

CuO-ЦЕПОЧКИ И СТАТИСТИКА НОСИТЕЛЕЙ В YBa₂Cu₃O_{6+x}

А.О.Гоголин, А.С.Иоселевич

*Институт теоретической физики им. Л.Д.Ландау АН СССР
142432, Черноголовка*

Поступила в редакцию 28 февраля 1991 г.

В рамках модели Эмери изучены электронные состояния в Cu-O-цепочках. Исследован вопрос о разделении спиновых и зарядовых степеней свободы; предложено новое представление гамильтониана модели. Обсуждается перетекание зарядов между цепочками различных длин и с цепочек на плоскости, а также корреляция структурного, антиферромагнитного и металл-диэлектрического перехода в YBaCuO.

В YBaCuO, наряду с CuO₂-плоскостями существенную роль играют также CuO-цепочки, в частности, они являются резервуаром, поставляющим носители в плоскости¹. Естественно, одномерная задача о CuO-цепочке значительно проще соответствующей задачи, которая до сих пор далека от решения. В этой статье мы сначала изучим электронные состояния CuO-цепочки, а затем используем их для описания статистики дырок в YBaCuO. При определенных предположениях о распределении цепочек по длинам удастся единым образом объяснить: 1) почему все фазовые переходы происходят при близких значениях x ^{2,3}; 2) почему перетекание дырок с цепочек на плоскости и подавление антиферромагнетизма с увеличением x начинаются резко, в узкой области концентраций вблизи $x_0 \approx 0,4$ ^{3,4}.

Теория CuO-цепочки

Мостиковые кислороды, соединяющие цепочки с плоскостями, дают малый вклад в дырочные состояния⁵, поэтому хорошей моделью является цепочка из чередующихся атомов меди и кислорода. Будем описывать ее в рамках модели Эмери⁶, включающей p -орбитали кислорода и d -орбитали меди (причем последние лежат ниже по энергии: $\epsilon \equiv \epsilon_p - \epsilon_d > 0$, и их двукратное заполнение запрещено: $U_d \rightarrow \infty$). В этих условиях гамильтониан системы может быть приведен к виду:

$$\begin{aligned}
 H = & t \sum_{\sigma, \sigma'} \sum_{m=1}^{N-1} [a_{m\sigma}^+ (2\vec{S}_{m+1} \vec{\sigma}_{\sigma\sigma'} + \frac{1}{2} \delta_{\sigma\sigma'}) a_{m+1\sigma'} + h.c.] + \\
 & + \tau \sum_{\sigma\sigma'} \sum_{m=1}^N a_{m\sigma}^+ [2(\vec{S}_m + \vec{S}_{m+1}) \vec{\sigma}_{\sigma\sigma'} + \delta_{\sigma\sigma'}] a_{m\sigma'} + \\
 & + J \sum_{m=1}^N (2\vec{S}_m \vec{S}_{m+1} + \frac{1}{2}) (1 - a_{m\uparrow}^+ a_{m\uparrow}) (1 - a_{m\downarrow}^+ a_{m\downarrow}), \quad (1)
 \end{aligned}$$

описывающему систему локализованных спинов меди \vec{S}_m ($S_m = 1/2$), взаимодействующих друг с другом (за счет суперобмена J) и с дырками ($a_{m\sigma}^+, a_{m\sigma}$), движущимися по кислородам. Нумерация узлов показана на рис.1а. Мы считали хаббардовское отталкивание на кислороде U_p большим (хотя и конечным,

в отличие от U_d), поэтому гамильтониан (1) спроектирован на нижнюю хаббардовскую кислородную подзону, и нужно помнить о запрете на двукратное заполнение. Последовательный вывод (1) из модели Эмери приводит к $t \sim t_{pd}^2/\epsilon$; $\tau \sim t_{pd}^2/(\epsilon + U_p)$, $J \sim t_{pd}^4/\epsilon^2(\epsilon + U_p)$. Поэтому при $t_{pd} \ll \epsilon \ll U_p$ имеем

$$J \ll \tau \ll t. \quad (2)$$

Учет взаимодействия на ближайших узлах перенормирует t, τ и J , поэтому их удобно считать независимыми параметрами.

Простые химические соображения показывают, что число кислородных дырок в цепочке из N кислорода равно $L = N - 1$. Полное число дырок: кислородных (L) и локализованных на меди ($N + 1$) равно $2N - 1$ - четно. Следовательно, по теореме Либя и Маттиса ⁷ основное состояние нейтральной цепочки должно быть синглетно. Однако, так как дырки могут стекать с цепочек (см. ниже), число L также следует считать независимым параметром.

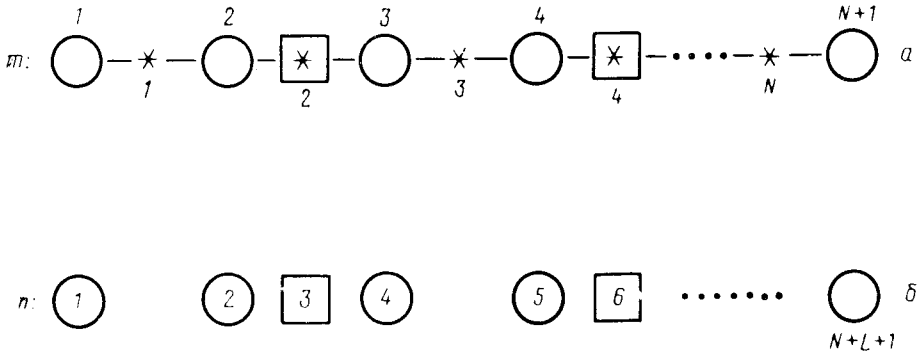


Рис. 1. a - Нумерация узлов в CuO -цепочке в исходных переменных (\circ - медный узел со спином (Cu^{2+}), $*$ - кислородный узел (O^{2-}), \square - кислородный узел с дыркой (O^{1-}); b - внутренние переменные, L - число дырок

Рассмотрим сначала одну дырку ($L = 1$). Назовем спиновой конфигурацией последовательность $S_1, S_2, \dots, S_m, \sigma, S_{m+1}, \dots, S_{N+1}$. Здесь S_i - проекция i -го медного спина, σ - проекция спина дырки, поставленная, по определению, на $m+1$ -ое место, если дырка находится на m -ом узле. Другими словами, в этой последовательности все спины занумерованы подряд слева направо, включая и спин дырки (рис.1б). Это отвечает введению "внутренних" спиновых переменных: $S'_1 = S_1, \dots, S'_m = S_m, S'_{m+1} = \sigma, S'_{m+2} = S_{m+1}, \dots, S'_{N+2} = S_{N+1}$. Действие первого слагаемого в (1) сводится к перестановке спина дырки и соседнего спина меди: $S_{m+1} \rightleftharpoons \sigma$ одновременно с перескоком дырки: $m+1 \rightarrow m$. Легко видеть, что при этом спиновая конфигурация сохраняется ⁸. В случае произвольного числа дырок вновь следует занумеровать все спины подряд слева направо, включая и дырочные (напомним, что две дырки не могут оказаться на одном узле). В результате при $\tau = J = 0$ получаем систему бесспиновых фермионов с гамильтонианом:

$$H_c = t \sum_{m=1}^{N-1} (a_m^+ a_{m+1} + a_{m+1}^+ a_m) \quad (3)$$

и полное вырождение по спиновым конфигурациям. Для обобщения на случай $\tau \neq 0, J \neq 0$ нужно ввести внутренние переменные и для фермионов: "вну-

тренней координатой" фермиона является номер соответствующего ему спина в спиновой конфигурации. В этих переменных гамильтониан (1) приобретает вид

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_c + \mathcal{H}_s + \mathcal{H}_{int}, \quad \mathcal{H}_c = t \sum_{n=1}^{N'} (c_n^+ c_{n+1} + c_{n+1}^+ c_n),$$

$$\mathcal{H}_s = J \sum_{n=1}^{N'} (2\vec{S}_n^i \vec{S}_{n+1}^i + 1/2), \quad \mathcal{H}_{int} = g \sum_{n=1}^{N'} c_n^+ c_n (2\vec{S}_{n-1}^i \vec{S}_n^i + 2\vec{S}_n^i \vec{S}_{n+1}^i + 1), \quad (4)$$

где $N' = N + L$, $g = \tau - J$. Операторы c_n^+ , c_n описывают фермионы во внутренних переменных; они подчиняются условию $c_n^+ c_{n+1}^+ \equiv 0$, т.е. обладают твердым кором, запрещающим им находиться на соседних узлах; это фиктивное взаимодействие возникает в результате перехода к внутренним переменным.

Итак, все свелось к задаче о двух взаимодействующих подсистемах: спиновой и зарядовой; роль константы взаимодействия играет $g = \tau - J$. Точное разделение переменных на микроскопическом уровне происходит только при $g = 0$. В этом случае волновая функция основного состояния есть произведение фермионной (Ψ) и спиновой (χ) частей, причем χ есть волновая функция Бете для антиферромагнитной цепочки. Этот результат был понят в работе ⁹ в пределе $U_p, U_d \rightarrow \infty$ (т.е. при $\tau = J = 0$). Можно, однако, показать, что даже при $g \neq 0$ спиновая и зарядовая подсистемы все равно разделяются в первом порядке по τ/t и J/t ; при этом только перенормируется обмен: $J \rightarrow J_{eff} = J(1 - \rho) + \tau\rho$, где $\rho = L/N$ - плотность дырок. Взаимодействие подсистем возникает уже во втором порядке по g/t , его мы изучим в отдельной работе.

Хотя во внутренних переменных спиновая и зарядовая подсистемы разделились, в исходных переменных (в которых должны быть выражены все наблюдаемые величины) локализованные спины сильно перепутываются с подвижными дырками. Для примера приведем здесь выражение для коррелятора медных спинов, полученное нами методом бозонизации (см. ¹⁰):

$$K(m) \equiv \langle \vec{S}_0 \vec{S}_m \rangle \propto (-1)^m |m|^{-(\theta+1/2)} \cos(\pi\rho m), \quad |m| \gg \rho^{-1}, (1-\rho)^{-1}. \quad (5)$$

На больших расстояниях индекс $\theta = 1$ ¹⁰ приобретает добавку $1/2$, т.е. в присутствии дырок коррелятор спадает быстрее. При $\rho \rightarrow 0$ (или $\rho \rightarrow 1$) имеется внутренняя область $|m| \ll \rho^{-1}$ (или $|m| \ll (1-\rho)^{-1}$), в которой фермионы не успевают разрушить корреляцию и индекс θ не изменяется: $K(m) \propto (-1)^m |m|^{-\theta}$ (или $K(m) \propto |m|^{-\theta}$). Заметим, что во втором случае корреляция имеет ферромагнитный характер, так как при $\rho \rightarrow 1$ медные спины чередуются с дырочными.

Статистика дырок

Если пренебречь τ и J , то из гамильтониана (3) легко найти уровни энергии для цепочки длиной N :

$$\epsilon_{N,K} = 2t \cos(\pi K/N + 1), \quad K = 1, 2, \dots, N. \quad (6)$$

Для длинных цепочек ($N \gg 1$) имеется $1D$ -зона шириной $4t$. При $x \rightarrow 1$ (когда все цепочки длинные) дырки должны перетекать на плоскости, значит $1D$ -зона должна перекрываться с $2D$ -зоной CuO_2 -плоскостей. Мы покажем,

что перетекание дырок на плоскости имеет порог $x = x_c$, если предположить, что зоны перекрываются меньше, чем наполовину (см. рис.2а).

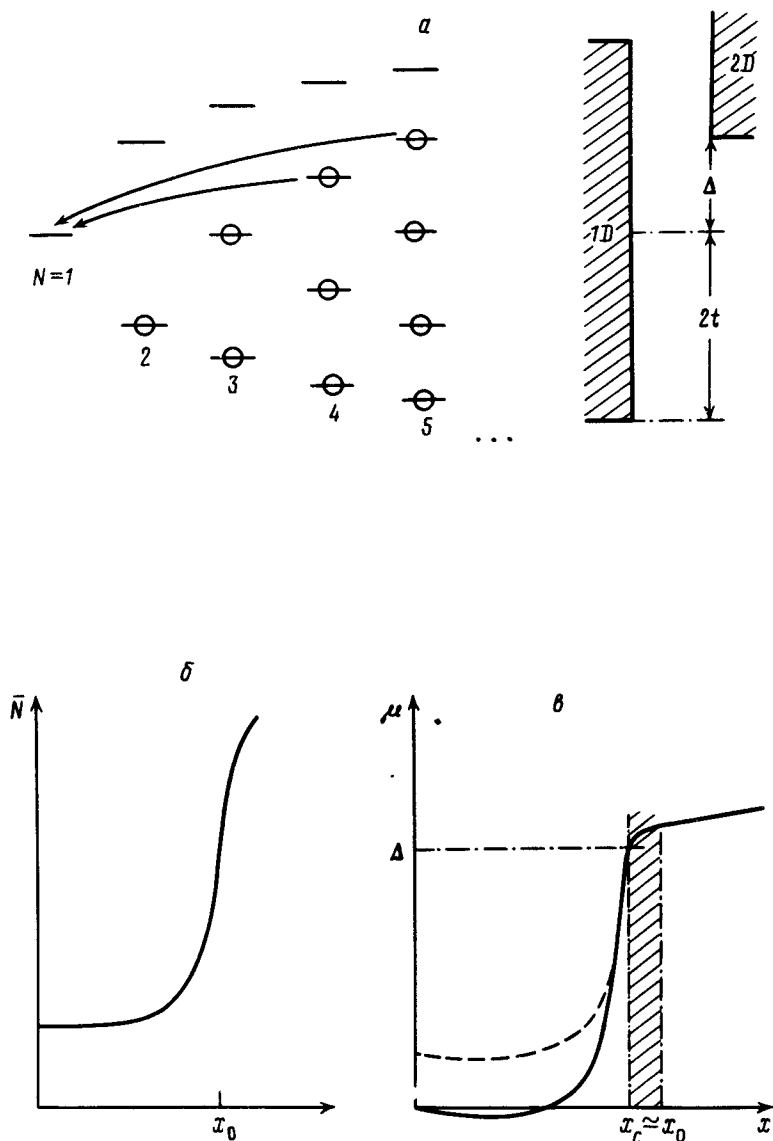


Рис. 2. а - Уровни энергии для цепочек разной длины N ; кружками показаны уровни, занятые для нейтральных цепочек; стрелки - перетекание дырок; Δ - расстояние от середины $1D$ -зоны до дна $2D$ -зоны; б - предполагаемая зависимость средней длины цепочек от концентрации кислорода; x_0 отвечает структурному переходу; в - зависимость химпотенциала от концентрации; штриховая линия - смещение μ за счет внутрицепочечных кулоновских эффектов; заштрихована область концентраций, в которой дырки уже проникают в плоскости, но еще остаются локализованными; подавление антиферромагнетизма происходит внутри этой области

Пусть распределение цепочек по длинам N описывается функцией $f(N, x)$. Эта функция (в особенности при малых x) не обязана быть термодинамически равновесной: она может зависеть от способа приготовления образца. При малых x можно ожидать, что кислороды распределены случайно, тогда $f(1, x) \approx$

$x, f(N, x) \propto x^N$. При увеличении x среднее \bar{N} смещается в сторону больших N . Естественно предположить, что вблизи структурного перехода ($x = x_0$) $\bar{N}(x)$ резко возрастает (рис.2б). Этому должно способствовать резкое ускорение кинетики роста цепочек ¹¹.

Уровни энергии, заполненные в случае нейтральных цепочек, показаны на рис.2б, но такое заполнение не отвечает минимуму энергии. Дырки должны перетечь так, чтобы заполнить все уровни, лежащие ниже уровня химпотенциала, определяемого из условия сохранения числа дырок (см. рис.2а). При малых x число всех цепочек с $N > 1$ мало, и все дырки с уровнями с $\epsilon > 0$, (имеющихся в цепочках с $N \geq 4$) стекают на цепочки с $N = 1$ (мономеры). Возникает $N_D \approx f(4, x) \sim x^4$ положительно заряженных и столько же отрицательно заряженных цепочек. Они обладают спином 1/2 и, в отличие от нейтральных, являются парамагнитными центрами. Химический потенциал $\mu = 0$ и перетекания дырок с цепочек на плоскости не происходит. Используя аналогию со слаболегированным слабокомпенсированным полупроводником легко показать, что кулоновское взаимодействие между заряженными цепочками приводит к небольшому понижению химпотенциала: $\Delta\mu \sim -x^{1/3}$.

Когда, при увеличении x все мономеры окажутся заряженными, μ начнет возрастать. Это возрастание станет резким вблизи x_0 и при некотором x_c , близком к x_0 , μ достигнет дна 2D-зоны ($\mu(x_c) = \Delta$). Начинаясь при $x > x_c$ перераспределение заряда между цепочками и плоскостями приведет к смещению мостикового кислорода ^{1,4}. Первоначально дырки, перешедшие на плоскость, будут локализованы. По аналогии с LaCuO ¹³ можно ожидать, что подавление антиферромагнетизма локализованными дырками, а затем и их металлизация произойдут в узком интервале $x - x_c \sim 0,05$.

Дальнейшее кулоновское взаимодействие внутри цепочек должно приводить к "химическому сдвигу" δ_N одночастичных уровней, зависящему от N . Можно ожидать, что все энергии сдвигаются вверх, и тем сильнее, чем меньше N . Химический сдвиг приводит к повышению μ при малых x . Если $\mu(0) < \Delta$, то вблизи $x = x_c$ качественных изменений быть не должно, при малых же x картина может измениться: если $\mu(0) \sim t$, то мономеры могут остаться нейтральными, а перезаряжаться будут только достаточно длинные цепочки. Случай $\mu(0) = \Delta$ мог бы осуществляться при $\delta_2 > \Delta + t$, но тогда дырки появлялись бы в плоскостях уже при сколь угодно малых x (их число было бы $\sim x^2$), что, по-видимому, противоречит эксперименту.

Таким образом, в описанной модели близость всех фазовых переходов объясняется, если предположить: 1) что дно 2D-зоны лежит ниже потолка, но выше середины 1D-зоны и 2) что средняя длина цепочек (а вместе с ней и химпотенциал) резко возрастают при $x \rightarrow x_0$.

Мы благодарны С.А.Бразовскому и Э.И.Рашба за обсуждения. Один из нас (А.С.И.) благодарен М.Лонгу за стимулирующую дискуссию, а также признателен Институту Научного Обмена в Турине (ISI), где была начата эта работа, за гостеприимство. Когда эта статья была закончена, мы узнали, что проблема независимо изучалась Уйминым Г.В. и Росса-Миньо Ж. Мы благодарны им за предоставление текста их статьи ¹⁴ до публикации.

Литература

1. Cava R.J. et al. Physica, 1988, 153-155C, 560.
2. Tranquada J.M. et al. Phys. Rev., 1988, B38, 2477.
3. Rossat-Mignod J. et al. Physica, 1988, 152 C, 19; Burlet P. et al. Physica, 1988, 153-155 C, 1115.
4. Jorgensen J.D. et al. Phys. Rev., 1990, B 41, 1863.

5. Alp E.E. et al. Phys. Rev., 1989, B 40, 385.
 6. Emery V.J. Phys. Rev. Lett., 1987, 58, 2794.
 7. Lieb E., Mattis D. Phys. Rev., 1962, 125, 164.
 8. Long M.W. Proc. of ISI Workshop on High T_c Superconductivity, Torino, 1990.
 9. Emery V.J. Phys. Rev. Lett., 1990, 65, 1076.
 10. Luther A., Peschel I. Phys. Rev., 1975, B 12, 3908.
 11. Burmester C.P., Wille L.T. Phys. Rev., 1989, B 40, 8795.
 12. Шкловский Б.И., Эфрос А.Л. Электронные свойства легированных полупроводников, М.: Наука, 1979, &11.
 13. Birgneau R.J., Shirane G. In: Physical Properties of High T_c Superconductors, ed. D.M.Ginsberg, World Scientific, 1989.
 14. Uimin G., Rossat-Mignod J. to be published.
-