

Низкоэнергетический спектр электронов в оксидах меди в многозонной $p-d$ -модели

© В.А. Гавричков, С.Г. Овчинников

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

(Поступила в Редакцию 25 марта 1997 г.
В окончательной редакции 8 июля 1997 г.)

На основе точной диагонализации гамильтониана $p-d$ -модели для кластера CuO_6 получены зависимости нижайших по энергии двухдырочных термов от параметров модели: разности в энергиях $2p$ -орбиталей плоскостного и апикального кислорода $\Delta(\text{арех}) = \varepsilon(2p) - \varepsilon(2p(\text{арех}))$, параметра кристаллического поля $\Delta_d = \varepsilon_{3z^2-r^2} - \varepsilon_{x^2-y^2}$, отношения расстояний от атома меди до апикального и до плоскостного атомов кислорода $d(\text{арех})/d(\text{пл})$. В пределах больших значений $d(\text{арех})/d(\text{пл})$ и Δ_d наша модель эквивалентна трехзонной $p-d$ -модели в этом случае также наблюдается большое синглет-триплетное расщепление $\Delta\varepsilon \geq 1$ eV. С уменьшением параметров имеет место синглет-триплетный кроссовер. Выявлены два механизма стабилизации триплетного термина ${}^3B_{1g}(0)$ в качестве основного. Показано, что в области реалистичных значений параметров сведение $p-d$ -модели к трехзонной ограничено малыми энергиями токовых возбуждений из-за наличия низколежащих возбужденных ${}^3B_{1g}$ - и ${}^1A_{1g}$ -состояний кластера. Межкластерный перескок приводит к сильному смешиванию синглетных и триплетных состояний вдали от Γ -точки. Результаты расчета сопоставляются с данными фотоэлектронной эмиссии с угловым разрешением в $\text{Sr}_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2$.

Электронная структура нелегированных и слаболегированных оксидов меди не поддается зонным расчетам из первых принципов из-за трудностей, связанных с учетом сильных корреляций электронов. Трехзонная $p-d$ -модель [1,2] — простейшая модель энергетической структуры медных оксидов, учитывающая как эффекты сильных корреляций на Cu -катионе, так и ионную природу химической связи изолирующего основного состояния нелегированных оксидов с полупроводниковой целью за счет переноса заряда. В настоящее время считается, что индуцированные p -типом легирования или собственной нестехиометрией дырки находятся на кислороде, а пара "дырка на меди + дырка на кислороде" находится в состоянии синглета Жанга–Райса [3]. Считается также, что первое возбужденное состояние пары дырок находится выше на 2–3 eV и не имеет никакого отношения к низкоэнергетической динамике носителей тока. Это является одной из причин появления большого количества теоретических работ, посвященных сведению $p-d$ -модели к однозонной модели Хаббарда или к $t-J$ -модели [4–6]. Тем не менее имеются теоретические и экспериментальные факты, указывающие на важность иных состояний, отсутствующих в трехзонной $p-d$ -модели. Например, спектроскопия поляризованного рентгеновского поглощения (XAS) [7] и электронная спектроскопия энергетических потерь (EELS) [8] показывают вполне измеримое заполнение $d_{3z^2-r^2}$ -орбиталей во всех исследованных оксидах. Для того чтобы привести трехзонную модель в соответствие с наблюдаемыми состояниями, необходимо также включить в ее базис $d_{3z^2-r^2}$ -состояние меди [9,10] и $2p(2p(\text{арех}))$ -состояния плоскостного (апикального) кислорода, преобразующиеся по аналогичному неприводимому a_{1g} -представлению. Изучение двухдырочного спектра CuO_6 -кластера с помощью теории возмущения [11,12] для модельных параметров, определенных

из CuO -рентгеновской фотоэмиссионной спектроскопии (XPS), показывает, что двухдырочный ${}^3B_{1g}$ -уровень для соединения La_2CuO_4 лежит на 0.7 eV выше, чем синглетный ${}^1A_{1g}$ -уровень. Эта величина изменяется до нуля или даже становится отрицательной при небольших вариациях параметров модели. Все это указывает на важность $d_{3z^2-r^2}$ -орбиталей для электронной структуры.

Отметим также, что расчеты из первых принципов электронной структуры CuO_4 - и CuO_6 -кластеров методом самосогласованного поля с конфигурационным взаимодействием показали, что уменьшение расстояния до апикального кислорода приводит к стабилизации в качестве основного двухдырочного состояния триплета ${}^3B_{1g}$ вместо синглета ${}^1A_{1g}$ [13]. Малое энергетическое расстояние между этими состояниями приводит к изменениям в низкоэнергетической части спектра ферми-квазичастиц [14]. Сильное смешивание синглетных и триплетных состояний, как показано в [15], имеет место вдали от Γ -точки.

В настоящей работе мы рассматриваем две проблемы. Во-первых, проводим многозонный анализ применимости трехзонной $p-d$ -модели. В аналогичных работах [11,12] показано, что между синглетом Жанга–Райса и соответствующим ему триплетом ${}^3A_{1g}$ находится ряд двухдырочных состояний: ${}^3B_{1g}$, ${}^1A_{1g}$, ${}^1B_{1g}$ и некоторые другие. В отличие от авторов работ [11,12] мы подробно рассматриваем зависимость этих многоэлектронных термов от модельных параметров, что позволяет вскрыть механизмы их возможной стабилизации в качестве основных, найти область применимости трехзонной модели. Для этого мы изучили проблему основного состояния двух дырок в CuO_6 -кластере с помощью метода точной диагонализации, рассчитали собственные значения и собственные векторы как функции параметра кристаллического поля $\Delta_d = \varepsilon(d_{3z^2-r^2}) - \varepsilon(d_{x^2-y^2})$,

разности в энергиях $2p$ -орбиталей плоскостного и апи-ческого кислорода $\Delta(\text{apex}) = \varepsilon(2p) - \varepsilon(2p(\text{apex}))$ отношения расстояний от атома меди до апикального и до плоскостного атомов кислорода $d(\text{apex})/d(\text{pl})$. В пределе больших значений $d(\text{apex})/d(\text{pl})$ и Δ_d наша модель эквивалентна трехзонной $p-d$ -модели, а также наблюдается большое синглет-триплетное расщепление $\Delta\varepsilon_2 \geq 1 \text{ eV}$, что находится в качественном согласии с [3]. Изменяя значения параметров, мы обнаружили уменьшение синглет-триплетного расщепления. Для реалистичных параметров $-0.5 < \Delta\varepsilon_2 < 0.5$. В действительности это означает отсутствие хорошего разделения по энергии между основным и первым возбужденным токовыми состояниями. Этот факт накладывает определенные ограничения на сведение многозонной модели к однозонной модели Хаббарда или к $t-J$ -модели.

Во-вторых, мы рассматриваем влияние синглет-триплетного смешивания состояний при межкластерных перескоках на закон дисперсии электронов вблизи потолка валентной зоны. Межкластерный перескок учитывается по теории возмущений методом [14], где нулевым приближением является точная диагонализация кластеров. Результаты расчета оказались в хорошем согласии с данными фотоэлектронной спектроскопии с угловым разрешением (ARPES) для антиферромагнитного диэлектрика $\text{Sr}_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2$ [16]. Кроме того, синглет-триплетное смешивание при перескоках указывает на возможность спин-экситонного механизма сверхпроводимости.

1. Точная диагонализация CuO_6 -кластера

Рассмотрим гамильтониан $2p$ -электронов на кислороде и $3d$ -электронов на меди в дырочном представлении

$$H = H_d + H_p + H_{pd} + H_{pp}, \quad (1)$$

где

$$\begin{aligned} H_d &= \sum_r H_d(\mathbf{r}), \\ H_d(\mathbf{r}) &= \sum_{\lambda\sigma} \left[(\varepsilon_{d\lambda} - \mu) d_{r\lambda\sigma}^+ d_{r\lambda\sigma} + \frac{1}{2} U_d n_{r\lambda}^\sigma n_{r\lambda}^{-\sigma} \right] \\ &+ \sum_{\sigma\sigma'} \left(V_d n_{r1}^\sigma n_{r2}^{\sigma'} - J_d d_{r1\sigma}^+ d_{r1\sigma} d_{r2\sigma'}^+ d_{r2\sigma'} \right), \\ H_p &= \sum_i H_p(\mathbf{i}), \\ H_p(\mathbf{i}) &= \sum_{\alpha\sigma} \left[(\varepsilon_{p\alpha} - \mu) p_{i\alpha\sigma}^+ p_{i\alpha\sigma} + \frac{1}{2} U_p n_{i\alpha\sigma}^\sigma n_{i\alpha\sigma}^{-\sigma} \right] \\ &+ \sum_{\sigma\sigma'} \left(V_p n_{i1}^\sigma n_{i2}^{\sigma'} - J_p p_{i1\sigma}^+ p_{i1\sigma} p_{i2\sigma'}^+ p_{i2\sigma'} \right), \end{aligned}$$

$$H_{pd} = \sum_{\langle \mathbf{i}, \mathbf{r} \rangle} H_{pd}(\mathbf{i}, \mathbf{r}),$$

$$\begin{aligned} H_{pd}(\mathbf{i}, \mathbf{r}) &= \sum_{\alpha\lambda\sigma\sigma'} \left(T_{\lambda\alpha} p_{i\alpha\sigma}^+ d_{r\lambda\sigma} + V_{\lambda\sigma} n_{r\lambda}^\sigma n_{r\lambda}^{\sigma'} \right. \\ &\left. - J_{\alpha\lambda} d_{r\lambda\sigma}^+ d_{r\lambda\sigma} p_{i\alpha\sigma'}^+ p_{i\lambda\sigma} \right), \end{aligned}$$

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

Здесь первые два слагаемых описывают внутриаомные энергии на узле меди (кислорода) с хаббардовским отталкиванием $U_d(U_p)$, межорбитальное внутриаомное кулоновское отталкивание $V_d(V_p)$ и хундовское обменное взаимодействие $J_d(J_p)$. Индексы λ и α соответствуют различным орбиталам в кристаллическом поле. Третье слагаемое в (1) описывает межатомные $p-d$ -перескоки, кулоновское V_{pd} и обменное J_{pd} взаимодействия. Последнее слагаемое в (1) соответствует $p-p$ -перескоку.

Мы рассмотрим совокупность $d_{x^2-y^2}(\lambda = 1)$ - и $d_{3z^2-r^2}(\lambda = 2)$ -состояний меди и p_x, p_y -состояний кислорода как наиболее существенные для описания низкоэнергетического спектра квазичастиц в CuO_2 -слое. Далее будем использовать следующие обозначения и соотношения между параметрами модели: $\delta = \varepsilon(\sigma) - \varepsilon(d_{x^2-y^2})$, $T_{d_{x^2-y^2},\sigma} = T_{pd}$, $T_{d_{3z^2-r^2},\sigma(\text{apex})} = \sqrt{\frac{2}{3}} T_{pd} (d(\text{pl})/d(\text{apex}))^{3.5}$, $V_{x^2-y^2,\sigma(\text{apex})} \approx V_{d_{3z^2-r^2},\sigma(\text{apex})} = V_{pd}$, $J_{x^2-y^2,\sigma(\text{apex})} \approx J_{d_{3z^2-r^2},\sigma(\text{apex})} = J_{pd}$, $t_{p_x, p_y} = t_{pp}$. Индекс $\sigma(\sigma(\text{apex}))$ относится к симметризованным комбинациям как $2p$ -, так и $2p(\text{apex})$ -орбиталей кислорода, образующих σ -связи с $3d$ -орбиталами меди. Электронейтральному составу $\text{La}_{2-x}^3+\text{Sr}_x^{2+}(\text{CuO}_4)^{-6+x}$ соответствует $n_h = 1 + x$ дырок на формульную единицу. Поэтому при $x = 0$ имеем одну дырку на кластер, а при $x \neq 0$ возникает вклад двухдырочных состояний.

Точная диагонализация конечных кластеров является мощным методом изучения систем с сильными электронными корреляциями, причем для вычисления термодинамических средних на узле и корреляционных функций желательно брать кластер достаточно большого размера [17]. Мы же ограничиваемся минимально возможными кластерами $\text{CuO}_2, \text{CuO}_4, \text{CuO}_6$, поскольку их точная диагонализация нужна лишь для построения локального базиса, используемого затем для приближенных расчетов электронных функций Грина бесконечной CuO_2 -решетки. Диагонализация кластера CuO_6 проводится отдельно в различных секторах гильбертова пространства с числом дырок $n = 0, 1, 2$. Вакуумный сектор $n = 0$ соответствует $3d^{10}$ -конфигурации меди и $2p^6$ -конфигурации кислорода. В однодырочном секторе собственными векторами являются молекулярные орбитали кислорода, гибридные с $3d$ -состояниями меди. Все базисные состояния в двухдырочном секторе являются различными комбинациями размещений двух дырок по кислородным и медным состояниям. В нашем

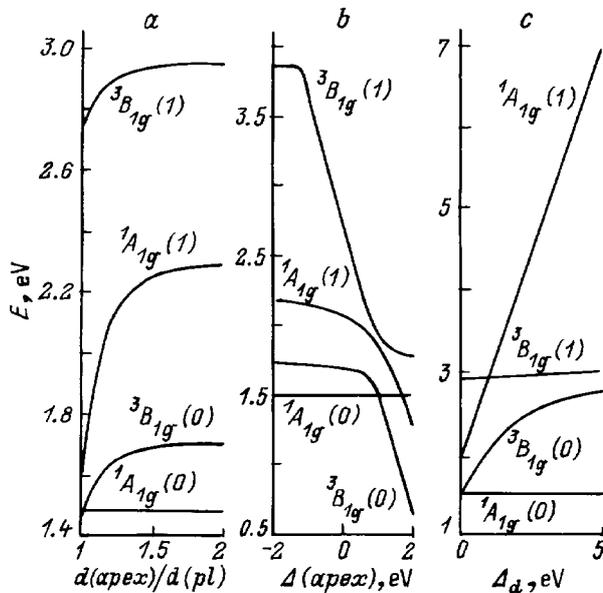


Рис. 1. Зависимости энергии термов ${}^3B_{1g}(i)$ и ${}^1A_{1g}(i)$ от отношения расстояния от атома меди до апиального кислорода к расстоянию до плоскостного кислорода $d(\text{apex})/d(\text{pl})$ ($\Delta_d = 0.3 \text{ eV}$, $\Delta(\text{apex}) = 0.7 \text{ eV}$) (a), от разности энергий $2p$ -орбиталей плоскостного и апиального атомов кислорода $\Delta(\text{apex}) = \varepsilon(2p) - \varepsilon(2p(\text{apex}))$ ($d(\text{apex})/d(\text{pl}) = 1.2$, $\Delta_d = 0.3 \text{ eV}$) (b) и от параметра кристаллического поля $\Delta_d = \varepsilon(d_{3z^2-r^2}) - \varepsilon(d_{x^2-y^2})$ ($d(\text{apex})/d(\text{pl}) = 1.2$, $\Delta(\text{apex}) = 0.7 \text{ eV}$) (c).

случае с одной орбиталью на кислородном узле и двумя орбиталями на узле меди мы имеем 28 триплетных состояний: шесть ${}^3B_{1g}$, одно ${}^3A_{2g}$, десять 3E_u , четыре ${}^3A_{1g}$, два ${}^3B_{2u}$, три ${}^3A_{2u}$, два 3E_g , 36 синглетных: десять 1E_u , одиннадцать ${}^1A_{1g}$, семь ${}^1B_{1g}$, одно ${}^1B_{2g}$, два ${}^1B_{2u}$, три ${}^1A_{2u}$, два 1E_g в кластере. В дальнейших расчетах варьировались только три указанных выше параметра, остальные приняты равными следующим величинам: $\delta = 3.5 \text{ eV}$, $T_{pd} = 1.4 \text{ eV}$, $V_d = 9 \text{ eV}$, $V_p = 7 \text{ eV}$, $J_d = 1 \text{ eV}$, $J_p = 0.6 \text{ eV}$, $V_{pd} = 0.5 \text{ eV}$, $J_{pd} = 0.2 \text{ eV}$.

На рис. 1, a–c приведены наименьшие энергии конкурирующих синглетных ${}^1A_{1g}(i)$ - и триплетных ${}^3B_{1g}(i)$ -состояний ($i = 0$ для основного состояния данной симметрии и $i = 1$ для возбужденного) в зависимости от параметров $d(\text{apex})/d(\text{pl})$, Δ_d и $\Delta(\text{apex})$. Доля состояний, полностью аналогичных синглету Жанга–Райса, в ${}^1A_{1g}(0)$ составляет до 80% и не зависит от величин вышеприведенных параметров. Поэтому этот синглет вполне логично идентифицировать с синглетом Жанга–Райса [3]. Остальные 20% приходятся на ${}^1A_{1g}$ -симметризованные состояния конфигураций $(d_{x^2-y^2})^2$ и $(2p)^2$. Вклады атомных орбиталей в другие три состояния ${}^1A_{1g}(1)$ и ${}^3B_{1g}(i)$ сильно изменяются вместе со значениями параметров, поэтому их нельзя отождествить с какой-либо конкретной из молекулярных орбиталей, имеющих такую же симметрию.

Как следует из зависимости энергии термов от $d(\text{apex})/d(\text{pl})$, изображенной на рис. 1, a, при значении $d(\text{apex})/d(\text{pl}) > 1.05$ синглет Жанга–Райса является основным состоянием нашего кластера, что находится в хорошем согласии с [12], причем только при $d(\text{apex})/d(\text{pl}) > 1.3$ возбужденные состояния ${}^1A_{1g}(1)$ и ${}^3B_{1g}(0)$ простираются выше примерно на $\sim 0.2 \text{ eV}$ по энергии над ним. При значениях $d(\text{apex})/d(\text{pl}) < 1.05$ основным двухдырочным состоянием становится триплет ${}^3B_{1g}(0)$ с возросшим от 10% ($d(\text{apex})/d(\text{pl}) = 2$) до 40% ($d(\text{apex})/d(\text{pl}) = 1$) вкладом в него симметризованной конфигурации $d_{x^2-y^2}2p(\text{apex})$. Вклад хундовского состояния, связанного с симметризованной конфигурацией $d_{x^2-y^2}d_{3z^2-r^2}$, увеличивается при этом незначительно (до 10%).

С уменьшением энергии $2p(\text{apex})$ -орбиталей апиального кислорода наблюдается кроссовер возбужденных состояний и синглета Жанга–Райса (рис. 1, b). В расчете точка кроссовера с уровнем ${}^3B_{1g}$ отмечается в $\Delta(\text{apex}) = 1.2 \text{ eV}$. Это несколько отличается от 1.7 eV в [11] и связано с различиями в методах расчета. Вместе с тенденцией к кроссоверу отмечается увеличение с 5% ($\Delta(\text{apex}) = 0$) до 50% ($\Delta(\text{apex}) = 2$) доли $d_{3z^2-r^2}2p(\text{apex})$ -симметризованной конфигурации в ${}^1A_{1g}(1)$ и с 3 до 90% доли $d_{x^2-y^2}2p(\text{apex})$ -симметризованной конфигурации в ${}^3B_{1g}(0)$. Важно отметить, что это только первый из механизмов стабилизации ${}^3B_{1g}(0)$ -состояния в качестве основного, и он, как мы видим, связан с большим вкладом от $d_{x^2-y^2}2p(\text{apex})$ -симметризованной конфигурации. Рост этого вклада наблюдается как на этой зависимости, так и на зависимости, показанной на рис. 1, a. Значит, и в том и в другом случае мы имеем дело с одним и тем же механизмом стабилизации. Однако если в первом случае его природа связана с уменьшением энергии $2p(\text{apex})$ -орбиталей, то во втором — с зависимостью соответствующего интеграла перескока от расстояния до апиального кислорода. Как и в [18], уменьшение в энергии $2p(\text{apex})$ -орбиталей эффективней способствует росту их вклада в основное двухдырочное состояние.

Состояния ${}^3B_{1g}(0)$ и ${}^1A_{1g}(0)$ принадлежат различным неприводимым представлениям, и их кроссоверу ничто не препятствует, а отсутствие эффективного расталкивания ${}^1A_{1g}(0)$ - и ${}^1A_{1g}(1)$ -уровней и возможность кроссовера последних выглядят особенностью нашего представления группы D_{4h} . Эта особенность, очевидно, тесно связана с обособленностью синглета Жанга–Райса, его неспособностью в отсутствие иных взаимодействий кроме H_{pd} гибридизоваться с какими-либо еще состояниями помимо состояний $(d_{x^2-y^2})^2$, $(2p)^2$ -симметризованных конфигураций.

Уменьшение параметра Δ_d (рис. 1, c) приводит к ощутимому возрастанию доли хундовского состояния и в конечном счете к сближению основного ${}^1A_{1g}(0)$ -синглета Жанга–Райса и возбужденного ${}^3B_{1g}(0)$ -состояния, особенно, в области реальных значений $\Delta_d \leq 1 \text{ eV}$. Это

второй механизм стабилизации ${}^3B_{1g}$ -состояния в качестве основного. Поскольку он связан с выигрышем в хундовском взаимодействии при возрастающем вкладе $d_{x^2-y^2}d_{3z^2-r^2}$ -конфигурации, он тем эффективней, чем выше энергия $2p$ -орбиталей плоскостного кислорода и меньше энергии $d_{3z^2-r^2}$ -орбиталей. При этом способе стабилизации ${}^3B_{1g}$ -состояния наблюдается падение в нем доли $2p$ (арех)-состояний, а доля хундовской конфигурации $d_{x^2-y^2}d_{3z^2-r^2}$, через которую можно было бы наблюдать заселенность $d_{3z^2-r^2}$ -орбиталей, остается небольшой (около 10% при $\Delta_d = 0$). Аналогичный вывод о стабилизирующей роли хундовского обменного взаимодействия сделан в расчетах из первых принципов [13]. Интересно, что сильное уменьшение энергии ${}^1A_{1g}(1)$ -состояния с уменьшением параметра Δ_d связано с незначительным ростом доли $(d_{3z^2-r^2})^2$ -конфигурации (от 5 до 15% для $\Delta_d = 0$) при неизменном 70% основном вкладе от $d_{3z^2-r^2}2p$ -симметризованной конфигурации. В "опасной" близости от основного наблюдается также ${}^3B_{1g}(1)$ -состояние, имеющее аналогичные тенденции к сближению с уменьшением параметров $d(\text{арех})/d(\text{пл})$, Δ_d и энергии $2p$ (арех)-орбиталей апикального кислорода. Однако в силу симметрии кластера этот уровень расталкивается с ${}^1B_{1g}(0)$ -уровнем и не приближается ближе чем на 1 eV к ${}^1A_{1g}(0)$ -уровню синглета Жанга-Райса.

2. Обсуждение результатов точной диагонализации

Рассмотренные выше результаты точной диагонализации кластера позволяют построить локальный многоэлектронный базис состояний, перескок между которыми в бесконечной решетке приводит к образованию зон. Для обсуждения сводимости $p-d$ -модели к однозонной модели Хаббарда сравним более реалистичный локальный базис, показанный на рис. 2, *a*, с локальным базисом модели Хаббарда (рис. 2, *b*), состоящим из четырех состояний: вакуумное состояние $|0\rangle$, два одночастичных состояния $|+\rangle = a_{\uparrow}^+|0\rangle$ и $|-\rangle = a_{\downarrow}^+|0\rangle$ и двухчастичное состояние $|2\rangle = a_{\uparrow}^+a_{\downarrow}^+|0\rangle$. Как видно из сравнения рис. 2, *a* и *b*,

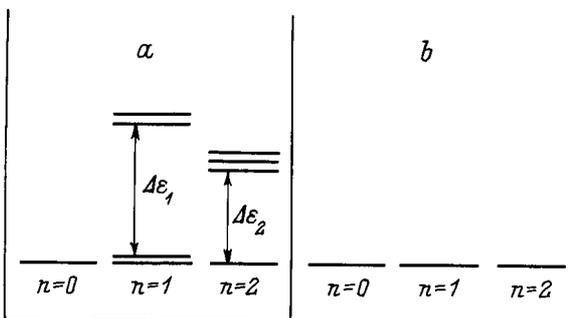


Рис. 2. Локальные базисы многозонной $p-d$ -модели (*a*) и однозонной модели Хаббарда (*b*). Для многозонной $p-d$ -модели показаны только самые нижние возбужденные термы в одночастичном и двухчастичном секторах гильбертова пространства.

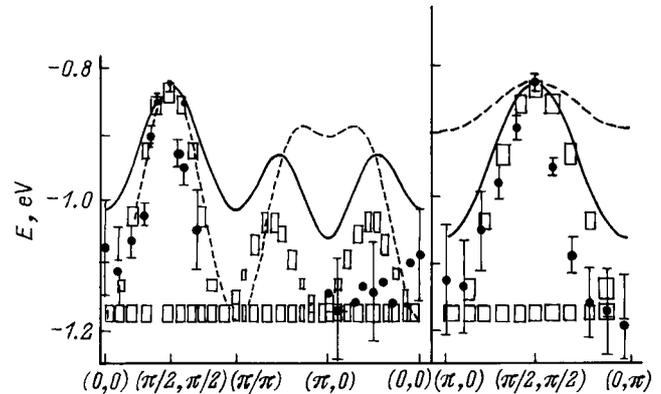


Рис. 3. Спектр квазичастиц в соединении $\text{Sr}_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2$. Точки показаны данные ARPES [16], штриховой и сплошной линиями — результаты расчетов для $t-J$ - и $t-t'-J$ -моделей [20]. Прямоугольниками показаны результаты расчета в многозонной $p-d$ -модели [23].

в области энергий $E \ll \Delta\epsilon_1$ и $E \ll \Delta\epsilon_2$, где $\Delta\epsilon_1$ и $\Delta\epsilon_2$ — энергии локальных возбуждений (экситонов) в одночастичном и двухчастичном секторах гильбертова пространства, можно пренебречь отличием базисов $p-d$ -модели и модели Хаббарда, именно в этом смысле возможно низкоэнергетическое сведение $p-d$ -модели к однозонной модели Хаббарда. Энергия одночастичного экситона $\Delta\epsilon_1$ определяется возбуждениями в кристаллическом поле $d_{x^2-y^2} \rightarrow d_{3z^2-r^2}$ с энергией Δ_d для типичных в оксидах меди параметров $\Delta\epsilon_1 \geq 1$ eV. Энергия двухчастичного экситона, связанного с дыркой-носителем тока, $\Delta\epsilon_2$ оказывается сильно зависящей от выбора модели. Так, в трехзонной $p-d$ -модели $\Delta\epsilon_2 = 2-4$ eV и возбужденным триплетным состоянием действительно можно пренебречь. Но как следует из рис. 1, *a, b*, эта ситуация изменяется в более реалистичной многозонной $p-d$ -модели, где $\Delta\epsilon_2 = E({}^3B_{1g}(0)) - E({}^1A_{1g}(0))$ может быть достаточно малой или даже отрицательной величиной. При малом $\Delta\epsilon_2$ область возможного сведения к однозонной модели $E \ll \Delta\epsilon_2$ становится совсем малой, при $\Delta\epsilon_2 \leq 0$ такой области нет вообще. Поскольку параметры, от которых зависит $\Delta\epsilon_2$ (кристаллическое поле, расстояние между атомами), различаются для разных оксидов меди и зависят от степени легирования возможна ситуация, когда кроссовер синглет-триплет происходит при изменении состава. Такой кроссовер получен в расчетах из первых принципов [13] для $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ при $x \approx 0.1$, для сверхпроводящей фазы в этой системе нижний двухдырочный терм-триплет. В другом модельном оксиде меди — $\text{Sr}_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2$ -октаэдр ближайших соседей включает два иона хлора вдоль c -оси; это увеличивает ионность связи $\text{Cu}-\text{Cl}$ по сравнению с $\text{Cu}-\text{O}$ и уменьшает долю ковалентного подмешивания p -состояний хлора в a_{1g} молекулярную орбиталь, которая согласно [19], составляет не более 1% в области потолка валентной зоны. Как показано выше, степень заполнения p -состояний Cl может меняться в широких пределах, не влияя

на малую энергию синглет-триплетного расщепления $\Delta\varepsilon_2$. Малость $\Delta\varepsilon_2$ проявляется, по нашему мнению, при сравнении экспериментально измеренного методом ARPES [16] закона дисперсии в $\text{Sr}_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2$ и рассчитанного в рамках t - J -модели [20]. Вблизи потолка валентной зоны в области энергий $E < 0.1$ eV согласие достаточно хорошее, а чем глубже лежат состояния в валентной зоне, тем сильнее отличия (рис. 3).

Для расчета закона дисперсии мы перейдем к бесконечной решетке CuO_2 с элементарной ячейкой в виде конечного кластера, для которого выполнена точная диагонализация исходного гамильтониана (1). Результаты расчета приводятся далее.

3. Дисперсия электронов в области потолка валентной зоны

Для учета сильных электронных корреляций внутри элементарной ячейки в зонных расчетах было предложено следующее обобщение метода сильной связи [14]: решетка разбивается на непересекающиеся ячейки (кластеры), внутриячеечная часть гамильтониана точно диагонализуется и находятся собственные векторы $|p\rangle = |n, \gamma\rangle$ и термы $E_{n, \gamma}$ кластера с n частицами, индекс γ нумерует все остальные квантовые числа. На втором этапе строятся операторы Хаббарда для данной ячейки \mathbf{f} : $X_{\mathbf{f}}^{pp'} = |n, \gamma\rangle\langle n', \gamma'|$, в представлении которых межъячеечная часть гамильтониана может быть точно записана в виде обобщенной многоуровневой модели Хаббарда. В результате исходный гамильтониан (1) точно записывается в виде $H = H_0 + H_1$,

$$H_0 = \sum_{n\gamma} (E_{n\gamma} - n\mu) X_{\mathbf{f}}^{\gamma\gamma},$$

$$H_1 = \sum_{(\mathbf{f}\mathbf{g})} \sum_{\gamma\gamma'\Gamma\Gamma'} \Lambda_{\Gamma\Gamma'}^{\gamma\gamma'}(\mathbf{f}, \mathbf{g}) X_{\mathbf{f}}^{\gamma\gamma'} X_{\mathbf{g}}^{\Gamma\Gamma'}. \quad (2)$$

Спектр одночастичных дырочных возбуждений H_0 состоит из набора бездисперсных уровней ("резонансов") $\Omega_m = E_{n+1, \gamma_1} - E_{n, \gamma_2}$, индекс m нумерует возможные фермиевские возбуждения между термами $|n+1, \gamma_1\rangle \rightarrow |n, \gamma_2\rangle$. Межкластерные перескоки, описываемые H_1 , учитываются по теории возмущения в простейшем приближении "Хаббард I" [21]. В двухподрешеточной структуре CuO_2 -слоя дисперсионное уравнение имеет вид

$$\det\left\{\delta_{nm}\delta_{AB}(\omega - \Omega_m) - F_m \Lambda_{AB}^{mn}(\mathbf{k})\right\} = 0. \quad (3)$$

Здесь A, B — подрешеточные индексы, $\Lambda(\mathbf{k})$ — фурье-образ межъячеечных взаимодействий, $F_m = \langle X_{\mathbf{f}}^{n+1, \gamma_1, n+1, \gamma_1} \rangle + \langle X_{\mathbf{f}}^{n, \gamma_2, n, \gamma_2} \rangle$ — фактор заполнения, зависящий от температуры и концентрации дырок.

Разбиение на ячейки возможно разными способами. Простейший случай CuO_2 -ячейки был использован для

расчета спектра дырок в парамагнитной [22] и антиферромагнитной [23] фазах. Более симметричные кластеры CuO_4 или CuO_6 , с одной стороны, удобней, так как правильно отаражают локальную симметрию меди, но, с другой стороны, они не позволяют покрыть всю решетку непересекающимися кластерами. Каждый ион кислорода в плоскости принадлежит сразу двум кластерам, и возникает неортогональность операторов Хаббарда в соседних ячейках. Для решения этой проблемы в работах [24, 25] для трехзонной p - d -модели было предложено построить функции Ванье для каждой ячейки и затем с их помощью определять X -операторы. После такой процедуры результаты обоих подходов практически совпадают. Мы далее будем использовать более простое разбиение на O-Cu-O-кластеры.

Описанные выше результаты точной диагонализации кластеров CuO_6 или CuO_4Cl_2 свидетельствуют о малости синглет-триплетного расщепления $\Delta\varepsilon_2$ ($\Delta\varepsilon_2 < 0.5$ eV), что будет использовано далее.

В случае локального базиса, показанного на рис. 2, а, потолок валентной зоны определяется тремя фермиевскими модами

$$X_{\sigma}^{\alpha_0} = |1, -\sigma\rangle\langle 2, 0|, \quad X_{\sigma}^{\alpha_1} = |1, -\sigma\rangle\langle 2, 1, 0|,$$

$$X_{\sigma}^{\alpha_2} = |1, -\sigma\rangle\langle 2, 1, 2\sigma|, \quad (4)$$

где $|1, \sigma\rangle$ — низшая молекулярная орбиталь в однодырочном секторе, $|2, 0\rangle$ — синглет Жанга-Райса, $|2, 1, M\rangle$, $M = 0, \pm 1$ — двухдырочные триплеты. Мы используем обозначения Зайцева [26], в которых начальное и конечное состояния заменяются одним корневым вектором, $X^{pq} \rightarrow X^{\alpha}$. Энергии возбуждений (4) в нулевом приближении равны

$$\Omega_0 = E(2, 0) - E(1, -\sigma), \quad \Omega_1 = E(2, 1, 0) - E(1, -\sigma),$$

$$\Omega_2 = E(2, 1, 2\sigma) - E(1, -\sigma).$$

Для описания антиферромагнитной фазы используем двухподрешеточное преобразование Фурье. Пусть $X_{\mathbf{k}}^{\alpha}$ и $Y_{\mathbf{k}}^{\alpha}$ обозначают Фурье-образы операторов Хаббарда в подрешетках 1 и 2, тогда гамильтониан межкластерного перескока с участием фермиевских мод (3) имеет вид

$$H_{pd} = \tilde{T}_{pd} \sum_{\mathbf{k}\sigma} \gamma(\mathbf{k}) X_{\mathbf{k}\sigma}^{+\alpha_0} Y_{\mathbf{k}\sigma}^{\alpha_0} + 2i\sigma \left(\sin(k_x a) X_{\mathbf{k}\sigma}^{+\alpha_1} Y_{\mathbf{k}\sigma}^{\alpha_0} \right. \\ \left. + \sin(k_y a) X_{\mathbf{k}\sigma}^{+\alpha_0} Y_{\mathbf{k}\sigma}^{\alpha_1} \right) + 2i\sigma \sqrt{2} \left(\sin(k_x a) X_{\mathbf{k}\sigma}^{+\alpha_2} Y_{\mathbf{k}\sigma}^{\alpha_0} \right. \\ \left. + \sin(k_y a) X_{\mathbf{k}\sigma}^{+\alpha_0} Y_{\mathbf{k}\sigma}^{\alpha_2} \right) + \text{h.c.}, \quad (5)$$

где введены обозначения

$$\gamma(\mathbf{k}) = \cos(k_x a) + \cos(k_y a), \quad \tilde{T}_{pd} = -T_{pd}(uv_0 + u_0v)v_0/2,$$

$$u^2 = (1 + \delta nu)/2, \quad v^2 = 1 - u^2, \quad \delta = \varepsilon_p - \varepsilon_d, \quad \nu^2 = \delta^2 + 8T_{pd}^2,$$

$$u_0^2 = (1 + \delta_0/\nu_0)/2, \quad \nu_0^2 = 1 - u_0^2, \quad \delta_0 = \delta - V_{pd}, \quad \nu_0^2 = \delta_0^2 + 8T_{pd}^2.$$

Для типичных значений параметров перенормированный перескок равен $\tilde{T}_{pd} \approx 0.1 \text{ eV}$. Первое слагаемое в (5) описывает перескок квазичастицы (дырки) с возбуждением синглета Жанга–Райса, второй и третий члены — перескок дырки с синглет-триплетным смешиванием. Смешивание обращается в нуль Γ -точке. Детали расчета зонной структуры в антиферромагнитной фазе приведены в работе [23], следуя которой, мы вычислили закон дисперсии дырок для нелегированного соединения $\text{Sr}_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2$ (рис. 3). Сопоставление нашего расчета с данными ARPES показывает гораздо лучшее согласие, чем для расчета в рамках $t-J$ -модели [20]. Поскольку $t-J$ -модель может быть получена только с локальным базисом, как на рис. 2, *b*, где нет места триплетным состояниям и синглет-триплетному перемешиванию вдали от Γ -точки, мы приходим к выводу о том, что учет триплетных состояний двух дырок и его смешивание с синглетом Жанга–Райса важны для описания спектра дырок уже в интервале энергий на $0.1\text{--}0.5 \text{ eV}$ ниже потолка валентной зоны, т.е. там, где, по-видимому, и разыгрывается явление высокотемпературной сверхпроводимости.

4. Взаимодействие дырок со спиновыми экситонами

Синглет-триплетное смешивание, описываемое последними двумя слагаемыми в (5), может привести к дополнительному механизму сверхпроводящего спаривания. С одной стороны, эти слагаемые выглядят как межзонные переходы, которые, как известно, могут быть источником спаривания [27]. С другой стороны, эти части H_{pd} могут быть явно записаны как фермион-бозонное взаимодействие, если воспользоваться алгеброй операторов Хаббарда, согласно которой

$$X_i^{[2,1,0]\langle 1,-\sigma |} = X_i^{[2,1,0]\langle 2,0 |} X_i^{[2,0]\langle 1,-\sigma |}. \quad (6)$$

Это означает, что добавление дырки к начальному состоянию $|1, -\sigma\rangle$ с образованием конечного состояния триплета (процесс $|1, -\sigma\rangle \rightarrow |2, 1, 0\rangle$) эквивалентно рождению дырки в процессе $|1, -\sigma\rangle \rightarrow |2, 0\rangle$ с конечным состоянием — синглетом Жанга–Райса — и одновременным рождением спинового экситона $|2, 0\rangle \rightarrow |2, 1, 0\rangle$. Энергия спинового расщепления $\Delta\varepsilon_2$, как показано выше, мала. Другие экситонные возбуждения из синглета в более высоколежащие двухдырочные термы возможны с точки зрения алгебры операторов Хаббарда, но менее эффективны из-за большей энергии.

В то время как второе слагаемое в (5) определяет обмен спиновыми экситонами с $S_z = 0$ без переворота спина дырки, что может приводить к спариванию, третье слагаемое в (5) описывает испускание и поглощение спинового экситона с $S_z = 1$, т.е. с переворотом спина. Это может приводить как к спариванию подобно обмену парамагнонами, так и одновременно к разрушению пар за счет переворота спина дырки.

Отметим, что обсуждаемый механизм спаривания может иметь место только для систем, легированных дырками, в которых есть ненулевое заполнение двухдырочных состояний.

Многозонная $p-d$ -модель с учетом $d_{3z^2-r^2}$ -орбиталей меди наряду с $d_{x^2-y^2}$ -орбиталями рассматривалась ранее в работе [18], где было показано, что рост заселенности a_{1g} -одноэлектронных молекулярных орбиталей приводит к уменьшению заселенности b_{1g} -состояний и вследствие этого к подавлению T_c . С нашей точки зрения (рис. 1, *a, b*), сильное возрастание доли a_{1g} -одноэлектронных орбиталей ясно свидетельствует о возможности в этих соединениях синглет-триплетного кроссовера. Необходимость учета $d_{3z^2-r^2}$ -состояний для адекватного описания низкоэнергетической части электронного спектра $\text{Sr}_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2$ отмечается также в работе [28] на основе зонных расчетов из первых принципов и их сопоставления с моделью сильной связи.

Мы считаем бессмысленным выписывать формулы теории БКШ, в которых фононные параметры были бы заменены на спин-экситонные, поскольку в рамках этой же модели электронной структуры известны и другие механизмы сверхпроводимости: кинематический обмен [29], обусловленный первым слагаемым в (5), обмен экситонами-возбуждениями кристаллического поля, обмен парамагнонами (см. недавний обзор [30]). В этой работе мы хотим подчеркнуть, что возможность спин-экситонного спаривания в дырочных оксидах меди обусловлена спецификой их электронной структуры, а именно близостью синглетных и триплетных токовых двухдырочных состояний.

Работа выполнена в рамках госпрограммы "Сверхпроводимость" (проект № 93237), а также при поддержке Красноярского краевого научного фонда (проект № 5F0009).

Список литературы

- [1] V.J. Emery. Phys. Rev. Lett. **58**, 2794 (1987).
- [2] C.M. Varma, S. Schmitt-Rink, A.E. Ruchenstein. Solid State Commun. **62**, 681 (1987).
- [3] F.C. Zhang, T.M. Rice. Phys. Rev. **B37**, 3759 (1988).
- [4] E. Dagotto. Rev. Mod. Phys. **66**, 763 (1994).
- [5] A. Kampf. Phys. Rep. **249**, 219 (1994).
- [6] W. Brenig. Phys. Rep. **251**, 153 (1995).
- [7] A. Bianconi et al. Physica **C162–164**, 209 (1990).
- [8] Y. Romberg et al. Phys. Rev. **B41**, 2609 (1990).
- [9] Yu. Gaididev, V.M. Loktev. Phys. Stat. Sol. (b) **147**, 307 (1988).
- [10] W. Weber. Z. Phys. **B70**, 323 (1988).
- [11] H. Eskes, G.A. Sawatzky. Phys. Rev. **B44**, 9556 (1991).
- [12] H. Eskes, L.H. Tjeng, G.A. Sawatzky. Phys. Rev. **B41**, 288 (1990).
- [13] H. Kamimura, M. Eto. J. Phys. Soc. Jpn. **59**, 3053 (1990).
- [14] S.G. Ovchinnikov, I.S. Sandalov. Physica **C198**, 607 (1989).
- [15] V.J. Emery, Reiter. Phys. Rev. **B38**, 11 938 (1988); **b41**, 7247 (1990).

- [16] В.О. Wells et al. Phys. Rev. Lett. **74**, 964 (1995).
- [17] В.Ф. Елесин, В.А. Кашурников. ЖЭТФ **106**, 12, 1773 (1994).
- [18] M. Grilli, C. Castellani, C. Di Castro. Phys. Rev. **B42**, 6233 (1990).
- [19] A. Fujimori, Y. Tokura et al. Phys. Rev. **B40**, 10, 7303 (1989).
- [20] A. Nazarenko, K.J.E. Vos, S. Haas et al. J. Supercond. **8**, 671 (1995).
- [21] J.C. Hubbard. Proc. Roy. Soc. **A276**, 238 (1963).
- [22] С.Г. Овчинников. ЖЭТФ **102**, 127 (1992).
- [23] С.Г. Овчинников. ЖЭТФ **107**, 726 (1995).
- [24] S.V. Lovtsov, V.Yu. Yushankhai. Physica **C179**, 159 (1991).
- [25] J.H. Jefferson, H. Eskes, L.F. Feiner. Phys. Rev. **B45**, 7959 (1992).
- [26] Р.О. Зайцев. ЖЭТФ **68**, 207 (1975).
- [27] Б.Т. Гейликман. УФН **109**, 65 (1973).
- [28] L.F. Mattheiss. Phys. Rev. **B42**, 354 (1990).
- [29] Р.О. Зайцев, В.А. Иванов. ФТТ **29**, 8, 2554 (1987).
- [30] В.Н. Локтев. ФНТ **22**, 3 (1996).