

## СТРУКТУРА НЕЙТРАЛЬНЫХ АКЦЕПТОРОВ В ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОМ $\text{La}_2\text{CuO}_4$

А. О. Гоголин, А. С. Иселевич

Рассчитана схема уровней для дырки в  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ , связанной с акцептором, замещающим La или Cu. Дырка описывается моделью Эмери, примесный уровень считается глубоким. Изучены вибронные эффекты и условия возникновения дипольного и магнитного фрустрирующего моментов примесного состояния за счет ян-теллеровских (ЯТ) искажений.

Как следует из температурной зависимости проводимости <sup>1</sup>, состояния носителей (дырок) в слабо легированном  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  локализованы. По-видимому, дырки связаны с акцепторами: ионами  $\text{Sr}^{2+}$  (или  $\text{Li}^{1+}$ ), замещающими  $\text{La}^{3+}$  (или  $\text{Cu}^{2+}$ ). Поскольку радиус состояния сравним с периодом решетки <sup>1</sup>, хорошим приближением может оказаться модель глубокой примеси ( $V_1 - V_2 \gg t$ , где  $V_{1,2}$  – потенциалы на ближайших к примеси и следующих за ними кислородных узлах), в которой дырка движется по четырем ближайшим кислородным узлам, взаимодействуя с четырьмя спинами  $\text{Cu}^{2+}$  (рис. 1).

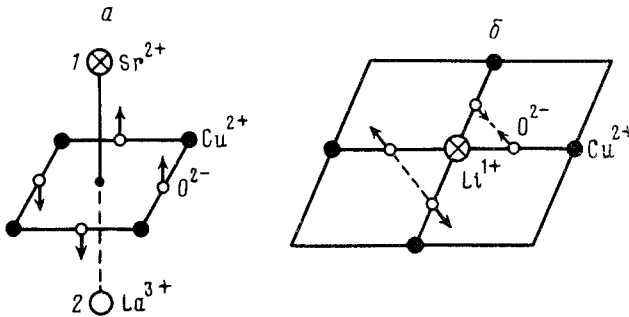


Рис. 1. а – Геометрия окружения примеси Sr, замещающей La; 1 и 2 – два возможных положения Sr; стрелками показано ромбическое  $E$ -искажение; б – то же для примеси Li, замещающей Cu; показано дипольно-активное  $E_u$ -искажение

**Электронные состояния.** Сначала решим задачу о состояниях акцептора в жесткой решетке. Гамильтониан дырки, взаимодействующей со спинами  $\text{Cu}^{2+}$  имеет вид для Sr:

$$\mathcal{H}^{\text{Sr}} = t \sum_{\langle ill' \rangle} a_l^\dagger \hat{P}_l^i a_l + \tau \sum_{\langle il \rangle} a_l^\dagger \hat{P}_l^i a_l \quad (1)$$

(такой гамильтониан уже изучался Покровским и Уйминим <sup>2</sup>), и

$$\mathcal{H}^{\text{Li}} = t' \sum_{l \neq l'} a_l^\dagger a_l + \tau \sum_{\langle il \rangle} a_l^\dagger \hat{P}_l^i a_l - \quad (2)$$

для Li. Здесь  $a_l^\dagger, a_l$  – дырочные операторы,  $\hat{P}_l^i$  – оператор Дирака, переставляющий местами спин дырки и спин  $i$ -ой меди. Суммирование по  $l$  ограничено четырьмя узлами (рис. 1),  $\langle ill' \rangle$  – тройка из меди  $i$  и двух кислородов ( $l \neq l'$ ), ближайших к этой меди;  $\langle il \rangle$  – ближайшие медный и кислородный узлы. Энергия отсчитывается от  $V_1$ . Гамильтонианы (1) и (2) получаются из модели Эмери <sup>3</sup> в пределе большого кулоновского отталкивания на меди:  $t, \tau$  – интегралы перескока с кислорода на кислород через медь ( $\tau < t$  вследствие кулоновского отталкивания на кислороде);  $t'$  – туннелирование через немагнитный ион  $\text{Li}^{1+}$ .

Дырочные термы характеризуются квадратом полного спина системы:  $S = 1/2, 3/2$  или  $5/2$ ; его проекцией, и представлением точечной группы симметрии  $G$ . Сначала мы пренебрежем малыми ромбическими искажениями. Тогда, в случае примеси Sr,  $G = C_{4v}$  с представлениями

$A_1, A_2$  ( $s$ -типа),  $B_1, B_2$  ( $d$ -типа) и  $E$  ( $p$ -типа). Для Li (рис. 1б)  $G = D_{4h}$ , причем в плоской задаче существенны только представления  $A_{1g}, A_{2g}, B_{1g}, B_{2g}$ , и  $E_u$ .

Для примеси Sr схема уровней (рис. 2а) сходна с полученной в <sup>2</sup>. При  $\tau/t > 0,1$  основным является вырожденное (это вырождение снимается только спин-орбитальным взаимодействием) низкосимметричное состояние  $1^2E$ , его энергия  $\epsilon_{1,2E} = -\sqrt{7}t$  при ( $t = \tau$ ). Низшим возбужденным состояниям в том же спиновом мультиплете отвечают энергии  $\epsilon_{1,2B_2} = -(\sqrt{33}-1)t/2$  и  $\epsilon_{1,2B_1} = -(\sqrt{17}-1)t/2$ , причем расстояние  $2\Delta \approx 0,28t$  между основным и первым возбужденным уровнями в 3 раза превышает расстояние до следующего уровня.

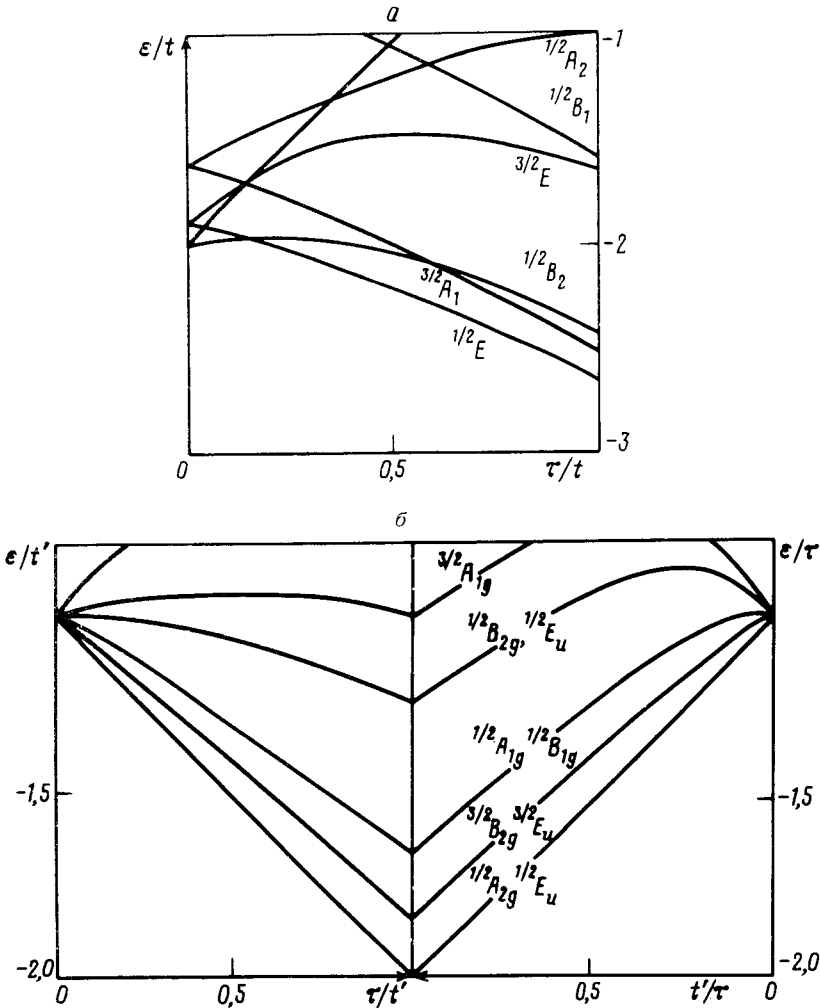


Рис. 2. а - Схема уровней для примеси Sr; б - то же для примеси Li, в левой части  $\tau < t'$ , в правой  $\tau > t'$

Для примеси Li основное состояние сильно вырождено ( $1^2A_{2g}$  и  $1^2E_u$ -термы). Вырождение между термами, отвечающими разным представлениям (рис. 2б) обусловлено тем, что истинная группа симметрии гамильтониана (2) есть группа перестановок  $P_4$ , более широкая, чем пространственная. Учет слабого прямого туннелирования между кислородными узлами снимает дополнительную симметрию и приводит к слабому расщеплению между термами.

**Вибронные эффекты.** Перейдем к учету искажений решетки. Сначала обсудим примесь Sr. Поскольку основное состояние  $1^2E$  вырождено, Sr является ЯТ-ионом с активными модами

$V_1$  и  $V_2$ . Кроме того, благодаря малости  $\Delta$  возможен псевдоэффект Яна–Теллера (ПЯТ) на уровнях  $1^2E$  и  $1^2B_2$ , смешиваемых  $E$ -колебаниями. Наиболее существенной, по-видимому, должна быть мягкая локальная мода  $Q_\alpha$  ( $Q_{1,2}$  – углы поворота кислородного плакета относительно осей  $[110]$  и  $[\bar{1}\bar{1}0]$ , рис. 1а). Она непосредственно связана с кристаллической  $\Sigma_4$ -модой (ромбической). Ромбическая мода, мягкая в окрестности  $X$ -точки, ответственна за структурный переход в  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ <sup>4</sup>. При учете вибронного взаимодействия уровней  $1^2E$  и  $1^2B_2$  только с  $Q_\alpha$  адиабатический потенциал может быть найден стандартным способом<sup>5</sup>:  $e(Q) = \frac{1}{2}KQ^2 - \sqrt{\Delta^2 + V^2Q^2}$ , где  $K$  – эффективная жесткость,  $Q^2 = Q_1^2 + Q_2^2$ ,  $V$  – линейная константа вибронного взаимодействия. При условии:

$$V^2/K\Delta > 1, \quad (3)$$

симметричная конфигурация  $Q = 0$  становится неустойчивой – возникает желоб минимумов в  $(Q_1, Q_2)$  пространстве с радиусом  $Q_{JT} = (V^2/K^2 - \Delta^2/V^2)^{1/2}$ . Разумеется, учет нелинейности и слабого взаимодействия с другими уровнями приведет к гофрировке желоба – возникнут четыре минимума.

Оценим значения параметров, входящих в неравенство (3). Оценка  $t \sim 0.5 \div 1$  эВ отвечает  $\Delta \approx 0,14t \sim 0,1$  эВ. Грубая "ионная" оценка вибронной константы:  $V \sim 1$  эВ. В результате величина  $V^2/K\Delta \sim 10$ , т.е. неравенство (3) выполняется с большим запасом (сильный ПЯТ). Это не удивительно, т.к. сильные ЯТ искажения наблюдаются во многих родственных веществах<sup>5</sup>.

При  $T < 500$  К  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  имеет ромбическую симметрию. Однако при сильном ПЯТ величина  $Q_{JT} \gg Q_0 \approx 0,05$  – угла поворота кислородных октаэдров в ромбической фазе. Тогда ромбичность играет роль только слабого возмущения, стабилизирующего ЯТ искажения. ПЯТ можно интерпретировать, как локальное усиление ромбичности вблизи нейтральной примеси Sr.

Благодаря искажению решетки  $Q_\alpha$  примесь приобретает дипольный момент  $\mathbf{d}$ , а также магнитный фрустрирующий момент  $\vec{\mu}$ <sup>7</sup>:

$$\vec{\mu} = f(VQ/\Delta) \sum_{\alpha=1}^2 \vec{\mu}_\alpha^{(0)} Q_\alpha / Q; \quad (4)$$

$$f(x) = x(1+x^2)^{-1/2}, \quad \vec{\mu}_\alpha^{(0)} = \langle 1^2B_2 | \sum_i \kappa_i (SS_i) \mathbf{r}_i | 1^2E\alpha \rangle,$$

где  $\mathbf{S}$  – полный спин состояния,  $\kappa_i = \pm 1$  на разных медных подрешетках ( $\vec{\mu} \rightarrow -\vec{\mu}$  при замене подрешеток или при переходе Sr из положения 1 в 2, рис. 1а). В тетрагональной фазе  $\mathbf{d} = 0$ ,  $\vec{\mu} = 0$ <sup>2</sup>. В ромбической фазе, даже без ЯТ искажений (т.е. при  $Q = Q_0$ )  $\mu$  составляет уже заметную часть от  $\mu_{max} \equiv |\mu_\alpha^{(0)}| \sim 1$  Å, т.к.  $f \sim 0,5$  при  $V/\Delta \sim 10$ . При сильном ПЯТ  $\mu = \mu_{max}$ .

В случае примеси Li, кроме мод, активных внутри  $1^2E$ -уровня, ЯТ модой является также  $E_u$ -мода (рис. 1б), перемешивающая  $1^2A_{2g}$  и  $1^2E_u$ -состояния. Она слабо связана с ромбической  $\Sigma_4$ -модой. Результирующее ЯТ искажение не стабилизируется в ромбической фазе и имеет меньшую величину, чем в случае Sr, т.к. формируется из более жестких мод. При учете расщепления  $2\Delta$  между  $1^2A_{2g}$  и  $1^2E_u$ -уровнями порог ПЯТ по величине  $\Delta$  лежит, из-за большей жесткости  $K$ , значительно ниже, чем в случае Sr. Мягкая  $Q_\alpha$ -мода симметрии  $E_g$ , рассмотренная выше, вообще не активна, поэтому ромбическое искажение  $Q_0$  не приводит к возникновению  $\mathbf{d}$  и  $\vec{\mu}$  – они связаны только с ЯТ искажениями. Если, вследствие расщепления, эти искажения окажутся подавленными, то будут подавлены и величины  $\mathbf{d}$  и  $\vec{\mu}$ .

Интересно, что в задаче о состоянии нейтрального донора Се в  $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$  в которой электрон движется по плакету из четырех медей, из-за большой щели  $2\Delta = 2t$ , разделяющей основное и первое возбужденное состояния, вибронные эффекты должны быть слабы, причем  $\mathbf{d} = \vec{\mu} = 0$ .

Выше мы не учитывали влияние высоколежащих уровней. Это оправдано, если ЯТ энергия  $V^2/K\Delta \lesssim t$ , в соответствии с приведенными оценками. Если же  $V^2/K\Delta \gg 6t$  – ширины мульт-

типлета с  $S = 1/2$  (т.е. при аномально малом  $t$ ), то возникает поляронная картина с дыркой, автолокализованной на одном кислородном узле, как в модели Аарони и др. <sup>8</sup>.

В заключение отметим, что полученное большое значение  $\mu$  для примеси Sr в  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  позволяет связать резкую концентрационную зависимость температуры Нееля  $T_N$  с механизмом дальнедействующих дипольных фрустраций <sup>7</sup>. Более слабое влияние на  $T_N$  примесей Li в  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  и примесей Ce в  $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$  может свидетельствовать об отсутствии сильного ПЯТ в этих случаях.

Авторы благодарны Л.И.Глазману, В.Л.Покровскому и Г.В.Уймину за обсуждение.

#### Литература

1. *Kastner M.A. et al.* Phys. Rev. B, 1988, 37, 111.
2. *Pokrovsky V.L., Uimin G.V.* Physica C, 1989, 160, 323.
3. *Emery V.J.* Phys. Rev. Lett., 1987, 58, 2794.
4. *Birgeneau R.J., Shirane G.* Physical Properties of High Temperature Superconductors, Ed. D.M.Ginsberg. World Scientific Publishing, 1989.
5. *Берсукер И.Б.* Эффект Яна–Теллера и вибронные взаимодействия в современной химии. М.: Наука, 1987, гл. 2, 5.
6. *Thurston T.R. et al.* Phys. Rev. B, 1989, 39, 4327.
7. *Глазман Л.И., Иоселевич А.С.* Письма в ЖЭТФ, 1989, 49, 503.
8. *Aharony A. et al.* Phys. Rev. Lett., 1988, 60, 1330.

Физический институт им. П.Н.Лебедева  
Академии наук СССР

Институт теоретической физики им. Л.Д.Ландау  
Академии наук СССР

Поступила в редакцию  
3 октября 1989 г.