

Эффективный гамильтониан синглет-триплетной модели для оксидов меди

© М.М. Коршунов*, С.Г. Овчинников

Институт физики им. Л.В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук, 660036 Красноярск, Россия

* Красноярский государственный университет, 660062 Красноярск, Россия

E-mail: sgo@post.krascience.rssi.ru

* E-mail: kite ent co@xoommail.com

(Поступила в Редакцию 20 июня 2000 г.)

Построен эффективный гамильтониан для реалистичной многозонной $p-d$ -модели. В случае электронного легирования гамильтониан имеет вид стандартной $t-J$ -модели. При дырочном легировании имеет место синглет-триплетная $t-J$ -модель.

Авторы благодарят за поддержку данной работы ФЦП "Интеграция" в рамках проекта А0019 и госпрограмму "Актуальные направления физики конденсированных сред", раздел "Высокотемпературная сверхпроводимость" (грант № 99019).

В последние годы все больше внимания уделяется исследованию электронной структуры и свойств систем с сильными электронными корреляциями (СЭК), так как понимание процессов, протекающих с этих системах, является ключевым в объяснении феномена высокотемпературной сверхпроводимости (ВТСП). Широко распространилась точка зрения, что наиболее интересным в этом аспекте является рассмотрение CuO_2 -слоя, так как, по всей видимости, именно наличием этого слоя и трансформациями электронной структуры в нем при легировании обусловлены столь высокие значения критических температур T_c для веществ, содержащих этот слой. Одной из возникающих при этом проблем является формулировка адекватной модели, позволяющей достаточно полно описать основные свойства ВТСП.

Цель данной работы — получение эффективного гамильтониана для многозонной $p-d$ -модели [1] в случае наличия в системе помимо одночастичных состояний двухчастичных синглета и триплета. Показано, что такая синглет-триплетная модель асимметрична относительно электронного и дырочного легирования.

Одной из наиболее простых и в то же время охватывающих основные низкоэнергетические свойства систем с СЭК является однозонная модель Хаббарда [2]. Однако в этой модели никак не учитывается химический состав оксидов меди. Этот недостаток был частично устранен в трехзонной $p-d$ -модели, сформулированной как обобщение модели Хаббарда для CuO_2 -слоя [3]. В рамках этой модели описано большое количество спектральных методов с высокими энергиями возбуждения, таких как рентгеновская и рентгеноэлектронная спектроскопия.

При этом все же в тени остались некоторые существенные факты. Один из них — асимметрия поведения по отношению к электронно- и дырочно-легированным системам. Дело в том, что в системах с дырочным легированием образуется спиновый экситон, связанный с синглет-триплетным возбуждением двухдырочного тер-

ма. Для электронно-легированных систем это возбуждение отсутствует [4]. Другой факт, не отраженный в трехзонной модели, — ненулевая заселенность d_{z^2} -орбиталей, выявленная в экспериментах по поляризационной зависимости CuL_3 -спектров рентгеновского поглощения [5]. Там же была обнаружена связь между T_c и заселенностью d_{z^2} -орбиталей. Исходя из этого, можно утверждать, что более реалистичная модель CuO_2 -слоя должна включать в себя $d_{x^2-y^2}$ - и d_{z^2} -орбитали на меди, а также p_x - и p_y -орбитали на каждом ионе кислорода. При рассмотрении систем с участием апикального кислорода необходимо учесть p_z -орбиталь на кислороде. Подобная модель была предложена в [1] со следующим гамильтонианом:

$$H_{p-d} = \sum_r H_d(r) + \sum_i H_p(i) + \sum_{\langle r,i \rangle} H_{pd}(r, i) + \sum_{\langle i,j \rangle} H_{pp}(i, j), \quad (1)$$

где

$$H_d(r) = \sum_{\lambda, \sigma} \left[\varepsilon_{\lambda}^d d_{\lambda r \sigma}^+ d_{\lambda r \sigma} + \frac{U_{\lambda}^d}{2} n_{\lambda r}^{\sigma} n_{\lambda r}^{\bar{\sigma}} - \sum_{\lambda', \sigma'} \left(J_{\lambda \lambda'}^{dd} d_{\lambda r \sigma}^+ d_{\lambda' r \sigma'} + d_{\lambda' r \sigma'}^+ d_{\lambda r \sigma} - \sum_{r'} V_{\lambda \lambda'}^{dd} n_{\lambda r}^{\sigma} n_{\lambda' r'}^{\sigma'} \right) \right],$$

$$H_p(i) = \sum_{\alpha, \sigma} \left[\varepsilon_{\alpha}^p p_{\alpha i \sigma}^+ p_{\alpha i \sigma} + \frac{U_{\alpha}^p}{2} n_{\alpha i}^{\sigma} n_{\alpha i}^{\bar{\sigma}} - \sum_{\alpha', \sigma'} \left(J_{\alpha \alpha'}^{pp} p_{\alpha i \sigma}^+ p_{\alpha' i \sigma'} + p_{\alpha' i \sigma'}^+ p_{\alpha i \sigma} - \sum_{i'} V_{\alpha \alpha'}^{pp} n_{\alpha i}^{\sigma} n_{\alpha' i'}^{\sigma'} \right) \right],$$

$$H_{pd}(r, i) = \sum_{\alpha, \lambda, \sigma, \sigma'} \left((t_{\lambda \alpha}^{pd} p_{\alpha i \sigma}^+ d_{\lambda r \sigma} + \text{H.c.}) + V_{\alpha \lambda}^{pd} n_{\alpha i}^{\sigma} n_{\lambda r}^{\bar{\sigma}} \right),$$

$$H_{pp}(i, j) = \sum_{\alpha, \beta, \sigma} \left(t_{\alpha \beta}^{pp} p_{\alpha i \sigma}^+ p_{\beta j \sigma} + \text{H.c.} \right).$$

Здесь r и i — узлы меди и кислорода, $\lambda = \{d_{x^2-y^2}, d_{z^2}\}$ и $\alpha = \{p_x, p_y, p_z\}$ — орбитальные индексы в данном узле меди и кислорода соответственно, ε^d и ε^p — энергии $d_{x^2-y^2}$ - и d_{z^2} -дырок на меди и p_x -, p_y -, p_z -состояний на кислороде, отсчитываемые от уровня химического потенциала μ ; U^d , U^p — внутриатомные кулоновские взаимодействия, t^{pd} — интеграл перескока между ближайшими соседями медь–кислород, t^{pp} — интеграл перескока кислород–кислород, V^{dd} , V^{pp} , V^{pd} — межатомные кулоновские взаимодействия, J^{dd} , J^{pp} — интегралы обменного взаимодействия.

Как видно, в гамильтониане (1) учитываются все основные виды взаимодействий, имеющих место при рассмотрении оксидов меди. Простейший расчет для этой модели был сделан методом точной диагонализации для кластеров CuO_4 [4] и CuO_6 [6]. При этом было показано, что разница энергий двухчастичных синглета $^1A_{1g}$ и триплета $^3B_{1g}$ тесно связана с учетом d_{z^2} -орбиталей. При пренебрежении этой орбиталью получается, что триплет с энергией ε_{2t} лежит выше синглета с энергией ε_{2s} на величину порядка 2 eV. Это позволяет не учитывать его при низкоэнергетическом описании, что приводит к трехзонной модели. Однако при приближении энергии d_{z^2} -орбиталей к энергии $d_{x^2-y^2}$ -орбиталей синглет-триплетное расщепление уменьшается, и при определенных параметрах наступает кроссовер синглета и триплета. Аналогичный результат получается также при рассмотрении кластера CuO_6 методом самосогласованного поля [7], а также по теории возмущений [8]. Это дает повод глубже исследовать процессы, связанные с наличием в системе не только двухчастичного синглета, но также и триплета.

Для оксидов меди, и в частности для CuO_2 -слоя, элементарной ячейкой наиболее общего вида является кластер CuO_6 . Такая ячейка была рассмотрена в работе [9], где на основе (1) при помощи кластерной теории возмущений, впервые сформулированной в [10], был получен следующий гамильтониан:

$$\begin{aligned} H = & \sum_f \left(\varepsilon_1 \sum_{\sigma} X_f^{\sigma\sigma} + \varepsilon_{2s} X_f^{SS} + \varepsilon_{2t} \sum_M X_f^{tM tM} \right) \\ & + \sum_{\langle f,g \rangle, \sigma} \left[t_{fg}^{00} X_f^{\sigma 0} X_g^{0\sigma} + 2\sigma t_{fg}^{0b} (X_f^{\sigma 0} X_g^{\bar{\sigma} S} + X_f^{S\bar{\sigma}} X_g^{0\sigma}) + t_{fg}^{bb} X_f^{S\bar{\sigma}} X_g^{\bar{\sigma} S} \right] \\ & + \sum_{\langle f,g \rangle, \sigma} t_{fg}^{aa} (\sigma \sqrt{2} X_f^{t0 \bar{\sigma}} - X_f^{t2\sigma \sigma}) (\sigma \sqrt{2} X_g^{\bar{\sigma} t0} - X_g^{\sigma t2\sigma}) \\ & + \sum_{\langle f,g \rangle, \sigma} t_{fg}^{ab} \left[(\sigma \sqrt{2} X_f^{t0 \bar{\sigma}} - X_f^{t2\sigma \sigma}) (-\nu X_g^{0\sigma} + 2\sigma \gamma_b X_g^{\bar{\sigma} S}) + \text{H.c.} \right]. \end{aligned} \quad (2)$$

Здесь энергии ε_1 , ε_{2s} и ε_{2t} отсчитываются от уровня химического потенциала μ , а индексы 0, a и b у интеграла перескока t_{fg} соответствуют появлению квазичастицы в нижней (0), в верхней синглетной (b) и в верхней триплетной (a) хаббардовских зонах.

В этом случае локальным базисом являются функции, соответствующие нуль-дырочным и однодырочным термам: $n_h = 0: |0\rangle$, $n_h = 1: |\sigma\rangle \equiv \{|\uparrow\rangle, |\downarrow\rangle$, а также двухдырочным термам с синглетным состоянием (S) $|2\rangle \equiv |\downarrow, \uparrow\rangle$ и триплетным состоянием (t) $|tM\rangle \equiv \{|t0\rangle, |t2\sigma\rangle, |t2\bar{\sigma}\rangle$.

При таком выборе базиса условие его полноты записывается как

$$X_i^{00} + \sum_{\sigma} X_i^{\sigma\sigma} + X_i^{SS} + \sum_M X_i^{tM tM} = 1. \quad (3)$$

Используя гамильтониан (2) как исходный, мы можем получить эффективный гамильтониан синглет-триплетной модели, исключив из него межзонные (между нижней и верхней хаббардовскими зонами) перескоки. Для этого воспользуемся методом, предложенным в [11].

Сначала определим проекционные операторы P_1 и P_2

$$P_1 = \left(X_i^{00} + \sum_{\sigma} X_i^{\sigma\sigma} \right) \left(X_j^{00} + \sum_{\sigma} X_j^{\sigma\sigma} \right). \quad (4)$$

При этом оператор P_2 можно найти из условия полноты базиса проекционных операторов

$$P_2 = 1 - P_1. \quad (5)$$

Естественно, для P_1 и P_2 выполняется условие умножения проекционных операторов

$$P_n P_m = \delta_{nm} P_n. \quad (6)$$

Теперь умножим гамильтониан (2) слева и справа на операторы P_n . В результате получим следующие четыре соотношения:

$$P_1 H P_1 = \varepsilon_1 \sum_{i,\sigma} X_i^{\sigma\sigma} + \sum_{\langle i,j \rangle, \sigma} t_{ij}^{00} X_i^{\sigma 0} X_j^{0\sigma}, \quad (7)$$

$$\begin{aligned} P_1 H P_2 = & \sum_{\langle i,j \rangle, \sigma} \left[2\sigma t_{ij}^{0b} X_i^{\bar{\sigma} S} X_j^{\sigma 0} \right. \\ & \left. - \nu t_{ij}^{ab} (\sigma \sqrt{2} X_i^{\bar{\sigma} t0} - X_i^{\sigma t2\sigma}) X_j^{\sigma 0} \right], \end{aligned} \quad (8)$$

$$P_2 H P_1 = (P_1 H P_2)^+, \quad (9)$$

$$\begin{aligned} P_2 H P_2 = & \sum_i \left(\varepsilon_{2s} X_i^{SS} + \varepsilon_{2t} \sum_M X_i^{tM tM} \right) + \sum_{\langle i,j \rangle, \sigma} t_{ij}^{bb} X_i^{S\bar{\sigma}} X_j^{\bar{\sigma} S} \\ & + \sum_{\langle i,j \rangle, \sigma} t_{fg}^{aa} (\sigma \sqrt{2} X_i^{t0 \bar{\sigma}} - X_i^{t2\sigma \sigma}) (\sigma \sqrt{2} X_j^{\bar{\sigma} t0} - X_j^{\sigma t2\sigma}) \\ & + \sum_{\langle i,j \rangle, \sigma} t_{ij}^{ab} 2\sigma \gamma_b \left[X_i^{S\bar{\sigma}} (\sigma \sqrt{2} X_j^{\bar{\sigma} t0} - X_j^{\sigma t2\sigma}) + \text{H.c.} \right]. \end{aligned} \quad (10)$$

Как видно из приведенных выше соотношений, $P_1 H P_1$ и $P_2 H P_2$ описывают процессы соответственно в нижней и верхней хаббардовских зонах. При этом межзонные перескоки описываются членами $P_1 H P_2$ и $P_2 H P_1$.

Далее для исключения межзонных перескоков применим метод операторной теории возмущений. Представим гамильтониан в виде

$$H_\eta = H' + \eta H'', \quad (11)$$

где $H' = P_1 H P_1 + P_2 H P_2$, $H'' = P_1 H P_2 + P_2 H P_1$, η — формальный параметр (в конце мы положим его равным единице). Суть этого метода состоит в том, что, применяя каноническое преобразование

$$\tilde{H} = \exp(-i\eta F) H \exp(i\eta F), \quad (12)$$

мы можем выбрать оператор F таким, чтобы линейные по η члены гамильтониана \tilde{H} , т. е. именно те члены, которые ответственны за межзонные перескоки, обратились в нуль.

Как легко показать, это требование приводит к следующему уравнению для оператора F :

$$H'' + i[H', F] = 0. \quad (13)$$

При этом \tilde{H} определяется как

$$\tilde{H} = \tilde{H}(\eta = 1) = H' + \frac{1}{2}i[H'', F]. \quad (14)$$

Опуская решение (13) и (14), приведенное в [11], в результате получаем

$$\tilde{H} = P_1 H P_1 + P_2 H P_2 - \frac{1}{E_{ct}} [P_1 H P_2, P_2 H P_1], \quad (15)$$

где $E_{ct} = \langle P_2 H P_2 \rangle - \langle P_1 H P_1 \rangle$ — энергия переноса заряда [charge-transfer] между нижней и верхней хаббардовскими зонами.

Из-за того, что между нижней и верхней хаббардовскими зонами имеется существенная энергетическая щель (2–4 eV), при изучении низкоэнергетических процессов можно рассматривать отдельно процессы в каждой из этих зон.

Для систем с электронным легированием (системы n -типа) уровень Ферми ε_F лежит в нижней хаббардовской зоне. В этом случае можно пренебречь влиянием верхней зоны, что приводит к обычной t - J -модели (см., например, [11,12]). Соответствующий гамильтониан имеет вид

$$H_{t-J} = \sum_{i,\sigma} \varepsilon_1 X_i^{\sigma\sigma} + \sum_{\langle i,j \rangle, \sigma} t_{ij}^{00} X_i^{\sigma 0} X_j^{0\sigma} + \sum_{\langle i,j \rangle, \sigma} J_{ij} \left(\mathbf{S}_i \mathbf{S}_j - \frac{1}{4} n_i n_j \right). \quad (16)$$

Здесь J_{ij} — обменный интеграл,

$$J_{ij} = 4 \frac{(t_{ij}^{0b})^2}{E_{ct}}. \quad (17)$$

Также учтено, что

$$\mathbf{S}_i \mathbf{S}_j - \frac{1}{4} n_i n_j = \frac{1}{2} \sum_{\sigma} (X_i^{\sigma\bar{\sigma}} X_j^{\bar{\sigma}\sigma} - X_i^{\sigma\sigma} X_j^{\bar{\sigma}\bar{\sigma}}).$$

Для систем с дырочным легированием (системы p -типа) ε_F лежит в верхней зоне. При этом получается модель, включающая в себя перескоки, связанные с двухчастичным синглетом и триплетом. Далее такую модель будем называть синглет-триплетной моделью.

Используя коммутационные соотношения для операторов Хаббарда и пренебрегая трехцентровыми слагаемыми, находим, что гамильтониан синглет-триплетной модели имеет вид

$$\tilde{H} = H_0 + H_t + H_J, \quad (18)$$

где H_t — кинетическая часть гамильтониана, H_J — член, содержащий в себе все процессы, связанные с обменным взаимодействием.

В явном виде эти члены записываются следующим образом:

$$H_0 = \sum_i \left(\varepsilon_1 \sum_{\sigma} X_i^{\sigma\sigma} + \varepsilon_{2S} X_i^{SS} + \varepsilon_{2I} \sum_M X_i^{tM tM} \right),$$

$$H_t = \sum_{\langle i,j \rangle, \sigma} t_{ij}^{bb} X_i^{S\bar{\sigma}} X_j^{\bar{\sigma}S} + \sum_{\langle i,j \rangle, \sigma} t_{fg}^{aa} (\sigma \sqrt{2} X_i^{t0\bar{\sigma}} - X_i^{t2\sigma\sigma}) (\sigma \sqrt{2} X_j^{\bar{\sigma}t0} - X_j^{\sigma t2\sigma}) + \sum_{\langle i,j \rangle, \sigma} t_{ij}^{ab} 2\sigma \gamma_b \left[X_i^{S\bar{\sigma}} (\sigma \sqrt{2} X_j^{\bar{\sigma}t0} - X_j^{\sigma t2\sigma}) + \text{H.c.} \right],$$

$$H_J = \frac{1}{2} \sum_{\langle i,j \rangle, \sigma} (J_{ij} + \delta J_{ij}) \left(\mathbf{S}_i \mathbf{S}_j - \frac{1}{4} n_i n_j \right) - \frac{1}{2} \sum_{\langle i,j \rangle, \sigma} \delta J_{ij} X_i^{\sigma\sigma} X_j^{\sigma\sigma}.$$

Здесь δJ_{ij} — поправка к обменному интегралу J_{ij} (17), обусловленная вкладом триплета

$$\delta J_{ij} = 2\nu^2 \frac{(t_{ij}^{ab})^2}{E_{ct}}. \quad (19)$$

В заключение можно отметить, что полученный эффективный гамильтониан синглет-триплетной модели (18) является обобщением t - J -модели на случай наличия в системе двухчастичного триплета. Однако учет этого триплета приводит к весьма существенным изменениям вида гамильтониана, как-то: перенормировка обменного интеграла (17), а также появление члена вида ”плотность–плотность”: $X_i^{\sigma\sigma} X_j^{\sigma\sigma}$.

Еще более важным свойством синглет-триплетной модели является асимметрия относительно систем n - и p -типа. Этот факт известен экспериментально. В частности, то, что дырки подавляют антиферромагнетизм

сильнее, чем электроны, наблюдалось для $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ в отличие от $\text{Nd}_{2-x}\text{Ge}_x\text{CuO}_4$ [13]. Асимметричны также области существования сверхпроводящих фаз для дырочных и электронных сверхпроводников. Ограничиваясь только электронными механизмами сверхпроводимости, также видим, что для сверхпроводника n -типа имеет место спин-флуктуационный механизм, известный для $t-J$ -модели (см. обзор [14]), в то время как для сверхпроводников p -типа со сложной структурой зон на потолке валентной зоны, описываемой гамильтонианом H , кроме спин-флуктуационного механизма образования пар может проявляться спаривание за счет синглет-триплетных переходов. Подобный механизм спаривания был предложен для многозонных металлов еще в работе [15].

Список литературы

- [1] Yu.B. Gaididei, V.M. Loktev. Phys. Stat. Sol. (b) **147**, 307 (1988).
- [2] J.C. Hubbard. Proc. Roy. Soc. **A276**, 238 (1963).
- [3] V.J. Emery. Phys. Rev. Lett. **58**, 28, 2794 (1987).
- [4] С.Г. Овчинников. Письма в ЖЭТФ **64**, 1, 23 (1996).
- [5] A. Bianconi, M. De Santis, A. Di Cicco, A.M. Flank, A. Fontaine, P. Lagarde, H. Katayama-Yoshida, A. Kotani, A. Marcelli. Phys. Rev. **B38**, 10, 7196 (1988).
- [6] В.А. Гавричков, С.Г. Овчинников. ФТТ **40**, 2, 184 (1998).
- [7] H. Kamimura, M. Eto. J. Phys. Soc. Jpn. **59**, 3053 (1990).
- [8] H. Eskes, L.H. Tjeng, G.A. Sawatzky. Phys. Rev. **B41**, 1, 288 (1990).
- [9] В.А. Гавричков, С.Г. Овчинников, А.А. Борисов, Е.Г. Горячев. ЖЭТФ (2000), в печати.
- [10] S.G. Ovchinnikov, I.S. Sandalov. Physica **C161**, 607 (1989).
- [11] K.A. Chao, J. Spalek, A.M. Oles. J. Phys. C: Sol. Stat. Phys. **10**, 271 (1977).
- [12] Л.Н. Булаевский, Э.Л. Нагаев, Д.И. Холмский. ЖЭТФ **54**, 5, 1562 (1968).
- [13] B. Keimer, N. Belk, R.J. Birgeneau, A.Cassanho, C.Y. Chen, M. Greven, M.A. Kastner, A. Aharony, Y. Endoh, R.W. Etwinn, G. Shirane. Phys. Rev. **B46**, 21, 14034 (1992).
- [14] Ю.А. Изюмов. УФН **169**, 3, 225 (1999).
- [15] Б.Т. Гейликман, В.З. Кресин. УФН **99**, 1, 51 (1969).