

# Влияние давления на электронную структуру купратов в режиме сильных электронных корреляций

© В.А. Гавричков, С.Г. Овчинников, Г.В. Ульм

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

E-mail: gav@iph.krasn.ru

(Поступила в Редакцию 22 августа 2006 г.)

Исследуются эффекты давления в электронной структуре  $\text{CuO}_2$  слоя для купратов  $n$ - и  $p$ -типов. Для расчета был использован обобщенный метод сильной связи, учитывающий влияние сильных электронных корреляций на электронную структуру купратов. Результаты исследования свидетельствуют о наличии нетривиальной зависимости от давления самой природы квазичастичных состояний на потолке валентной зоны в купратах  $p$ -типа. С ростом давления дырочные состояния в этих материалах уже не являются синглетными состояниями Жайга–Райса, а приобретают комбинированный синглетно-триплетный характер.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 06-02-16100), а также в рамках программы Президиума РАН „Квантовая макрофизика“ и комплексного интеграционного проекта СО РАН № 3.4.

PACS: 74.62.Fj, 74.72.-h

## 1. Введение

Известно, что давление оказывает сильное влияние на свойства высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП), в особенности на  $T_c$  [1,2]. Этот эффект давления значительно превосходит аналогичный для обычных металлических сверхпроводников. Суть самого эффекта состоит в том, что температура перехода в сверхпроводящее состояние  $T_c$  сильно зависит от степени допирования. Примечательно, что если приложить давление к слабодопированному образцу, который имеет без давления  $T_c = T_{ci}$ , меньшее, чем  $T_{cm}$  (максимально достижимая температура при оптимальном допировании), то температура сверхпроводящего перехода может превзойти  $T_{cm}$ . Например, сверхпроводник Tl-2223 имеет  $T_{cm} = 125$  К при атмосферном давлении. Внешнее давление не оказывает значительного влияния на этот параметр. В то же время давление, приложенное к слабодопированному образцу с  $T_c = T_{ci} = 116$  К, повышает этот параметр до  $T_c = T_{cp} = 132$  К, что превосходит  $T_{cm}$ . Сам эффект не является универсальным для купратов. Например, зависимость  $T_c$  от давления для соединения  $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_{4-x}$ , которое тоже содержит слой  $\text{CuO}_2$ , очень слабая.

Приложение давления вызывает изменения электронной структуры ВТСП-материалов. Косвенным свидетельством в пользу нетривиальных последствий приложения давления к купратам служат также результаты фотоэмиссионных исследований  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$  ( $0.92 < x < 0.55$ ) диэлектрика [3], где эффекты „химического“ давления при замещении Ga на Y проявляются в неожиданно сильном изменении формы дисперсионной зависимости на самом потолке валентной зоны. Целью данной работы является теоретическое исследование эффектов давления в электронной структуре  $\text{CuO}_2$  слоя материалов  $n$ - и  $p$ -типа. Рассматриваются соединения  $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$  (NCO) и  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  (LCO). Для учета эффектов

сильных электронных корреляций (СЭК) в электронной структуре этих соединений расчет делается в рамках обобщенного метода сильной связи (ГТВ-метода) [4,5].

## 2. Электронная структура

Сама схема расчета электронной структуры для NCO и LCO подробно изложена в [4,5], поэтому здесь коснемся лишь ее ключевых моментов. На рис. 1 представлены элементарные ячейки NCO и LCO. Будем рассматривать давление вдоль оси  $c$  кристалла, т.е. точечная группа кислородного октаэдра  $D_{4h}$  остается неизменной. Гидростатическое давление и равномерное давление в плоскости, перпендикулярной оси  $c$ , в наших расчетах ни к каким интересным эффектам не приводят. Учет давления производится путем введения соответствующего

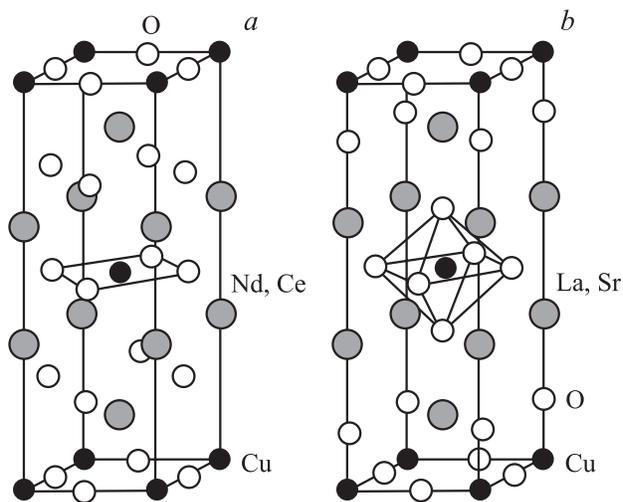


Рис. 1.  $a$  — элементарная ячейка  $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$ ,  $b$  — элементарная ячейка  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ .

параметра во внутрикластерные интегралы перескока

$$t_{pd}(P) = t_{pd}(0) - \alpha_1 P, \quad t_{pp}(P) = t_{pp}(0) - \alpha_2 P,$$

$$t_{pd}^{ap}(P) = t_{pd}^{ap}(0) + \alpha_3 P, \quad t_{pp}^{ap}(P) = t_{pp}^{ap}(0) + \alpha_4 P,$$

где  $t_{pd}$  — интеграл перескока между центральным атомом меди кислородного октаэдра и плоскостным атомом кислорода;  $t_{pp}$  — между плоскостными кислородами;  $t_{pd}^{ap}$  и  $t_{pp}^{ap}$  — соответствующие величины, относящиеся к апическому кислороду. Параметры, как то однодырочные энергии  $\epsilon_{dx}$ ,  $\epsilon_{dz}$ ,  $\epsilon_p$ , интегралы перескоков  $t_{pd}$ ,  $t_{pp}$ ,  $t_{pd}^{ap}$ ,  $t_{pp}^{ap}$  и параметры кулоновского взаимодействия, рассчитаны *ab initio* методом LDA [6]. Из общих соображений понятно, что все  $\alpha$  одного порядка, поэтому для упрощения расчетов примем  $\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_3 = \alpha_4 = \alpha = 0.0005$  eV/Гра (величина  $\alpha$  взята из [7], где она была рассчитана методом LDA для  $\text{FeBO}_3$ ).

### 3. Краткое описание обобщенного метода сильной связи

В GTB-методе гамильтониан  $\text{CuO}_2$  слоя может быть записан в виде [8]

$$H = \sum_{i\lambda\sigma} \epsilon_i^\lambda \alpha_{i\lambda\sigma}^+ \alpha_{i\lambda\sigma} + \sum_{i,j} \sum_{\lambda_1\lambda_2\sigma_1\sigma_2\sigma_3\sigma_4} V_{ij}^{\lambda_1\lambda_2} \alpha_{i\lambda_1\sigma_1}^+ \alpha_{i\lambda_1\sigma_3} \alpha_{i\lambda_2\sigma_2}^+ \alpha_{j\lambda_2\sigma_4} + \sum_{\langle i,j \rangle} \sum_{\lambda_1\lambda_2\sigma} t_{ij}^{\lambda_1\lambda_2} a_{i\lambda_1\sigma}^+ a_{j\lambda_2\sigma}. \quad (1)$$

Здесь  $a_{i\lambda\sigma}$  есть оператор уничтожения дырки на узле  $i$  (медь или кислород), орбитали  $\lambda$  и со спином  $\sigma$ . Мы учитывали две орбитали меди ( $d_{x^2-y^2}$  и  $d_{z^2}$ ) и две  $p_{x(y)}$ ,  $p_z$ -орбитали на каждом узле кислорода, образующие  $\sigma$ -связи с указанными орбиталями меди. 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 отталкивания  $V_{pd}$ , которые для простоты считаем одинаковыми для всех орбиталей. Последнее слагаемое в (1) описывает межатомные перескоки медь–кислород с параметрами  $t_{pd}^{x^2-y^2,x(y)} \equiv t_{pd}$  и  $t_{pd}^{z^2,x} = t_{pd}/\sqrt{3}$  и кислород–кислород с параметром  $t_{pp}^{x,y} \equiv t_{pp}$ . Из шести ионов кислорода два апических расположены по оси  $c$  в  $T$ -структуре состава LCO. Эффекты последних контролируются в расчете двумя параметрами:  $t'_{pd}$ - и  $t'_{pp}$ -интегралами перескока с меди и плоскостного кислорода на апический кислород соответственно.

В GTB зонная структура квазичастиц с учетом эффектов СЭК рассчитывается в два этапа. На первом решетка

$\text{CuO}_2$  разбивается на множество элементарных ячеек, гамильтониан внутри ячейки точно диагонализуются. Вместе с выбором  $\text{CuO}_6$ -кластера в качестве элементарной ячейки решалась дополнительная задача о построении  $b_{1g}$ - и  $a_{1g}$ -симметричных функций Ванье на исходных кислородных орбиталях [4]. Полученные в результате диагонализации гамильтониана ячейки  $H_0$  многоэлектронные молекулярные орбитали  $|n, p\rangle$  (где  $n = 0, 1, 2, \dots$  — число дырок в ячейке,  $p$  обозначает совокупность остальных орбитальных и спиновых индексов), использовались для построения операторов Хаббарда данной ячейки  $X^m = |n+1, p\rangle\langle n, q|$  и одноэлектронных операторов  $a_{f\lambda\sigma} = \sum_m \gamma_{\lambda\sigma}(m) X_{f\sigma}^m$ . Здесь зонный индекс квазичастиц  $m$  нумерует одноэлектронные возбуждения их начального состояния  $|n, q\rangle$  в конечном  $|n+1, p\rangle$ .

В GTB-методе дисперсионные соотношения и спектральная плотность могут быть записаны в виде [8]

$$\left\| (E - \Omega_m^G) \delta_{mn} / F_\sigma^G(m) - 2 \sum_{\lambda\lambda'} \gamma_{\lambda\sigma}^*(m) T_{\lambda\lambda'}^{PG}(\mathbf{k}) \gamma_{\lambda'\sigma}(n) \right\| = 0, \quad (2)$$

$$A_\sigma(\mathbf{k}, E) = \left( -\frac{1}{\pi} \right) \sum_\lambda \text{Im}(G_{\mathbf{k}\sigma}^{\lambda\lambda})$$

$$= \left( -\frac{1}{\pi} \right) \sum_{\lambda mn} \gamma_{\lambda\sigma}(m) \gamma_{\lambda'\sigma}^+(n) \text{Im}(D_{\mathbf{k}\sigma}^{mn}(AA) + D_{\mathbf{k}\sigma}^{mn}(BB)), \quad (3)$$

где

$$G_{\mathbf{k}\sigma}^{\lambda\lambda'} = \langle\langle a_{\mathbf{k}\lambda\sigma} | a_{\mathbf{k}\lambda'\sigma}^+ \rangle\rangle_E = \sum_{mn} \gamma_{\lambda\sigma}(m) \gamma_{\lambda'\sigma}^+(n) D_{\mathbf{k}\sigma}^{mn}, \quad (4)$$

$$\hat{D}_{\mathbf{k}\sigma} = \begin{pmatrix} \hat{D}_{\mathbf{k}\sigma}(AA) & \hat{D}_{\mathbf{k}\sigma}(AB) \\ \hat{D}_{\mathbf{k}\sigma}(BA) & \hat{D}_{\mathbf{k}\sigma}(BB) \end{pmatrix},$$

$$D_{\mathbf{k}\sigma}^{mn}(AB) = \langle\langle X_{\mathbf{k}\sigma}^m | Y_{\mathbf{k}\sigma}^n \rangle\rangle_E, \quad (5)$$

индексы  $P$  и  $G$  пробегает по подрешеткам  $A$  и  $B$  антиферромагнитного (АФМ) состояния. Уравнения (2) и (3) были получены в АФМ-фазе [4] с помощью уравнений движения на функции Грина (5) в приближении Хаббарда для межячеечных перескоков. Элементы матрицы „сильной связи“

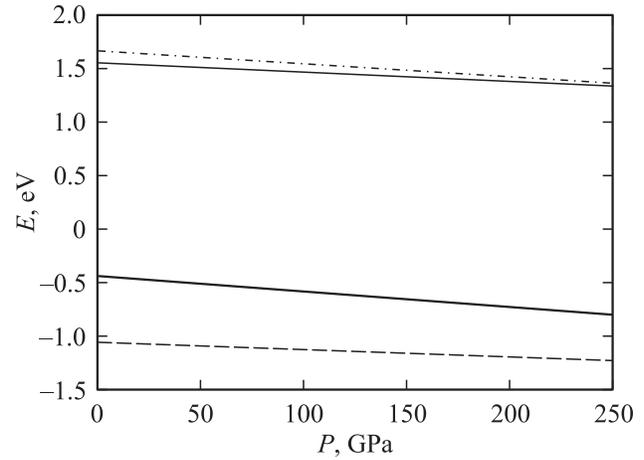
$$T_{\lambda\lambda'}^{AA}(\mathbf{k}) = T_{\lambda\lambda'}^{BB}(\mathbf{k}) = \frac{2}{N} \sum_{\mathbf{R}_1} T_{\lambda\lambda'}^{AA}(\mathbf{R}_1) \exp(i\mathbf{k}\mathbf{R}_1),$$

$$T_{\lambda\lambda'}^{AB}(\mathbf{k}) = T_{\lambda\lambda'}^{BA}(\mathbf{k}) = \frac{2}{N} \sum_{\mathbf{R}_2} T_{\lambda\lambda'}^{AB}(\mathbf{R}_2) \exp(i\mathbf{k}\mathbf{R}_2)$$

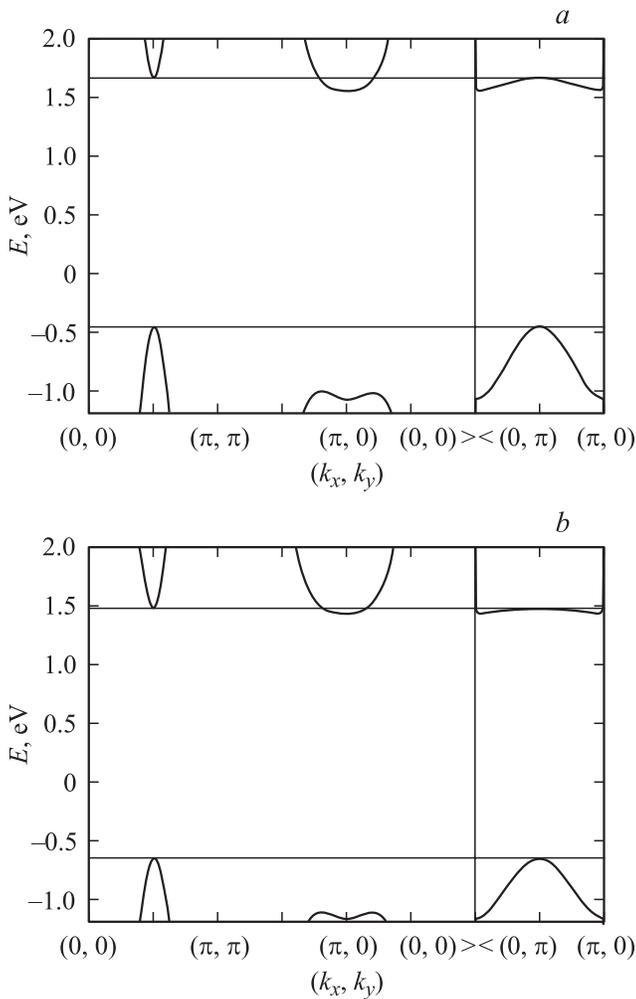
на пятиорбитальном  $d_x, d_z, b, a, p_z$  — базисе выглядят следующим образом:

$$T_{\lambda\lambda'}(\mathbf{R}) = \begin{pmatrix} 0 & 0 & -2t_{pd}\mu_{ij} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 2t_{pd}\xi_{ij}/\sqrt{3} & 2t_{pd}\lambda_{ij}/\sqrt{3} & 0 \\ -2t_{pd}\mu_{ij} & 2t_{pd}\xi_{ij}/\sqrt{3} & -2t_{pp}v_{ij} & 2t_{pp}\chi_{ij} & -2t'_{pp}\xi_{ij} \\ 0 & 2t_{pd}\lambda_{ij}/\sqrt{3} & 2t_{pp}\chi_{ij} & 2t_{pp}v_{ij} & -2t'_{pp}\lambda_{ij} \\ 0 & 0 & -2t'_{pp}\xi_{ij} & -2t'_{pp}\lambda_{ij} & 0 \end{pmatrix}, \quad (6)$$

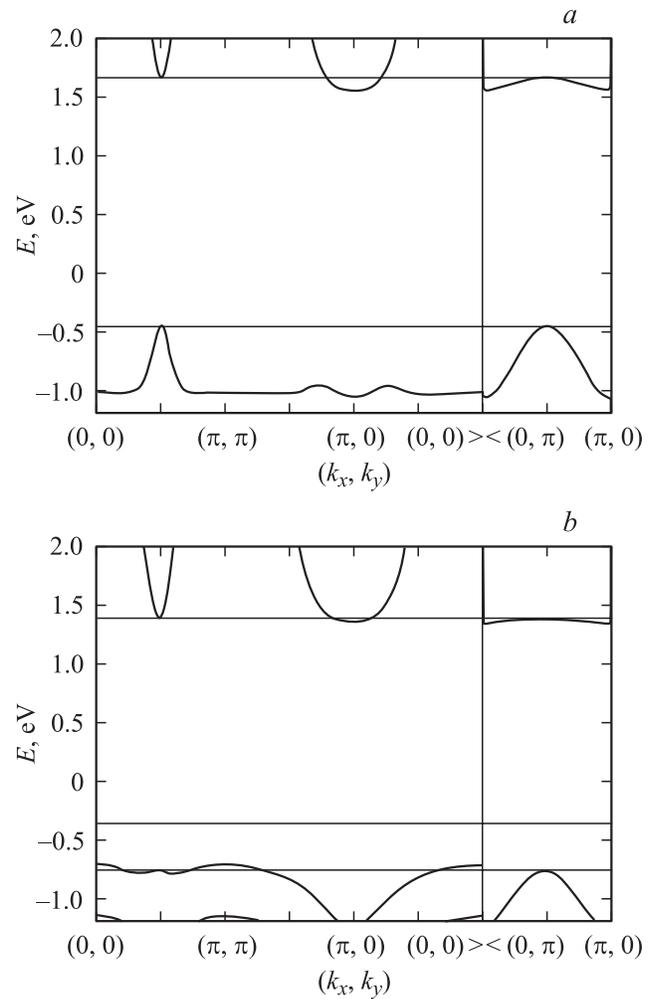
где коэффициенты  $\mu_{ij}, \xi_{ij}, \lambda_{ij}, v_{ij}, \chi_{ij}$  приведены в [4]. Уравнение (2) является аналогом дисперсионного уравнения в методе сильной связи, отличаясь от него двумя моментами. Во-первых, квазичастичные энергии вычисляются в виде  $\Omega_m^G = \varepsilon_{2qG} - \varepsilon_{1pG}$  — резонансов между многочастичными состояниями из разных секторов конфигурационного пространства. Во-вторых, фактор заполнения  $F_\sigma^G(m) = \langle X_{fG\sigma}^{pp} \rangle + \langle X_{fG\sigma}^{qq} \rangle$  приводит к концентрационной зависимости как дисперсии, так и



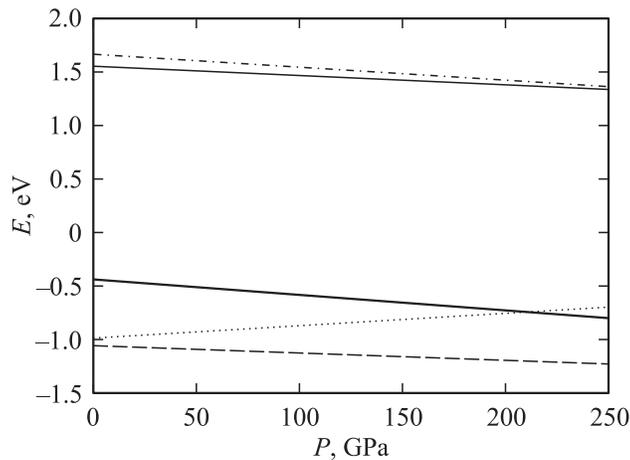
**Рис. 3.** Зависимость энергии квазичастичных состояний в соответствующих симметричных точках зоны Бриллюэна от давления для  $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$ . Штрихпунктирная линия — в точке  $(\pi/2, \pi/2)$  зоны проводимости, сплошная — в точке  $(\pi, 0)$  зоны проводимости, сплошная жирная — в точке  $(\pi/2, \pi/2)$  валентной зоны, штриховая — в точке  $(\pi, 0)$  валентной зоны.



**Рис. 2.** *a* — зонная структура  $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$  при нулевом давлении, *b* — зонная структура  $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$  при давлении 150 GPa.



**Рис. 4.** *a* — зонная структура  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  при нулевом давлении, *b* — зонная структура  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  при давлении 220 GPa.



**Рис. 5.** Зависимость энергии квазичастичных состояний в соответствующих симметричных точках зоны Бриллюэна от давления для  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ . Штрихпунктирная линия — в точке  $(\pi/2, \pi/2)$  зоны проводимости, сплошная — в точке  $(\pi, 0)$  зоны проводимости, сплошная жирная — в точке  $(\pi/2, \pi/2)$  валентной зоны, пунктирная — в точке  $(0, 0)$  и  $(\pi, \pi)$  валентной зоны, штриховая — в точке  $(\pi, 0)$  валентной зоны.

амплитуды спектральной плотности (3). Квазичастичные состояния с различными  $m$  могут перекрываться и взаимодействовать, как это имеет место для синглетных  $A_{1g}$  и триплетных  ${}^3B_{1g}$  двухдырочных состояний в купратах  $p$ -типа [4].

#### 4. Результаты расчетов

На рис. 2 представлена зонная структура NCO при нулевом давлении (а) и при 150 GPa (б). При нулевом давлении результаты совпадают с полученными ранее в работе [6]. Видно, что изменения в зонной структуре NCO носят только количественный характер. На рис. 3 показаны сдвиги характерных точек в зоне Бриллюэна от давления. Диэлектрическая щель сужается.

Для LCO ситуация сложнее, она показана на рис. 4. При нулевом давлении воспроизводятся результаты [6]. Особенностью зонной структуры валентной зоны в ГТВ-методе является наличие синглетной и триплетной зон, причем триплетные состояния при нулевом давлении лежат в глубине валентной зоны примерно на 0.5–0.7 eV (рис. 4, а). Дело в том, что с ростом давления эти состояния выходят на самый потолок валентной зоны (рис. 4, б и 5). В результате дырочные состояния в этих материалах приобретают комбинированный синглетно-триплетный характер.

#### 5. Заключение

Обнаруженное различие в поведении зонной структуры NCO и LCO с давлением важно для понимания причин различных зависимостей критических температур сверхпроводимости в электронных и дырочных

ВТСП. Несмотря на то что теория сверхпроводимости под высоким давлением, опирающаяся на наши расчеты, еще не построена, качественно причина различия зависимости  $T_c$  от давления может быть следующей. Для  $n$ -типа купратов, где зонная структура характеризуется лишь небольшими сдвигами экстремумов зон, эффективный низкоэнергетический гамильтониан будет иметь вид  $t$ - $J$  модели с зависящими от давления параметрами  $t$  и  $J$ . Для дырочных купратов выход триплетных состояний на потолок валентной зоны заметно меняет эффективную модель с ростом давления. Эффективный гамильтониан, полученный для дырочных купратов в рамках ГТВ-метода, имеет вид двухзонной синглетно-триплетной модели [9]. Синглетно-триплетные возбуждения бозевского типа (спиновый экситон) были предложены в работах [10,11] как дополнительный, возможный механизм спаривания. Однако в отсутствие давления расстояние между синглетной и триплетной зонами достаточно велико (около 0.5–0.7 eV), так что вклад спиновых экситонов оказывается мал. Сближение триплетной и синглетной зон, полученное нами с ростом давления, должно усилить спин-экситонный механизм спаривания, который действует аддитивно к магнитному механизму  $t$ - $J$  модели. В результате возникает более сильная зависимость  $T_c$  от давления.

#### Список литературы

- [1] V.Z. Kresin, S.A. Wolf, Yu.N. Ovchinnikov. Phys. Rev. B **53**, 11 831 (1996).
- [2] C. Acha, M. Nunez-Regueiro, S. Le Floch, P. Bordet, J.J. Copponi, C. Chaillout, J.-L. Tholence. Phys. Rev. B **57**, R5630 (1998).
- [3] C. Janowitz, U. Seidil, R.-S. Unger, A. Krapf, R. Manzke, V. Gavrichkov, S. Ovchinnikov. Письма в ЖЭТФ **80**, 819 (2004).
- [4] В.А. Гавричков, С.Г. Овчинников, А.А. Борисов, Е.Г. Горячев. ЖЭТФ **118**, 422 (2000); V. Gavrichkov, A.A. Borisov, S.G. Ovchinnikov. Phys. Rev. B **64**, 235 124 (2001).
- [5] В.А. Гавричков, С.Г. Овчинников. ЖЭТФ **25**, 630 (2004).
- [6] М.М. Коршунов, В.А. Гавричков, С.Г. Овчинников, I.A. Nekrasov, Z.V. Pchelkina, V.I. Anisimov. Phys. Rev. B **72**, 165 104 (2005).
- [7] S.G. Ovchinnikov, V.I. Anisimov, I.A. Nekrasov, Z.V. Pchelkina. The Physics of Metals and Metallography **99**, Suppl. 1, 593 (2005).
- [8] В.В. Вальков, С.Г. Овчинников. Квазичастицы в сильно коррелированных системах. СОРАН, Новосибирск (2001). 277 с.
- [9] М.М. Коршунов, С.Г. Овчинников. ФТТ **43**, 399 (2001).
- [10] С.Г. Овчинников. Письма в ЖЭТФ **64**, 23 (1996).
- [11] М.М. Коршунов, С.Г. Овчинников, A.V. Sherman. The Physics of Metals and Metallography **100**, Suppl. 1, 837 (2005).