

Изв. АН Эстонии. Физ. Матем., 1991, 40, № 1, 58—61

<https://doi.org/10.3176/phys.math.1991.1.09>

УДК 538.945

Владимир ХИЖНЯКОВ*, Эрнст СИГМУНД**, Григорий ЗАВТ*

БАРЬЕР МЕЖДУ СВОБОДНЫМ И ФЕРРОНЫМ СОСТОЯНИЯМИ ДЫРКИ В СВЕРХПРОВОДЯЩИХ КУПРАТАХ

Vladimir HIZNIAKOV, Ernst SIGMUND, Grigori ZAVT. BARJÄÄR VABADE JA FERROONI TÕUPI
AUKSEISUNDITE VAHEL ÜLIJUHTKUPRAATIDES

Vladimir HIZHNYAKOV, Ernst SIGMUND and Grigori ZAVT. BARRIER BETWEEN FREE AND
FERRON-TYPE HOLE STATES IN SUPERCONDUCTIVE CUPRATES

Как известно [1], лантановый и иттриевый купраты при активации Sr, Ca, Ba или при дополнительной оксидации переходят из диэлектрической антиферромагнитно упорядоченной фазы в металлическую (нормальную или сверхпроводящую) немагнитную фазу. За это превращение ответственны возникающие при активации и оксидации носители тока — дырки, которые перестраивают вокруг себя антиферромагнитный (АФ) порядок в ферромагнитный [2]. По теоретическим [2, 3] и экспериментальным [4] оценкам, возникающий вокруг дырки ферромагнитно упорядоченный кластер (феррон) содержит ~ 10 — 20 ионов Cu^{2+} с параллельными спинами; он практически неподвижен, но внутри кластера дырка движется свободно. Поэтому когда число дырок возрастает настолько, что образуются составные (фрактальные) кластеры протекания, АФ-порядок нарушается и возникает металлическая проводимость (вначале лишь по перколяционной сетке, а позднее, при дальнейшем росте концентрации дырок — во всем объеме вследствие полной металлизации системы).

Помимо активации или оксидации лантанового и иттриевого купратов, дырки могут создаваться и в чистых кристаллах La_2CuO_4 и $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ при их оптическом возбуждении. В этом случае поглощение фотона с энергией $\geq 1,8$ эВ вызывает перенос электрона от иона O^{2-} к соседнему иону Cu^{2+} в CuO_2 -плоскости. В результате образуются диамагнитный ион Cu^{1+} и дырка в соседней плакете CuO_4 . Рассматриваемый оптический переход с переносом заряда имеет наибольшую вероятность при сохранении ориентации спинов электронов, чему соответствует создание электронно-дырочной пары в CuO_2 -плоскости с ненарушенным АФ-порядком. Подвижность электрона по АФ-упорядоченной подрешетке ионов Cu^{2+} очень мала, а подвижность дырки по немагнитной подрешетке ионов O^{2-} значительна (ширина верхней дырочной зоны $\sim t \sim 0,3$ эВ). Поэтому электрон и дырка легко разделяются и могут некоторое время существовать независимо друг от друга.

* Eesti Teaduste Akadeemia Füüsika Instituut (Институт физики Академии наук Эстонии). 202400 Tartu, Riia 142. Estonia.

** Institut für theoretische Physik Hochschule Stuttgart. (Институт теоретической физики, Штуттгартский университет) Pfaffenwaldring 57, 7000. Stuttgart 80. BRD.

За это время часть дырок может превратиться в имеющие более низкую электронную энергию ферроны и также локализоваться. Вероятность последнего процесса, однако, зависит от того, существует ли энергетический барьер между состояниями свободной дырки и ферронным. Ниже покажем, что барьер действительно имеется, его высота по порядку величины равна $2 \cdot 10^{-2}$ эВ. Такой барьер должен приводить к значительной зависимости релаксации свободных дырок в ферроны от температуры T , что может, в частности, проявляться в кинетике рекомбинационного излучения.

Рассмотрим в качестве основного состояния $|0\rangle$ АФ-упорядоченное состояние CuO_2 -плоскости, содержащей ионы Cu^{2+} и O^{2-} . В этом состоянии $d_{x^2-y^2}$ -зона Cu заполнена электронами наполовину, а $p_{x,y}$ -зона O заполнена полностью (все остальные d -состояния меди и p -состояния кислорода также полностью заполнены). Оно отделено от первого возбужденного состояния значительной энергетической щелью ($\sim 1,8$ эВ), что связано с большой величиной энергии кулоновского отталкивания U двух $d_{x^2-y^2}$ -электронов, находящихся на одном ионе меди. Нас интересуют свойства одной дырки в состоянии $|0\rangle$. Рассмотрим эти свойства в приближении статических спинов Cu^{2+} в двух случаях: 1) дырка движется по подрешетке, содержащей ионы кислорода O^{2-} и ионы Cu^{2+} только одного (параллельного дырке) спина σ (здесь учитывается, что вследствие принципа Паули дырка со спином σ не может падать на ионы Cu^{2+} со спином $-\sigma$) и 2) у одного из ионов Cu^{2+} спин перевернут; дырка движется в такой же подрешетке, как и в первом случае, но испытывает дополнительно влияние локализованного перевернутого спина.

Рассматриваемую систему опишем полученным в [2] эффективным гамильтонианом

$$H = H_0 + H_T + H_t, \quad (1)$$

где

$$H_0 = \varepsilon_d \sum_{m\sigma} \hat{n}_{m\sigma}^{(d)} + \varepsilon_p \sum_{m'\sigma} \hat{n}_{m'\sigma}^{(p)} \quad (2)$$

— сумма одночастичных гамильтонианов $d_{x^2-y^2}$ и $p_{x,y}$ дырок, ε_d и ε_p — соответствующие энергии, $\hat{n}_{m\sigma}^{(d)} = d_{m\sigma}^+ d_{m\sigma}$ и $\hat{n}_{m'\sigma}^{(p)} = p_{m'\sigma}^+ p_{m'\sigma}$ — операторы числа частиц, $d_{m\sigma}^+$ и $p_{m'\sigma}^+$ — операторы рождения соответствующих дырок на узлах меди (m) и кислорода (m'); учитываются только те $p_{x,y}$ -функции кислорода, которые направлены на соседние атомы меди,

$$H_T = T \sum_{(mm')\sigma} (d_{m\sigma}^+ p_{m'\sigma} + C_c) (1 - \hat{n}_{m-\sigma}^{(d)}) \quad (3)$$

— гамильтониан гибридизации $d_{x^2-y^2}$ - и $p_{x,y}$ -состояний,

$$H_t = -t \sum_{(m'm_1')\sigma} (p_{m'\sigma}^+ p_{m_1'\sigma} + C_c) \quad (4)$$

— оператор кинетической энергии, дырок, двигающихся по кислородной подрешетке, $t = (t_\sigma + t_\pi)/2$, t_σ и t_π — σ — σ и π — π интегралы перекрывания p -состояний соседних ионов кислорода, (mm') и $(m'm_1')$ означают, что суммы берутся по ближайшим парам Cu — O и O — O соответственно. Примем, как обычно, следующие значения параметров: $T \sim 1,5$ эВ, $t \sim 0,3$ эВ, $\varepsilon = \varepsilon_d - \varepsilon_p \sim T$.

Ввиду спинового запрета, описываемого оператором проектирования $(1 - \hat{n}_{m-\sigma}^{(d)})$, гамильтониан H_T действует только в пределах одной плакеты CuO_4 . Поэтому взаимодействие H_T приводит к расщеплению дырочной зоны на 5 подзон с энергиями

$$\begin{aligned} E_1 &= 0, \\ E_2 &= E_3 = E_4 = \Omega - \varepsilon/2, \\ E_5 &= 2\Omega, \end{aligned} \quad (5)$$

где $\Omega = (4T^2 + \varepsilon^2/4)^{1/2}$ (за начало отсчета принята энергия нижней дырочной зоны). Ширина зон, определяемая оператором H_t , по порядку величины равна t . Нижняя зона отстоит на большее (по сравнению с ее шириной) расстояние $\geq 2T$ от остальных зон и поэтому может быть рассмотрена самостоятельно. Дырки в этой зоне описываются гамилтонианом

$$h = -t_1 \sum_{(mm_1)} (c_m^+ c_{m_1} + C_c), \quad (6)$$

где

$$c_m^+ = \sin \alpha d_{m\sigma}^+ + \frac{1}{2} \cos \alpha \sum_{(m')} p_{m'\sigma}^+, \quad (7)$$

$t_1 = t \cos^2 \alpha/2$, $\alpha = \arctan 4T/(\varepsilon + 2\Omega)$. В рассматриваемом случае $|\varepsilon| \leq T$ имеем $\cos \alpha \approx \sin \alpha \approx 1/\sqrt{2}$, $t_1 \approx t/4$.

Нас интересует энергия дырочного волнового пакета в следующих двух случаях: 1) в идеальной АФ-упорядоченной CuO_2 -решетке и 2) в такой же решетке, но с одним перевернутым спином.

Рассмотрим вначале первый случай. Выберем дырочный пакет в простейшем экспоненциальном виде

$$|\psi_L\rangle = A_L \sum_{m_x, m_y = -\infty}^{\infty} \exp[-(|m_x| + |m_y|/2L)] p_{m_x, m_y}^+ |0\rangle, \quad (8)$$

где $A_L = (2L)^{-1}$ (m_x и m_y нумеруют узлы плакеты CuO_4 в x - и y -направлениях). Энергия этого пакета равна

$$E_L^{(0)} = \langle \psi_L | h | \psi_L \rangle \approx -4t_1 + \frac{t_1}{2L^2} \quad (L \gg 1). \quad (9)$$

Рассмотрим теперь второй случай. Учтем, что при перевороте спина магнитная энергия решетки возрастает на $E_s \sim 0,15$ эВ [2]. Ферронное состояние, в которое переходит рассматриваемый пакет при $L=1$, строится из состояния центрального иона меди $|\psi_0\rangle = d_{0\sigma}^+ |0\rangle$ и антисимметричных комбинаций состояний ближайших четырех плакет CuO_4 . Из пяти таких комбинаций дают вклад только две $|\psi_1\rangle$ и

$$|\psi_2\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}} |\psi_1\rangle - \frac{2}{\sqrt{3}} \sum_{(m')} p_{m'\sigma}^+ |0\rangle$$

((m') означает, что сумма берется по четырем ионам кислорода, окружающим центральный ион меди). Минимальную энергию имеют состояния $|\psi_1\rangle$ (энергия $E_1 = 0$) и

$$|\psi(0)\rangle = \sin \beta \cdot |\psi_0\rangle + \cos \beta |\psi_2\rangle, \quad (10)$$

где $\beta = \arctan 2\sqrt{3}T/(\varepsilon + (12T^2 + \varepsilon^2)^{1/2}) \approx \pi/4$, (энергия $E_0 = \Omega - (3T^2 + \varepsilon^2/4)^{1/2} \approx 0,27T$), которые и дают основной вклад в ферронное состояние:

$$|\psi_1^f\rangle \cong a_1 |\psi(0)\rangle + \sqrt{1 - a_1^2} |\psi_1\rangle \quad (11)$$

($a_1 \approx 1/\sqrt{2}$). Энергия этого состояния при $t_1 = 0$

$$E_1^f = E_s + \frac{1}{2} (E_0 - (4T^2 \sin^2 \alpha \sin^2 \beta + E_0^2)^{1/2}) \approx E_s - 0,4T \quad (12)$$

практически совпадает с точным значением $E^f = E_s - 0,45 T$ (при $\varepsilon = 0$) [2].

Ферронный пакет конечного размера можно ввести, обобщив формулу (11) на конечное L :

$$|\Psi_L^f\rangle = a_L |\psi(0)\rangle + \sqrt{1 - a_L^2} |\Psi_L\rangle. \quad (13)$$

Энергия этого пакета равна

$$E_L^f \simeq E_s + a_L^2 \left(E_0 + \frac{3}{2} t \cos^2 \beta \right) + \sqrt{1 - a_L^2} E_L^{(0)} + 2TA_L a_L \sqrt{1 - a_L^2} \sin \alpha \sin \beta.$$

Неизвестный пока параметр $a_L (\ll 1)$ определим из условия минимума энергии пакета. Мы получим

$$a_L \approx \frac{T \sin \alpha \sin \beta}{L(2E_0 + 3t \cos^2 \beta)} \sim \frac{0,93}{L(1 + 2,8t/T)} \sim \frac{2}{3L} \quad (L \gg 1)$$

($t \approx 0,2 T$). Это дает

$$E_L^f \approx E_s + E_L^{(0)} - \frac{T^2 \sin^2 \alpha \sin^2 \beta}{2L^2(2E_0 + 3t \cos^2 \beta)} \approx E_s + E_L^{(0)} - \frac{T^2}{4L^2(1,1T + 3t)}. \quad (14)$$

Отсюда следует, что в случае $t < 0,7 T$ энергия ферронного пакета уменьшается с уменьшением его радиуса. Поэтому устойчивыми являются ферронный пакет малого радиуса (феррон) и свободная дырка большого радиуса. При этом между свободной делокализованной дыркой (с энергией $E_\infty^{(0)} = -t$) и ферроном имеется барьер

$$\delta \sim E_s(1,1t/T + 2(t/T)^2)/2. \quad (15)$$

Учитывая, что $E_s \sim 0,15$ эВ, получаем оценку высоты барьера $\delta \sim 0,02$ эВ. Барьер такой высоты должен существенно затруднять релаксацию оптически созданной свободной дырки в ферронное состояние при низкой температуре и приводить к сильной температурной зависимости этого процесса. Этот вывод данной теории может быть проверен экспериментально, например, при исследовании температурной зависимости кинетики рекомбинационного излучения рассмотренных здесь кристаллов La_2CuO_4 и $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Изюмов Ю. А., Плакида Н. М., Скрыбин Ю. Н. УФН, 1989, **159**, 621—663.
2. Hizhnyakov, V., Sigmund, E. Physica C, 1988, **156**, 655—666.
3. Hizhnyakov, V., Kristoffel, N., Sigmund, E. Physica C, 1989, **160**, 119—123.
4. Zuo, F., Chen, X. D., Gaines, J. R. Phys. Rev. B, 1988, **38**, 901—904.

Поступила в редакцию
28/VI 1990