$\max[-\partial(\Delta\varphi)/\partial x] = u_0 \approx 1,21 \cdot 10^8 \text{ В/м}.$$

### Існування куперівських пар у високотемпературних надпровідниках за наявності акустичних фононів

Для спрощення можна припустити, що ГЕП хвилі у ВТНП аксіально-симетричний, тоді енергія квадрупольної взаємодії дорівнює [7]

$$W_Q = W_Q^* \frac{3m^2 - J(J+1)}{J(2J-1)}; \quad (1)$$

$$W_Q^* = (eQ/4)\partial^2\varphi/\partial z^2 \approx eQu_0/\lambda,$$

де  $m$  – магнітне квантове число.

З формули (1) випливає, що при  $J = 1$  система має два рівні квадрупольної енергії – з енергією  $-2W_Q^*$  при  $m = 0$  і з енергією  $W_Q^*$  при  $m = \pm 1$  (дворазово вироджений), частота переходу між якими  $\nu = 3W_Q^*/h$ , де  $h$  – стала Планка.

Нехай параметри електричного поля й акустичної хвилі такі, що для зниження енергії системи з двох електронів на поверхні Фермі необхідно, щоб ці електрони синхронно рухалися б уздовж поверхні певної форми, такої, що електричний квадрупольний момент цієї системи становив би  $eQ$ .

При цьому припускається, що система електронів рухається разом з максимумом ГЕП електричної хвилі, так що можна прийняти  $\partial^2\varphi/\partial z^2 = \max$  протягом куперівської пари розміром  $\approx \lambda/10$ .

Такою поверхнею може бути, наприклад, еліпсоїд обертання, тоді

$$eQ = \frac{2}{5} 2e(\alpha^2 - \beta^2),$$

де  $\alpha, \beta$  – осі еліпсоїда;  $e = -1,6 \cdot 10^{-19}$  Кл – заряд електрона [8].

Значення  $eQ$  можна оцінити, припустивши, що розмір еліпсоїда визначається

$$\alpha \approx \lambda/10, \beta \approx \alpha/2,$$

$$\text{тоді } eQ \approx 6 \cdot 10^{-3} e\lambda^2 < 0.$$

У такому випадку для системи з  $J = 1$  і аксіально-симетричним ГЕП нижнім буде невироджений рівень ( $m = 0$ ) з енергією

$$W_Q = -2W_Q^* < 0.$$

Енергію взаємодії  $W_Q$  квадрупольного моменту  $eQ$  з електричним полем хвилі з наведеними припущеннями можна приблизно оцінити за формулою (1), враховуючи, що  $J = 1$  [7]:

$$W_Q \approx -2 \frac{eQ}{4} \frac{u_0}{\lambda} \approx 3 \cdot 10^{-3} eu_0\lambda. \quad (2)$$

Наприклад,  $W_Q \approx -1,38$  меВ при розрахованому значенні  $u_0 = 1,21 \cdot 10^8$  В/м і  $\lambda = 10$  а.

Максимальна енергія кулонівського відштовхування  $W_e$  між електронами в розглянутому випадку буде при мінімальній відстані між електронами  $\rho = \beta \approx \lambda/20$ :

$$W_e = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon\rho} \Big|_{\rho=\lambda/20} = 5 \frac{e^2}{\pi\epsilon_0\epsilon\lambda}, \quad (3)$$

де  $\epsilon_0$  – електрична стала;  $\epsilon$  – діелектрична проникність ВТНП [6]:  $\epsilon = 4,5$ .

Екранування іонами ґратки враховуються при  $\rho > a$ . Наприклад,  $W_e = 1,69$  еВ при  $\lambda = 37,9$  Å,  $\epsilon = 4,5$ .

Як видно з виразів (2) і (3), енергія квадрупольної взаємодії куперівської пари електронів з ГЕП хвилі прямо пропорційна, а енергія кулонівського відштовхування цих електронів обернено пропорційна  $\lambda$ , так що при більших  $\lambda$  величини  $W_Q$  і  $W_e$  можуть бути одного порядку. Таким чином, можна припустити, що куперівські пари електронів можуть існувати в структурі ВТНП, коли при достатньо великих  $\lambda$  почне виконуватися умова  $W_e \leq W_Q$ . На підставі отриманих даних, у рамках наведених припущень, розрахунки за формулами (2) і (3) для взаємодії ГЕП електричної хвилі з системою двох електронів, які синхронно рухаються по поверхні еліпсоїда обертання, так що квадрупольний момент системи дорівнює  $eQ$  (спін системи  $J=1$ ), показують, що умова  $W_e \leq W_Q$  починає виконуватися при  $\lambda \geq 315a$  (рис. 2).

При  $\lambda = 315a$  енергія квадрупольної взаємодії такої куперівської пари з ГЕП хвилі в структурі ВТНП буде приблизно становити  $W_Q \approx -46,6$  меВ, а енергія кулонівського відштовхування  $W_e \approx 46,2$  меВ.

Під час розрахунків були використані оптимальні значення параметрів  $\alpha = 0,11 \lambda$  і  $\beta = 0,577a$ , при яких досягалося мінімальне порогове значення  $\lambda$ .

Отже, при розрахованих для структури ВТНП параметрах у середовищі з  $\epsilon = 4,5$ , енергія взаємодії квадрупольного моменту куперівської пари електронів (двох електронів, що синхронно рухаються по поверхні еліпсоїда обертання з осями  $\beta \sim \alpha/2$ ) з ГЕП електричної хвилі з  $\lambda \geq 315a$  буде більше максимально можливої енергії кулонівського відштовхування електронів в куперівській парі.

### Електричний квадрупольний резонанс у високотемпературних надпровідниках

Якщо в структурі ВТНП існує припущена вище квадрупольна взаємодія, то для цієї структури повинен спостерігатися квадрупольний резонанс куперівських пар.

Як впливає з формули (1), при  $J = 1$ , при поглинанні кванта  $h\nu = 3W_Q^*$  куперівська пара буде перекидатися на верхній рівень, де  $W_Q > 0$ .

Можна припустити, що квадрупольний резонанс куперівських пар у ВТНП може зумовлювати інфрачервоні спектри, які спостерігаються для ВТНП при  $\sim 500$  см<sup>-1</sup> [12]. Природа цих спектрів залишається нез'ясованою [4].

При квадрупольному резонансі системи з  $J = 1$  частота переходу для  $500$  см<sup>-1</sup>, як впливає з рівняння (1), відповідає

$$W_Q^* = h\nu/3 \approx 19,6 \text{ меВ.}$$

Ця величина такого порядку, як і за даними, отриманими для  $\lambda = 315a$ :

$$W_Q^* = -W_Q/2 \approx 23,3 \text{ меВ.}$$

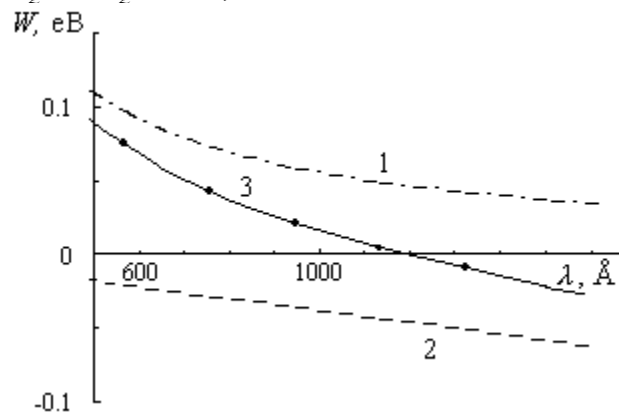


Рис. 2. Залежності від  $\lambda$ :  $W_e$  (1),  $W_Q$  (2) і  $W = W_e + W_Q$  (3) при  $u_0 = 1,21 \cdot 10^8$  В/м

Тоді, у рамках розглянутої моделі при оптимальних значеннях параметрів  $\alpha$  і  $\beta$  відстань між електронами в куперівській парі можна приблизно оцінити в  $\beta - \alpha \approx 75 - 130 \text{ \AA}$ .

Отримана оцінка відстані між електронами в куперівській парі приблизно в два рази вище оцінок довжини когерентності для ВТНП у площині  $\text{CuO}_2$  [1–6].

### Висновки

1. Висунуто припущення, що у куперівських пар електронів у ВТНП є електричний квадрупольний момент.

2. Проведено оцінку параметрів електричного поля в структурі ВТНП у площині  $\text{CuO}_2$ , у т. ч. при проходженні гармонійної акустичної хвилі вздовж рядів іонів  $-\text{Cu}-\text{O}-$ , методом ефективних точкових зарядів.

3. Показано, що за наявності в структурі ВТНП акустичної хвилі електрони провідності можуть утворювати куперівські пари: за певних умов енергія взаємодії квадрупольного моменту куперівської пари з ГЕП відповідно до виникаючої електричної хвилі перевищує енергію кулонівського відштовхування між електронами в куперівській парі.

4. Інфрачервоні спектри, які спостерігаються у ВТНП при  $\sim 500 \text{ cm}^{-1}$ , можуть бути зумовлені квадрупольним резонансом куперівських пар.

### Література

1. Гинзбург В.Л. Высокотемпературная сверхпроводимость // УФН. – 1991. – № 4. – С. 1–11.

2. Головашкин А.И. Высокотемпературные сверхпроводящие керамики // УФН. – 1987. – № 4. – С. 553–573.

3. Пашицкий Э.А. К вопросу о механизме высокотемпературной сверхпроводимости // ФТТ. – 1989. – № 1. – С. 46–56.

4. Максимов Е.Г. Проблема высокотемпературной сверхпроводимости. Современное состояние // УФН. – 2000. – 170, № 10. – С. 1033 – 1061.

5. Белявский В.И., Конаев Ю.В. Обобщающий взгляд на природу высокотемпературной сверхпроводимости // УФН. – 2004. – 174, № 4. – С. 457–465.

6. Мицен К.В., Иваненко О.М. Фазовая диаграмма  $\text{La}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_4$  как ключ к пониманию природы ВТСП // УФН. – 2004. – 174, № 5. – С. 545 – 563.

7. Гречишкин В.С. Ядерные квадрупольные взаимодействия в твердых телах. – М.: Наука, 1973. – 263 с.

8. Конферман Г. Ядерные моменты: Пер. с нем. – М.: ИЛ, 1960. – 486 с.

9. Семин Г.К., Бабушкина Т.А., Якобсон Г.Г. Применение ядерного квадрупольного резонанса в химии. – М.: Химия, 1972. – 536 с.

10. Максимов Е.Г., Саврасов Д.Ю., Саврасов С.Ю. Электрон-фононное взаимодействие и физические свойства металлов // УФН. – 1997. – 167, № 4. – С. 353–376.

11. Борн М., Кунь Х. Динамическая теория кристаллических решеток: Пер. с англ. – М.: ИЛ, 1958. – 488 с.

12. Infrared properties of high-*T<sub>c</sub>* superconductors/ Z. Schlesinger, L.D. Rotter, R.T. Collins et al. // Physica C. – 1991. – 185–189. – P. 57 – 64.

Стаття надійшла до редакції 03.11.05.

А.П. Шпак, А.С. Литовченко, Е.А. Калиниченко

Фонон-квадрупольный механизм образования куперовских пар в высокотемпературных сверхпроводниках  
Выдвинуто предположение, что электрический квадрупольный момент куперовской пары в структуре высокотемпературных сверхпроводников отличен от нуля. Показано, что при определенных условиях при участии акустических фононов электроны проводимости в структуре высокотемпературных сверхпроводников могут образовывать куперовские пары, когда энергия взаимодействия квадрупольного момента куперовской пары превышает энергию кулоновского отталкивания между электронами. Параметры электрического поля в плоскости  $\text{CuO}_2$  в высокотемпературных сверхпроводниках рассчитаны методом эффективных точечных зарядов. Расстояние между электронами в куперовской паре в плоскости  $\text{CuO}_2$  равно  $\sim 75 \div 130 \text{ \AA}$ . В соответствии с предлагаемой моделью инфракрасные спектры, наблюдаемые в районе  $500 \text{ cm}^{-1}$  для высокотемпературных сверхпроводников, могут быть обусловлены квадрупольным резонансом куперовских пар.

A.P. Shpak, A.S. Lytovchenko, E.A. Kalinichenko

The phonon-quadrupole mechanism of superconducting pair formation in high-temperature superconductivity  
A superconducting pair in high-temperature superconductivity structure was supposed to have an electrical quadrupole moment. It was shown, that under certain conditions, at the part of acoustic phonons, conduction electrons in high-temperature superconductivity structure can form superconducting pairs, when the interaction energy of the quadrupole moment of a superconducting pair with the structure electric field exceeds the energy of Coulomb repulsion between electrons. The electrical field parameters in a  $\text{CuO}_2$  plane of high-temperature superconductivity structure have been obtained by the method of effective point charges. The distance between electrons in superconducting pair in a  $\text{CuO}_2$  plane have been estimated in  $\sim 75 \div 130 \text{ \AA}$ . Within the framework of the suggested model it was shown that high-temperature superconductivity IR-spectra, which were observed at  $500 \text{ cm}^{-1}$ , can be caused by the quadrupole resonance of superconducting pairs.