

ВАЛЕНТНЫЕ ДЕЛОКАЛИЗОВАННЫЕ ЭЛЕКТРОНЫ ДВУМЕРНОГО
СЛОЯ CuO_2 В ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ СВЕРХПРОВОДНИКАХ

© 1995 г. А. Л. Чугреев, И. А. Мисуркин

Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова, Москва

Поступила в редакцию 24.03.94 г.

Обсуждена проблема теоретического описания электронной структуры оксидов металлов первого переходного периода. Предложена модель, описывающая электронную структуру CuO_2 -слоя купратных высокотемпературных сверхпроводников, в основе которой лежит разделение электронов CuO_2 -слоя на две группы: валентные электроны и локализованные d -электроны. В приближении самосогласованного поля получены уравнения для делокализованных валентных электронов CuO_2 -слоя. Обнаружено, что в предложенной модели La_2CuO_4 является диэлектриком вследствие четного числа валентных электронов в элементарной ячейке CuO_2 -слоя (в полном согласии с экспериментальными данными).

Открытие высокотемпературной сверхпроводимости (ВТСП) в оксидах меди [1] и последующие экспериментальные исследования физических свойств высокотемпературных сверхпроводников поставило много вопросов перед теорией твердого тела. Большое число (>100) различных теорий ВТСП, известных в настоящее время, само по себе является отражением тех трудностей, с которыми столкнулась теория. Мы считаем, что значительная их часть связана с более общей и более старой проблемой корректного описания электронной структуры оксидов переходных металлов, которая связана со специфическими свойствами d -оболочки переходных металлов в этих соединениях, и обсуждалась, например, еще в книге Харрисона [2].

Известно [2], что в кристаллах оксидов переходных металлов (MnO , FeO , CoO , NiO) d -электроны каждого иона металла образуют локализованную группу электронов, ответственную за мультиплетную структуру спектральных термов иона металла и за магнитные свойства таких кристаллов. В данных кристаллах d -электроны не коллективизируются, т.е. не включаются в зонную структуру, и по этой причине указанные оксиды являются антиферромагнитными диэлектриками [2]. В TiO и VO d -электроны локализованы слабее, чем в оксидах атомов остальной части первой группы переходных металлов. Эти электроны более подвижны, и TiO и VO оказываются металлами [2]. В кристаллах со структурой перовскита (KMnF_3 , KFeF_3 , KCoF_3 , KCuF_3) атомы переходных металлов тоже сохраняют при себе локализованную группу $3d$ -электронов, которая ответственна за мультиплетную структуру термов и магнитные свойства этих диэлектрических кристаллов. Для описания электронной струк-

туры кристаллов KMnF_3 и KNiF_3 Хаббард [3] развил специальный метод расчета, в котором d -электроны выделялись в локализованную группу, причем были учтены электронная корреляция d -электронов и эффекты ковалентности связи металл-фтор.

Возможность изменения числа d -электронов в ионе металла в кристалле и переноса d -электрона в зону проводимости (или d -дырки в валентную) зависит от деталей строения кристалла, которые трудно учесть. Рассматривая эту проблему, авторы [4] оценили энергию возбуждения d -электрона в зонное состояние для монооксидов переходных металлов первой группы и нашли, что в TiO она отрицательна, в VO – мала (0.5 эВ), а в других оксидах – велика (2 - 3 эВ). Эта оценка оправдывает коллективизацию d -электронов в TiO и VO и их локализованное описание в других монооксидах [2]. По-существу, проблема с d -электронами в кристаллах осталась нерешенной: просто, когда зонный расчет с полной коллективизацией d -электронов приводил к неверному ответу (например, получался металл вместо антиферромагнитного диэлектрика), ситуация исправлялась "руками" путем выделения d -электронов в группы при каждом ионе и исключения их из числа зонных электронов.

Работа Хаббарда [3], где было намечено правильное решение проблемы d -электронов в перовскитах, при этом осталась неустраиваемой, по-видимому, вследствие довольно сложного (не хартри-фоковского, не зонного) метода расчета. Кроме того, удалось объяснить только половину величины наблюдаемых эффектов, так как в работе [3] были использованы электронные параметры, вычисленные теоретически, что вряд ли правильно, как показывает современный опыт

расчетов сложных многоэлектронных систем. В развитом нами методе расчета электронной структуры комплексов переходных металлов [5] была использована система полуэмпирических электронных параметров, что в сочетании с правильными идеями работы [3] позволило с большой точностью описать энергии $d-d$ -переходов в исследуемых комплексах.

Общий вывод, который можно сделать из рассмотрения оксидов переходных металлов первой группы [2], состоит в том, что $3d$ -электроны в оксидах металлов, как правило, следует рассматривать как локализованную группу электронов.

Аналогичная трудность с описанием электронной структуры известна для комплексов переходных металлов (КПМ) (см. обсуждение этого вопроса в [5]). Она проявляется в том, что расчет КПМ в приближении самосогласованного поля (эквивалентного зонному приближению для кристаллов) не может описать правильную спиновую мультиплетность термов КПМ, которая обусловлена локализованными d -электронами. Для преодоления этой трудности для КПМ был предложен новый расчетный метод [5], в котором электроны комплексов переходных металлов первой группы в состоянии окисления II (M^{2+}) были разбиты на две группы: 1) d -электроны на $3d$ -орбиталях металла, 2) электроны лигандов, которые располагаются на валентных АО лигандов и на $4s$ - (и $4p$ -) АО металла.

Предложенный метод во многом похож на метод Хаббарда [3]. Главное здесь то, что волновая функция нулевого приближения представлялась в виде произведения волновой функции валентных электронов (она выбиралась в приближении самосогласованного поля в базисе валентных орбиталей молекул-лигандов и $4s$ - и $4p$ -АО центрального атома металла) и волновой функции $3d$ -электронов (она рассчитывалась точно для всех d -электронов на пяти d -орбиталях с полным учетом внутриатомного взаимодействия d -электронов). Такое разделение электронов на две группы, которое упрощало решение проблемы об электронном строении комплекса, было возможно благодаря достаточно большой энергии переноса d -электрона в систему электронов лиганда. Соответствующие оценки этой энергии, сделанные в [5], подобны оценкам для оксидов переходных металлов [4].

Сверхпроводящие электроны в $(La, M)_2CuO_4$ и других ВТСП-оксидах меди, как полагают, расположены в CuO_2 -слое. На это указывают зависимости критической температуры сверхпроводника T_c от длины связи $Cu-O$ [6, 7] и сильная зависимость T_c от введения чужеродных атомов металла в CuO_2 -слой [8, 9]. При описании электронной структуры CuO_2 -слоя мы учтем отмеченные выше особенности строения оксидов переходных

металлов и КПМ. Будем считать, что группа из девяти $3d$ -электронов меди локализована, а зоны CuO_2 -слоя образованы из $2p$ -орбиталей атомов кислорода и $4s$ -орбиталей атомов меди. В нулевом приближении волновую функцию электронов CuO_2 -слоя запишем в виде произведения

$$\Psi(CuO_2) = \prod_i \psi_i(3d^9) \Psi(O2p, Cu4s), \quad (1)$$

$$\Psi(O2p, Cu4s) = \prod_k \psi_k.$$

Здесь $\psi_i(3d^9)$ – волновая функция девяти d -электронов i -го атома Cu , $\Psi(O2p, Cu4s)$ – волновая функция валентных электронов слоя. Эту функцию мы представили в виде детерминанта заполненных одноэлектронных функций ψ_k , которые делокализованы по слою и являются линейными комбинациями АО $O2p$ и $Cu4s$. Мы представляем гамильтониан электронов CuO_2 слоя в виде:

$$H = \sum_i H_{dd}^i + H_{ps} + H_{int}, \quad (2)$$

где H_{dd}^i – гамильтониан d -электронов i -го атома Cu , H_{ps} – гамильтониан валентных электронов слоя, H_{int} – оператор взаимодействия двух подсистем электронов слоя (d -электронов и валентных). При записи волновой функции в виде (1) мы пренебрегли в нулевом приближении взаимодействием между подсистемами электронов слоя. Если мы заинтересуемся магнитными свойствами, то магнитная структура слоя получится в результате учета взаимодействия между группами d -электронов отдельных ионов меди через систему коллективизированных электронов. Если нас будут интересовать свойства проводимости в системе коллективизированных электронов, то влияние d -системы на эти электроны тоже можно будет учесть либо по теории возмущений, либо методом эффективного гамильтониана, как в [5].

Таким образом, при построении модели электронной структуры слоя CuO_2 в ВТСП-оксидах мы постарались идти наиболее общим путем, рассмотрев широкий класс оксидов и комплексов переходных металлов [2, 5] и проанализировав структуру волновых функций для этих соединений. Авторы современных теорий ВТСП строили модели электронной структуры скорее из принципа достаточности для воспроизведения тех или иных свойств, а не из анализа реальной структуры. Заметим, что в однозонных моделях Андерсона [10] и Джанга и Райса [11], в двухзонных моделях Эмери и Рейтера [12 - 14] и других [15, 16] особая роль d -электронов меди была учтена только тем, что для электрона на $3d_{x^2-y^2}$ -орбитали, которая включалась в систему зон, было явно

учтено взаимодействие (отталкивание) электронов, как в гамильтониане Хаббарда. На самом деле, есть все основания полагать, что $3d$ -электроны меди скоррелированы настолько сильно, что для них следует не только учесть все остальные внутриатомные взаимодействия, но и выделить эту группу электронов в волновой функции (см. (1)), следуя другой работе Хаббарда [3]. Заметим также, что об устойчивости группы ($3d^9$) именно в оксидах меди свидетельствует известный в кристаллохимии факт, что в указанных соединениях медь почти всегда находится в состоянии окисления II, т.е. в виде Cu^{2+} или $\text{Cu}(3d^9)$.

Перейдем теперь к формальным построениям. Рассмотрим двумерный слой CuO_2 . В качестве базиса АО (см. рисунок) в каждой ячейке выберем $3d_{x^2-y^2}$ - и $4s$ -орбитали атома Cu и лежащие в плоскости $2p$ -орбитали двух атомов O. Орбитали атомов кислорода можно классифицировать как орбитали σ - и π -типа по отношению к связям Cu-O. В дальнейшем базисные орбитали π -типа будут иметь штрих в качестве верхнего индекса.

Наша модель содержит шесть АО на элементарную ячейку. В соответствии с приведенным выше анализом иерархии взаимодействий в CuO_2 -слое, его гамильтониан может быть записан в виде

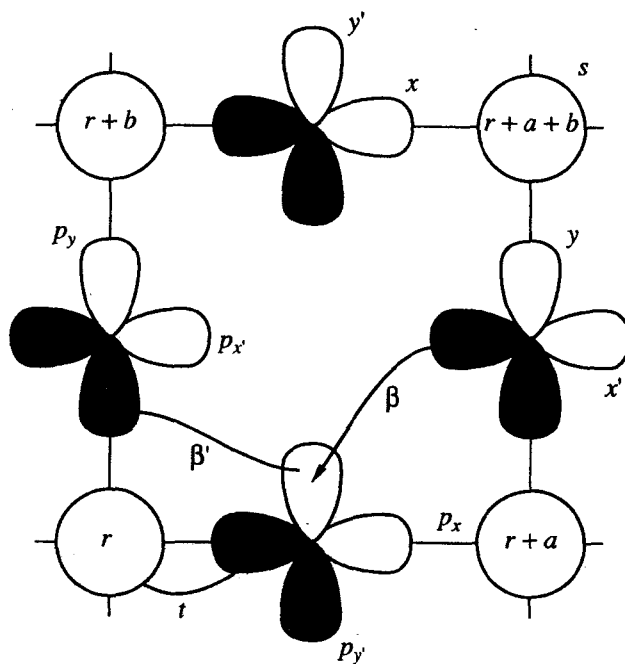
$$H = \sum_r [H_d(r) + H_A(r) + H_{dA}(r)]. \quad (3)$$

Суммирование по r распространяется на все элементарные ячейки слоя. Оператор $H_d(r)$ описывает локальные состояния электронов на d -орбиталях иона Cu^{2+} в r -й элементарной ячейке. Оператор $H_A(r)$ описывает электроны на атомах кислорода и на $4s$ -орбиталях атома меди r -й элементарной ячейки. Эти состояния мы будем считать делокализованными и описывать при помощи зонной модели. Оператор $H_{dA}(r)$ описывает взаимодействие между локализованной и делокализованной подсистемами и в дальнейшем будет рассматриваться как возмущение.

Оператор d -электронов может быть записан в простом виде

$$H_d(r) = \epsilon_d \sum_{\sigma} n_{dr\sigma} + U_{dd} n_{dr\uparrow} n_{dr\downarrow}, \quad (4)$$

где $n_{dr\sigma}$ – оператор числа d -электронов на $3d_{x^2-y^2}$ -орбитали атома меди. Первое слагаемое представляет одноэлектронную энергию d -электрона, а второе – хаббардовское взаимодействие d -электронов с противоположными спинами. Параметры ϵ_d и U_{dd} этого гамильтониана должны быть подобраны с учетом электронной структуры всей d -оболочки и общего вида (1) волновой функции CuO_2 -слоя. Граничным условием при подборе указанных параметров является требование,



Базисные орбитали атомов меди (s) и кислорода (x, y, x', y') и параметры перескока электронов (t, β, β') для CuO_2 -слоя.

чтобы допирование слоя не приводило к изменению числа d -электронов.

Оператор коллективизированных электронов имеет вид

$$H_A(r) = H_{1A}(r) + H_{2A}(r), \quad (5)$$

$$H_{1A}(r) = \epsilon_s \sum_{\sigma} n_{sr\sigma} + U_{ss} n_{sr\uparrow} n_{sr\downarrow} + \epsilon_p \sum_{\sigma} (n_{xr\sigma} + n_{yr\sigma}) + U_{pp} (n_{xr\uparrow} n_{xr\downarrow} + n_{yr\uparrow} n_{yr\downarrow}) + \epsilon_p \sum_{\sigma} (n_{x'r\sigma} + n_{y'r\sigma}) + U_{pp} (n_{x'r\uparrow} n_{x'r\downarrow} + n_{y'r\uparrow} n_{y'r\downarrow}) + \sum_{\sigma, \tau} U_{pp'} (n_{xr\sigma} n_{y'r\tau} + n_{yr\sigma} n_{x'r\tau}),$$

$$H_{2A}(r) = t \sum_{\sigma} ((s_{r\sigma}^+ x_{r\sigma} + s_{r\sigma}^+ y_{r\sigma}) - (x_{r\sigma}^+ s_{r+a\sigma} + y_{r\sigma}^+ s_{r+b\sigma})) + h.c. - \beta \times \times \sum_{\sigma} (x_{r\sigma}^+ y_{r\sigma} - x_{r\sigma}^+ y_{r+a\sigma} - y_{r\sigma}^+ x_{r+b\sigma} + x_{r\sigma}^+ y_{r+a-b\sigma} + x_{r\sigma}^+ y_{r\sigma}' - y_{r\sigma}^+ x_{r+a\sigma}' - x_{r\sigma}^+ y_{r+b\sigma}' + y_{r\sigma}^+ x_{r+a-b\sigma}') + h.c. + \beta' \sum_{\sigma} (x_{r\sigma}^+ x_{r\sigma}' + x_{r\sigma}^+ x_{r+a\sigma}' + x_{r\sigma}^+ x_{r-b\sigma}' + x_{r\sigma}^+ x_{r+a-b\sigma}' + y_{r\sigma}^+ y_{r\sigma}' + y_{r\sigma}^+ y_{r+a\sigma}' + y_{r\sigma}^+ y_{r-b\sigma}' + y_{r\sigma}^+ y_{r-a-b\sigma}') + h.c.$$

Здесь $c_{r\sigma}^+$ и $c_{r\sigma}$ ($c_{r\sigma} \equiv s_{r\sigma}, x_{r\sigma}, y_{r\sigma}, x'_{r\sigma}, y'_{r\sigma}$) – операторы рождения и уничтожения электрона с проекцией σ на орбиталях элементарной ячейки CuO_2 -слоя с координатой r (см. рисунок). Операторы числа электронов определены стандартным образом: $n_{s\sigma} \equiv s_{r\sigma}^+ s_{r\sigma}$, $n_{x\sigma} \equiv x_{r\sigma}^+ x_{r\sigma}$ и т.д. Положительные параметры t , β и β' описывают перескоки электронов между орбиталями слоя (см. рисунок). Параметры ϵ_s и ϵ_p представляют собой энергии притяжения к остову для электрона на $4s$ -орбитали меди и $2p$ -орбитали кислорода соответственно; параметры U_{ss} , U_{pp} и $U_{pp'}$ – энергии кулоновского отталкивания двух электронов, занимающих $4s$ -орбиталь атома меди, $2p$ -орбиталь атома кислорода и разные $2p$ -орбитали одного атома кислорода соответственно. Параметр обменного взаимодействия электронов на разных орбиталях атома кислорода включен в $U_{pp'}$, что позволило упростить выражение для $H_{1A}(r)$; $h.c.$ – эрмитово сопряжение.

При определении волновой функции электронов слоя (формула (1)), будем поступать в соответствии с методом работы [5] и на первом этапе найдем функцию коллективизированных электронов $\Psi(\text{O}2p, \text{Cu}4s)$ в рамках приближения Хартри–Фока (ХФ). Для этого построим модельный гамильтониан приближения ХФ для коллективизированных (валентных) электронов, и предположим, что в первом приближении можно пренебречь взаимодействием валентных электронов с локализованными d -электронами меди. В настоящей работе мы сосредоточимся на решении задачи о свойствах коллективизированных электронов CuO_2 -слоя.

Для получения модельного гамильтониана приближения ХФ следует заменить произведения четырех фермионных операторов в гамильтониане $H_A(r)$ по следующей схеме:

$$c_1^+ c_2 c_3^+ c_4 \longrightarrow (c_1^+ c_2) c_3^+ c_4 + c_1^+ c_2 (c_3^+ c_4) - (c_1^+ c_4) c_3^+ c_2 - c_1^+ c_4 (c_3^+ c_2).$$

Средние $\langle \dots \rangle$ должны быть вычислены с однодетерминантным состоянием приближения ХФ, которое еще предстоит найти. Тем не менее, общая форма средних может быть выбрана заранее с тем, чтобы вариационная функция удовлетворяла определенным условиям симметрии. Например, мы положим средние вида $\langle c_\sigma^+ c_{-\sigma} \rangle$ равными нулю, что эквивалентно требованию, чтобы ХФ-состояние имело определенную проекцию спина.

Переход к ХФ-приближению не изменяет резонансную часть гамильтониана $H_{2A}(r)$, описывающую перескоки электронов между узлами. Одноцентровая часть эффективного гамильтониана

коллективизированных электронов принимает следующий вид:

$$H_{1A}(r) = \sum_{\sigma} (\alpha_s n_{s\sigma} + \alpha_p (n_{x\sigma} + n_{y\sigma}) + \alpha_{p'} (n_{x'r\sigma} + n_{y'r\sigma})), \quad \alpha_s = \epsilon_s + U_{ss} n_s / 2, \\ \langle n_{s\sigma} \rangle = n_s / 2, \quad \alpha_p = \epsilon_p + U_{pp} n_p / 2 + U_{p'p} n_{p'}, \quad (6) \\ \langle n_{x\sigma} \rangle = \langle n_{y\sigma} \rangle = n_p / 2, \quad \alpha_{p'} = \epsilon_{p'} + U_{pp'} n_{p'} / 2 + U_{p'p} n_{p'}, \quad \langle n_{x'r\sigma} \rangle = \langle n_{y'r\sigma} \rangle = n_{p'} / 2.$$

Мы предположили здесь, что заселенности АО не зависят от номера элементарной ячейки (трансляционная инвариантность) и спиновые плотности в системе делокализованных электронов равны нулю. На этом этапе нет никаких оснований предполагать существование особых ХФ-состояний с нарушенной симметрией (т.е. со спиновыми или зарядовыми волнами) в исследуемой двумерной системе. Вопрос о существовании таких состояний для CuO_2 -слоя требует специального исследования, которое, насколько нам известно, никогда не проводилось.

Поскольку трансляционная симметрия системы не была нарушена введением узельных средних n_s , n_p и $n_{p'}$, переход к квазиимпульсному представлению приводит к задаче о диагонализации матриц конечного размера в каждой точке k зоны Бриллюэна. При этом следует ожидать появления пяти электронных зон, так как базис АО для коллективизированных электронов содержит в каждой элементарной ячейке по пять атомных функций.

В базисе блоховских функций вида

$$s_{k\sigma}, \quad \xi_{k\sigma} = e^{ik_x/2} x_{k\sigma}, \quad \eta_{k\sigma} = e^{ik_y/2} y_{k\sigma}, \\ \xi'_{k\sigma} = e^{ik_y/2} x'_{k\sigma}, \quad \eta'_{k\sigma} = e^{ik_x/2} y'_{k\sigma}, \quad (7)$$

где введены операторы $c_{k\sigma}$ в квазиимпульсном представлении

$$c_{k\sigma} = N^{-1/2} \sum_r \exp(-ikr) c_{r\sigma},$$

коэффициенты и энергии собственных состояний для валентных электронов определяются после диагонализации матрицы:

$$\begin{vmatrix} \alpha_s & -2itS_{kx} & -2itS_{ky} & 0 & 0 \\ 2itS_{kx} & \alpha_p & -4\beta S_{kx}S_{ky} & 0 & 4\beta' C_{kx}C_{ky} \\ 2itS_{ky} & -4\beta S_{kx}S_{ky} & \alpha_p & 4\beta' C_{kx}C_{ky} & 0 \\ 0 & 0 & 4\beta' C_{kx}C_{ky} & \alpha_{p'} & -4\beta S_{kx}S_{ky} \\ 0 & 4\beta' C_{kx}C_{ky} & 0 & -4\beta S_{kx}S_{ky} & \alpha_{p'} \end{vmatrix}, \quad (8)$$

где

$$S_{kx} = \sin(k_x/2), \quad S_{ky} = \sin(k_y/2),$$

$$C_{kx} = \cos(k_x/2), \quad C_{ky} = \cos(k_y/2),$$

$$k_x = \mathbf{k} \cdot \mathbf{a}, \quad k_y = \mathbf{k} \cdot \mathbf{b}, \quad -\pi \leq k_x, k_y \leq \pi, \quad |a| = |b|.$$

Матрица (8) тесно связана с матрицей пятизонной модели из работы [17]. Формально отличие состоит в знаках матричных элементов первой строки (столбца) матрицы. По существу же отличие гораздо более глубокое – пятизонная модель [17] рассматривает локализованную $3d_{x^2-y^2}$ -орбиталь меди в качестве одной из АО, участвующих в формировании коллективизированных состояний, в то время как наша модель вместо $3d$ -орбитали включает в рассмотрение диффузную $4s$ -орбиталь атома Cu. Остальные атомные состояния и взаимодействия, учитываемые в двух моделях, формально совпадают, хотя, как мы увидим в дальнейшем, наша модель более полно учитывает взаимодействие коллективизированных электронов. Первый и наиболее важный качественный результат нашей модели – La_2CuO_4 является диэлектриком благодаря четному числу валентных электронов в элементарной ячейке CuO_2 -слоя (теоретическое объяснение этого экспериментального факта до сих пор вызывало большие затруднения в связи с неоправданной коллективизацией d -электронов в CuO_2 -слое, см., например, [18]).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 93-03-04276 и 94-03-09902). Работа одного из авторов (И.А.М.) частично была поддержана грантом Международного научного фонда. Авторы благодарят А.В. Судакова за помощь в подготовке рисунка.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bednorz T.G., Müller K.A. // Z. Phys. B. 1986. В. 64. S. 189.
2. Harrison W.A. Electronic structure and the properties of solids. San Francisco: W.H. Freeman and Co., 1980. (Харрисон У. Электронная структура и свойства твердых тел. Физика химической связи. М.: Мир, 1983. Т. 2.)
3. Hubbard J., Rimmer D.E., Hopgood F.R.A. // Proc. Phys. Soc. 1966. V. 88. P. 13.
4. Koiller B., Falicov L.M. // J. Phys. C. 1974. V. 7. P. 299.
5. Soudakov A.V., Tchougreeff A.L., Misurkin I.A. // Theor. Chim. Acta. 1992. V. 83. P. 389.
6. Kambe S., Kishio K., Kitazawa K. et al. // Chem. Lett. 1987. P. 597.
7. Kishio K., Kitazawa K., Sugii N. et al. // Ibid. 1987. P. 635.
8. Hazegawa T., Kishio K., Aoki M. et al. // Jpn. J. Appl. Phys. 1987. V. 26. P. L337.
9. Kishio K., Hazegawa T., Aoki M. et al. // Ibid. 1987. V. 26. P. L391.
10. Anderson P.W. // Sci. 1987. V. 235. P. 1196.
11. Zhang F.C., Rice T.M. // Phys. Rev. B. 1988. V. 37. P. 3759.
12. Emery V.J. // Phys. Rev. Lett. 1987. V. 58. P. 2794.
13. Emery V.J., Reiter G. // Phys. Rev. B. 1988. V. 38. P. 4547.
14. Emery V.J., Reiter G. // Ibid. 1988. V. 38. P. 11938.
15. Stechel E.B., Jennison D.R. // Ibid. 1988. V. 38. P. 4632.
16. Annett J.F., Martin R.M. // Ibid. 1990. V. 42. P. 3929.
17. Entel P., Zielinski J. // Ibid. 1990. V. 42. P. 307.
18. Kitazawa K. // IBM J. Res. Develop. 1989. V. 33. P. 201.