

СПИНОВЫЕ ЭКСИТОНЫ – НОВЫЙ МЕХАНИЗМ СВЕРХПРОВОДЯЩЕГО СПАРИВАНИЯ В ОКСИДАХ МЕДИ

С.Г.Овчинников¹⁾

*Институт физики им. Л.В.Киренского РАН
660036 Красноярск, Россия*

Поступила в редакцию 19 февраля 1996 г.

После переработки 20 мая 1996 г.

Спектр фермиевских и бозевских квазичастиц в оксидах меди рассмотрен в многозонной $p-d$ -модели с учетом сильных электронных корреляций. Показано, что в системах с дырочным допированием имеется бозевская мода – спиновый экситон, связанная с синглет-триплетным возбуждением основного для CuO_4 кластера двухдырочного терма. Перескок между кластерами приводит к фермион-бозонному взаимодействию со спиновым экситоном в качестве промежуточного бозона. Для систем n -типа подобный механизм отсутствует.

PACS: 74.72.-h

Обычно считается, что электронная структура оксидов меди может быть описана в рамках трехзонной $p-d$ -модели [1, 2], которая при низких энергиях сводится к однозонной модели Хаббарда и к $t-J$ -модели [3]. В настоящей работе делается анализ применимости самой трехзонной модели в рамках более общей многозонной $p-d$ -модели [4]. Показано, что учет d_{z^2} -состояний меди резко уменьшает энергию $\Delta\epsilon$ возбуждения синглет-триплет в двухдырочном секторе для CuO_4 кластеров. При реалистичных значениях параметров $\Delta\epsilon \approx 0.1 \div 0.5$ эВ что и устанавливает ограничение $E \ll \Delta\epsilon$ на область низкоэнергетической редукции к однозонной модели. Бозевские возбуждения электронной системы с энергией $\Delta\epsilon$ объясняют ряд экспериментов по рамановскому рассеянию, частотной зависимости динамической проводимости и мнимой части магнитной восприимчивости [5]. Более того, как показано в настоящей работе, межатомный $p-d$ перескок между кластерами содержит слагаемые вида фермион-бозонного взаимодействия $s^+\varphi$, где промежуточные бозоны φ и есть спиновые экситоны, а константа взаимодействия – перенормированный интеграл $p-d$ перескока. Такое взаимодействие специфично именно для оксидов меди p -типа и дает вклад в сверхпроводящее спаривание наряду с другими механизмами.

Существует ряд экспериментальных и теоретических указаний на важность d_{z^2} -состояний для описания оксидов меди. Во-первых, это данные спектроскопии поляризованного рентгеновского поглощения [6] и энергетических потерь электронов [7]. Во-вторых, это результат последовательного рассмотрения электронной структуры оксидов меди с учетом специфики их химической связи и сильных электронных корреляций, приведший не только к формулировке весьма реалистичной модели Гайдидея–Локтева [4], но и к электронному механизму спаривания – экситонному механизму Гайдидея–Локтева–Вебера (ГЛВ) [5]. Гамильтониан системы дырок CuO_2 в этой модели может быть записан в виде обобщенной модели Хаббарда:

$$H = \sum_{i\lambda\sigma} \epsilon_i^\lambda a_{i\lambda\sigma}^\dagger a_{i\lambda\sigma} + \sum_{i,j} \sum_{\lambda_1\lambda_2\sigma_1\sigma_2\sigma_3\sigma_4} V_{ij}^{\lambda_1\lambda_2} a_{i\lambda_1\sigma_1}^\dagger a_{i\lambda_2\sigma_2}^\dagger a_{i\lambda_3\sigma_3} a_{i\lambda_4\sigma_4}$$

¹⁾ e-mail: sgo@iph.krasnoyarsk.su

$$+ \sum_{\langle i,j \rangle} \sum_{\lambda_1 \lambda_2 \sigma} t_{ij}^{\lambda_1 \lambda_2} a_{i \lambda_1 \sigma}^+ a_{j \lambda_2 \sigma}. \quad (1)$$

Здесь $a_{i \lambda \sigma}$ есть оператор уничтожения дырки в состоянии Ванье на узле i (медь или кислород), орбитали λ и со спином σ . Мы учитывали две орбитали меди ($d_{x^2-y^2}$ и d_{z^2}) и одну p -орбиталь (p_x или p_y) на каждом узле кислорода. Среди кулоновских матричных элементов можно выделить внутриатомные хаббардовские U_d (U_p) для отталкивания на одной орбитали меди (кислорода) с противоположными спинами, межорбитальные V_d (V_p) кулоновские и J_d (J_p) обменные матричные элементы, а также межатомные параметры кулоновского V_{pd} и обменного J_{pd} взаимодействий медь-кислород (которые для простоты считаем одинаковыми для всех орбиталей). Последний член в (1) описывает межатомные перескоки медь-кислород с параметрами $t_{pd}^{x^2-y^2, x} \equiv T_{pd}$ и $t_{pd}^{z^2, x} = T_{pd}/\sqrt{3}$ и кислород-кислород с параметром $t_{pp}^{x, y} = t_{pp}$. Обозначим энергию переноса заряда $\delta = \epsilon_p - \epsilon_{d_{x^2-y^2}}$ и энергию расщепления d -уровня в одноосной компоненте кристаллического поля $\Delta_d = \epsilon_{d_{z^2}} - \epsilon_{d_{x^2-y^2}}$.

Для исследования применимости трехзонной модели и низкоэнергетической редукции к однозонной модели Хаббарда мы рассмотрим, как и в [3] кластер CuO_4 , однако метод исследования будет иной, а именно: точная диагонализация гамильтониана (1) для кластера CuO_4 . Поскольку оператор числа дырок коммутирует с гамильтонианом, диагонализацию удобно проводить отдельно в каждом секторе гильбертова пространства с фиксированным числом дырок $n = 0, 1, 2, \dots$. Вакуумный сектор с $n = 0$ содержит одно состояние $|0\rangle$, соответствующее конфигурации $\text{Cu}d^{10}$ и $\text{O}p^6$. Кластер $\text{Cu}^+\text{O}_4^{2-}$ имеет заряд -7 . В электронейтральной системе $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x^{2+}\text{CuO}_4$ заряд кластера CuO_4 равен $-6+x$, иначе говоря, число дырок на формульную единицу $n_h = 1+x$. Поэтому недопированному соединению отвечает $n_h = 1$, а с допированием дырками появляется вклад двухдырочных конфигураций. В одночастичном секторе все состояния являются гибридованными молекулярными орбиталями, обозначим нижний дублет $E_0(1, \sigma)$ и первый возбужденный $E_1(1, \sigma)$ с волновыми функциями $|1, 0, \sigma\rangle$ и $|1, 1, \sigma\rangle$, соответственно.

В двухчастичном секторе все состояния имеют спин $S = 0$ или $S = 1$. Матрица гамильтониана (1) для $S = 1$ имеет размер 15×15 , а для $S = 0$ добавляются еще 6 состояний с двухкратным заполнением каждой орбитали. Мы вычисляем разность энергий $\Delta\epsilon = E_t - E_s$ синглета $|2, 0\rangle$ и триплета $|2, 1, m\rangle$, $m = \pm 1, 0$ с наименьшими энергиями для различных наборов параметров модели как функцию кристаллического поля Δ_d (рис.1). Имеется в виду синглет Жанга-Райса 1A_1 и триплет ${}^3B_{1g}$, который формируется из одноэлектронных состояний "дырка на меди + дырка на кислороде" при больших значениях Δ_d . С уменьшением Δ_d растет вклад $d_{x^2-y^2}^+ d_{z^2}^+ |0\rangle$ -состояний с двумя дырками на меди в триплет ${}^3B_{1g}$. Кривая 1 соответствует минимальному набору параметров, который может быть назван "трехзонная модель + d_{z^2} -орбиталь". Уже в этом случае видна важная роль второй d -орбитали. Имея в виду возможную роль внутриатомного кулоновского взаимодействия двух дырок на разных d -орбиталях, мы добавили параметр $V_d \neq 0$ (кривая 2). Наконец, кривая 3 соответствует полному гамильтониану (1) со всеми ненулевыми матричными элементами. Набор параметров, для которых рассчитана кривая 3, определен из сопоставления оптических и магнитных данных для La_2CuO_4 [8]. Мы рассмотрели также и другие известные из литературы наборы параметров. Качественно поведение одно и то же, а именно: при $\Delta_d \rightarrow \infty$ величина $\Delta\epsilon$ имеет значения, характерные для трехзонной модели ($\Delta\epsilon > 2\text{эВ}$), с уменьшением Δ_d величина $\Delta\epsilon$ также уменьшается. Реалистичным значением для

оксидов меди является $\Delta_d \sim 1$ эВ, при этом $\Delta\epsilon < 0.5$ эВ. Малое значение $\Delta\epsilon$ для реалистичной модели хорошо согласуется с результатами [9], где энергия синглета и триплета рассчитывалась методом конфигурационного взаимодействия без использования подгоночных параметров и где получено $\Delta\epsilon = 0.1$ эВ для La_2CuO_4 . По мере уменьшения расстояния $\text{Cu}-\text{O}$ вдоль оси c Камимура и Ито [9] получили кроссовер синглета и триплета. Аналогичный кроссовер получился также в работах [10, 11], что неудивительно, ибо при достаточно малых значениях $\Delta\epsilon = 0.1 \div 0.5$ эВ небольшие изменения других параметров модели могут привести к смене знака $\Delta\epsilon$.

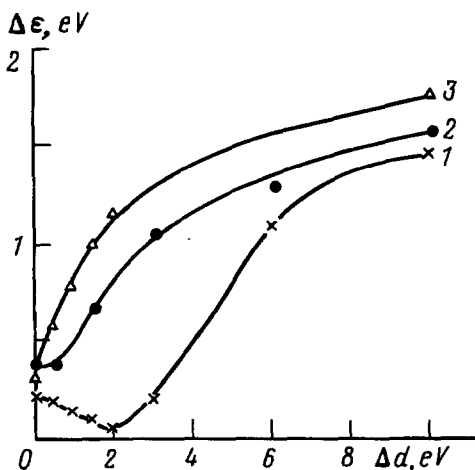


Рис.1. Энергетическое расщепление триплета и синглета для кластера CuO_4 в зависимости от величины кристаллического поля. Параметры модели указаны в электрон-вольтах и равны: 1) $U_d = 12$, $U_p = 8$, $\delta = 3$, $t_{pd} = 1.5$, все другие равны нулю; 2) то же, что для 1 и $V_d = 4.5$; 3) $U_d = 12$, $U_p = 8$, $\delta = 2$, $t_{pd} = 1.5$, $t_{pp} = 0.2$, $V_d = 4.5$, $V_p = 3$, $V_{pd} = 0.6$, $J_p = J_d = 0.5$, $J_{pd} = 0.2$

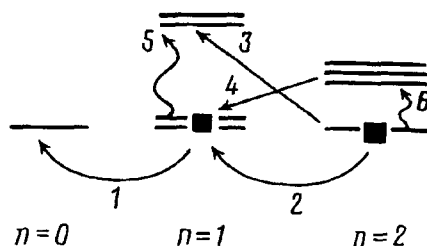


Рис.2. Схема многоэлектронных уровней кластера CuO_4 и квазичастиц фермиевского типа (сплошные линии со стрелками, 1-4) и бозевского типа (волнистые линии 5,6). Квадратами помечены частично заполненные основные термы в однодырочном и двухдырочном секторах

Имеется простая физическая аргументация, почему учет второй d -орбитали резко уменьшает стабильность синглета Занга-Райса. В невырожденной d -орбитали виртуальный перескок медь-кислород дает антиферромагнитный обмен, как и в модели Хаббарда. Когда есть 2 d -орбитали, после второго перескока дырка может оказаться на другой d -орбитали, что не требует обязательного синглета. Более того, из-за правила Хунда предпочтительнее оказывается триплет. То, что орбитальное вырождение предпочтительно для ферромагнетизма - хорошо известно в зонной теории магнетизма. Таким образом, в реалистичной модели имеются две конкурирующие тенденции за синглет и триплет, в то время как в трехзонной модели стабильность синглета заметно переоценивается.

Возможность редукции к однозонной модели Хаббарда связана с выбором локального базиса, характерного для этой модели, а именно: состояние дырки $|1, 0, \sigma\rangle$ со спином вверх и вниз и двойки $|2, 0\rangle$. Это возможно при энергиях $E \ll \Delta\epsilon$, когда триплетом $|2, 1\rangle$ можно пренебречь. Для $\Delta\epsilon < 0.5$ эВ область

низкоэнергетической редукции $E < 0.1 \text{ эВ}$, а в случае кроссовера $\Delta\epsilon < 0$ такой возможности нет вообще.

Спектр фермиевских и бозевских возбуждений как переходов между различными многоэлектронными состояниями системы показан на рис.2. При изменении числа электронов на единицу имеем фермиевскую квазичастицу, без изменения числа электронов – бозевские возбуждения. Нижние термы однодырочного и двухдырочного секторов отмечены квадратами, указывающими на то, что эти термы заполнены при $T = 0$. Числа заполнения находятся из уравнения на химпотенциал и равны:

$$\langle X^{|1,0,\sigma\rangle\langle 1,0,\sigma|} \rangle = (1-x)/2, \quad \langle X^{|2,0\rangle\langle 2,0|} \rangle = x, \quad (2)$$

где $X^{mn} = |m\rangle\langle n|$ – операторы Хаббарда, построенные на многоэлектронных собственных состояниях кластера. Потолок валентной зоны определяется модой $\Omega_0 = E_S - E_0(1, \sigma)$ (линия 2 на рис.2), а дну зоны проводимости соответствует линия 1. Перескок между кластерами приводит к дисперсии $\Omega_0 \rightarrow \Omega_0(k)$. За счет близости триплетного уровня мода $\Omega_1 = E_t - E_0(1, \sigma)$ (линия 3) дает вклад при отклонении от потолка валентной зоны на энергию $E \sim \Delta\epsilon$. По нашему мнению, такие отклонения видны при сравнении данных фотоэлектронной спектроскопии на $\text{Sr}_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2$ [12] с расчетами в рамках $t-J$ и $t-t'-J$ -модели [13]. Наконец, линия 4 на рис.2 соответствует внутрищелевому состоянию (in-gap), появляющемуся при допировании.

Для получения закона дисперсии фермиевских квазичастиц нужно перейти от кластерных расчетов к бесконечной решетке. Метод, сочетающий разбиение CuO_2 решетки на непересекающиеся кластеры CuO_2 с точной диагонализацией гамильтониана (1) внутри каждого кластера, с возможностью перехода к бесконечной решетке, был предложен в работе [14]. После точной диагонализации индивидуального кластера строятся операторы Хаббарда X^{mn} , каждый одноэлектронный оператор рождения p - или d -дырки точно выражается через линейную комбинацию операторов Хаббарда, и в результате исходный гамильтониан (1) может быть точно записан в представлении операторов Хаббарда, содержащих только кластерные термы и межкластерные перескоки:

$$H = H^{(0)} + H^{(1)} = \sum_{i,m} E_m X_i^{m,m} + \sum_{\langle i,j \rangle} \sum_{m_1, n_1} \sum_{m_2, n_2} T_{m_1 n_1}^{m_2 n_2} X_i^{m_1 n_1} X_j^{n_2 m_2}. \quad (3)$$

Здесь узлы решетки i, j относятся только к центрам кластеров (атомам меди).

Обобщение подобного подхода с разбиением решетки на более симметричные кластеры CuO_4 было сделано в работах [15–17].

Учет межкластерных перескоков уже в простейших приближениях типа "Хаббард I" дает закон дисперсии квазичастиц, который был рассчитан нами для парамагнитной фазы La_2CuO_4 в работе [8] и в антиферромагнитной фазе в работе [18]. На рис.3 показана структура зон в окрестности потолка валентной зоны в антиферромагнитной фазе и ее сравнение с результатами $t-J$ -модели [13] и экспериментальными данными [12] по фотоэлектронной спектроскопии с угловым разрешением (ARPES) соединения $\text{Sr}_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2$. Уровень Ферми в недопированном случае лежит в диэлектрической щели. Проблема изменения зонной структуры при переходе от режима сильных корреляций в слабодопированном случае к ферми-жидкостному режиму в области сильного допирования в настоящее время не решена. В качественной точки зрения, изменение зонной структуры при допировании можно представить следующим образом: при слабом допировании $x \ll 1$ образуются глубокие примесные уровни внутри щели, и, как показано на рис.2, триплетный терм участвует в его формировании. С дальнейшим ростом концентрации дырок примесный уровень сливается с потолком валентной зоны, после перехода диэлектрик–металл

уровень Ферми находится внутри разрешенных зон на глубине $\sim 0,1$ эВ от потолка валентной зоны. Спектр электронов уже не будет совпадать с рис.3, ибо он зависит от концентрации, но в его формировании принимают участие те же фермиевские многоэлектронные переходы, которые показаны на рис.2. Поэтому для обсуждения возможных электронных механизмов спаривания необходимо выйти за рамки приближения "Хаббард I" для гамильтониана (3) и рассмотреть бозевские возбуждения в системе.

Волнистые линии на рис.2 показывают экситоны. Линия 5 – это обычный экситон – возбуждение в электронной системе $d_{x^2-y^2} \rightarrow d_{z^2}$, известный из теории кристаллического поля. Возможность спаривания за счет обмена таким экситоном обсуждалась в работах [4, 19] (механизм Гайдидея–Локтева–Вебера [5]). Впервые экситонный механизм спаривания был предложен Литтлом [20] для квазиодномерных органических соединений. Экситон, изображенный линией 6 – это возбуждение двухчастичного синглета в триплет, его рождение описывается оператором Хаббарда $X_i^{|2,1\rangle \langle 2,0|}$. При этом рождается бозон со спином 1, поэтому мы назвали такую квазичастицу спиновым экситоном. Его роль для сверхпроводимости видна из анализа межкластерных перескоков.

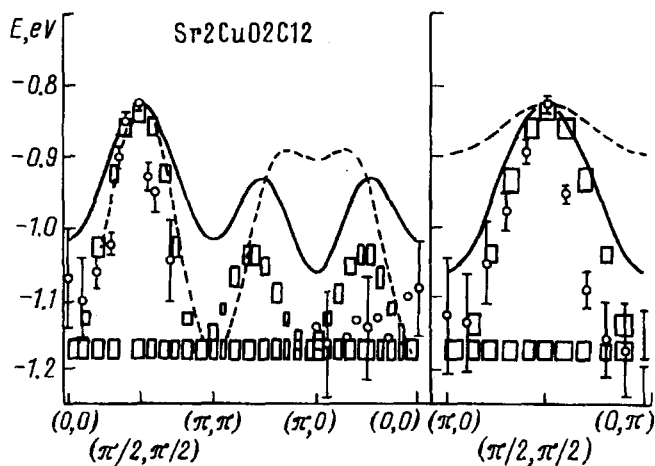


Рис.3. Закон дисперсии электронов вблизи потолка валентной зоны $\text{Sr}_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2$. Экспериментальные данные [12] показаны жирными кружками с указанием ошибки измерений, пунктирная линия – расчет в рамках $t - J$ -модели, сплошная – расчет в $t - t' - J$ -модели [13]. Светлые квадраты показывают результаты нашего расчета

Межкластерные $p - d$ -перескоки содержат слагаемые двух типов: диагональный –

$$H_{pd}^{(1)} \sim t_1 \sum_{\langle i,j \rangle \sigma} X_i^{|2,0\rangle \langle 1,-\sigma|} X_j^{|1,-\sigma\rangle \langle 2,0|}$$

и недиагональный –

$$H_{pd}^{(2)} \sim t_2 \sum_{\langle i,j \rangle \sigma} X_i^{|2,1,0\rangle \langle 1,-\sigma|} X_j^{|1,-\sigma\rangle \langle 2,0|}, \quad (4)$$

где t_1 и t_2 – перенормированные интегралы $p - d$ -перескока. Согласно алгебре операторов Хаббарда,

$$X_i^{|2,1,0\rangle \langle 1,-\sigma|} = X_i^{|2,1,0\rangle \langle 2,0|} \cdot X_i^{|2,0\rangle \langle 1,-\sigma|},$$

что означает, что недиагональный перескок (4) имеет вид фермион-бозонного взаимодействия

$$H_{pd}^{(2)} \sim t_2 \sum_{\langle i,j \rangle \sigma} X_i^{[2,1,0] \langle 2,0 |} X_j^{[2,0] \langle 1,-\sigma |} X_j^{[1,-\sigma] \langle 2,0 |}, \quad (5)$$

где константа взаимодействия t_2 определяется кинетической энергией дырок, а в качестве промежуточного бозона выступает спиновый экситон с энергией $\Delta\epsilon$.

Во втором порядке теории возмущений по перескоку (5) легко увидеть возможность экситонного спаривания с константой связи $g \sim t_2^2/\Delta\epsilon$. Не составляет труда выписать формулы теории БКШ, где параметры фононов заменены на параметры спинового экситона, и получить $T_C \sim 100$ К за счет большой предэкспоненты $\Delta\epsilon$, однако вряд ли это имеет смысл без одновременного учета других возможных электронных механизмов спаривания и эффектов распаривания вследствие частичного подавления матричного элемента взаимодействия за счет антисимметрии координатных волновых функций для $S=1$ и вследствие рассеяния электрона на спиновом экситоне с переворотом спина. Из электронных механизмов необходимо отметить обмен спиновыми флуктуациями, а также кинематический механизм Зайцева, предложенный для модели Хаббарда [21] и модели Эмери [22]. Последний отмечается тем, что возникает в первом порядке по межкластерному перескоку. Построение теории сверхпроводимости с учетом всех этих механизмов выходит за рамки настоящей работы. Мы хотели лишь показать, что спиновой экситон возникает естественным образом как особенность электронной структуры оксидов меди и что процесс перескока между локализованными многоэлектронными термами сопровождается испусканием и поглощением спинового экситона. Отметим, что предлагаемый механизм спаривания специфичен для оксидов меди только p -типа, ибо для систем n -типа решения уравнения на химпотенциал имеют другой вид, все двухдырочные термы пусты и спектральный вес (сила осциллятора) спинового экситона равен нулю.

Автор благодарит Научный совет по проблеме "Высокотемпературная сверхпроводимость" за финансовую поддержку в рамках проекта 93237.

1. V.J.Emery, Phys. Rev. Lett. **58**, 2794 (1987).
2. C.M.Varma, S.Schmitt-Rink, and A.E.Ruckenstein, Solid State Commun. **62**, 681 (1987).
3. F.C.Zhang and T.M.Rice, Phys. Rev. B **37**, 3759 (1988).
4. Yu.B.Gaididei and V.M.Loktev, Phys. Stat. Sol. b **147**, 307 (1988).
5. В.М.Локтев, ФНТ **22**, 3 (1996).
6. A.Bianconi, P.Castrucci, A.Fabrizi et al., Physica C **162-164**, 209 (1990).
7. A.Romberg, N.Nücker, M.Alexander et al., Phys. Rev. B **41**, 2609 (1990).
8. С.Г.Овчинников, ЖЭТФ **102**, 127 (1992).
9. H.Kamimura and M.Eto, J. Phys. Soc. Japan **59**, 3053 (1990).
10. H.Eskes, L.H.Tjeng, and G.A.Sawatzky, Phys. Rev. B **41**, 288 (1990).
11. S.G.Ovchinnikov, Mod. Phys. Lett. B **5**, 531 (1991).
12. B.O.Wells, Z.-X.Shen, A.Matsuura et al., Phys. Rev. Lett. **74**, 964 (1995).
13. A.Nazarenko et al., J. Supercond. **8**, 671 (1995).
14. S.G.Ovchinnikov and I.S.Sandalov, Physica C **161**, 607 (1989).
15. S.V.Lovtsov and V.Yu.Yushankhai, Physica C **179**, 159 (1991).
16. R.Hayn, V.Yushankhai, and S.Lovtsov, Phys. Rev. B **47**, 5253 (1993).
17. V.I.Belinicher and A.L.Chernyshev, Phys. Rev. B **49**, 9746 (1994).
18. С.Г.Овчинников, ЖЭТФ **107**, 796 (1995).
19. W.Weber, Z.Phys. B **70**, 323 (1988).
20. W.A.Little, Phys. Rev. A **134**, 1416 (1964).
21. Р.О.Зайцев, В.А.Иванов, ФТТ **29**, 2554 (1987).
22. Р.О.Зайцев, Ю.В.Михайлова, СФХТ **3**, 793 (1990).