

СОСТОЯНИЕ RVB В СИСТЕМЕ С ЗАРЯДОВЫМИ СТЕПЕНЯМИ СВОБОДЫ Sm_3Se_4

В.Ю.Ирхин, М.И.Кацнельсон

Необычные свойства полупроводника с промежуточной валентностью Sm_3Se_4 (отсутствие зарядового упорядочения, гигантский линейный член в теплоемкости) объясняются на основе модели квантовой псевдоспиновой жидкости.

В связи с предложенной Андерсоном теорией RVB (резонирующих валентных связей) для металлооксидных высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП) ¹ в последнее время резко возрос интерес к проблеме основного состояния квантовых спиновых систем. Предполагается, что по крайней мере для некоторых решеток возникает состояние спиновой жидкости со свойствами, резко отличающимися от свойств обычного антиферромагнитного состояния. Несмотря на отсутствие свободных носителей тока, в таких системах имеется ферми-поверхность и, следовательно, линейный член в теплоемкости γT . Как экспериментальные данные по теплоемкости ВТСП ^{2, 3}, так и результаты расчетов методом Монте-Карло для моделей Гейзенберга и Хаббарда ^{4, 5} не привели к полной ясности в вопросе о реализации состояния RVB. Здесь мы приведем аргументы в пользу того, что состояние,

аналогичное RVB, может возникать в системах с зарядовыми степенями свободы и, по-видимому, реально существует в Sm_3Se_4 .

В этом соединении ионы Sm^{2+} и Sm^{3+} распределены по кристаллографически эквивалентным узлам в решетке типа Th_3P_4 , причем в отличие от изоструктурного соединения Eu_3S_4 нет признаков зарядового упорядочения вплоть до $T = 0$ ^{6, 7}. Sm_3Se_4 — полупроводник, в котором проводимость прыжкового типа осуществляется по $4f$ -состояниям Sm, а эффекты $f-d$ -гибридизации, важные для других соединений Sm с промежуточной валентностью, несущественны, так как $5d$ -зона лежит на 1 эВ выше E_F . Недавно⁸ в Sm_3Se_4 обнаружен гигантский линейный член в теплоемкости при $T \lesssim 1\text{K}$ с $\gamma \approx 4,5$ Дж/моль·К², что даже больше, чем в системах с тяжелыми фермионами. В совокупности с отсутствием зарядового упорядочения этот факт, по аналогии с¹, наводит на мысль о реализации состояния типа RVB.

Как известно⁹, предпосылкой для возникновения состояния RVB является наличие фрустраций (например, равносторонних треугольников в моделях с антиферромагнитным обменным взаимодействием ближайших соседей). Рассмотрим простую модель с зарядовыми фрустрациями. Пусть в каждой элементарной ячейке \mathbf{R} содержится равносторонний треугольник (узлы $i = 1, 2, 3$). Интегралы переноса между ячейками $t_{ij}^{\mathbf{R}\mathbf{R}'}$ будем считать малыми по сравнению с интегралом переноса τ и кулоновским взаимодействием V между узлами ячейки. Кулоновским взаимодействием между ячейками пренебрегаем, а отталкивание на каждом узле считаем бесконечно большим, что позволяет перейти к модели бесспиновых фермионов

$$H = H_0 + H_1 = \sum_{\mathbf{R}} H_{\mathbf{R}} + \sum_{\mathbf{R} \neq \mathbf{R}'} t_{ij}^{\mathbf{R}\mathbf{R}'} c_{\mathbf{R}i}^+ c_{\mathbf{R}'j} \quad (1)$$

$$H_{\mathbf{R}} = \sum_{i \neq j} (\tau c_{\mathbf{R}i}^+ c_{\mathbf{R}j} + V c_{\mathbf{R}i}^+ c_{\mathbf{R}i} c_{\mathbf{R}j}^+ c_{\mathbf{R}j}).$$

Будем предполагать, что число электронов равно числу элементарных ячеек. Гамильтониан $H_{\mathbf{R}}$ диагонализуется введением новых операторов уничтожения $c_{\alpha} = \sum_i U_{\alpha i} c_i$,

$$c_0 = (c_1 + c_2 + c_3)/\sqrt{3}; \quad c_+ = (c_1 - c_2)/\sqrt{2}; \quad c_- = (c_1 + c_2 - 2c_3)/\sqrt{6}; \quad (2)$$

$$H_{\mathbf{R}} = 2\tau c_{\mathbf{R}0}^+ c_{\mathbf{R}0} - \tau \sum_{\alpha = \pm} c_{\mathbf{R}\alpha}^+ c_{\mathbf{R}\alpha} + (V/2)n_{\mathbf{R}}(n_{\mathbf{R}} - 1); \quad n_{\mathbf{R}} = \sum_{\alpha} c_{\mathbf{R}\alpha}^+ c_{\mathbf{R}\alpha}, \quad (3)$$

так что при $\tau > 0$ основное состояние двукратно вырождено. Применяя обычную операторную теорию возмущений по $t_{ij}^{\mathbf{R}\mathbf{R}'}$ (как при выводе кинетического антиферромагнитного обмена в полярной модели¹⁰), для эффективного гамильтониана взаимодействия ячеек находим

$$H_{int} = PH_1 \frac{1}{E_0 - H_0} H_1 P = \sum_{\mathbf{R}\mathbf{R}'} J_{\mathbf{R}\mathbf{R}'}^{ab} S_{\mathbf{R}}^a S_{\mathbf{R}'}^b + \dots \quad (a, b = x, y, z), \quad (4)$$

где P — оператор проектирования на состояния с одним электроном в каждой ячейке, $S_{\mathbf{R}} = 1/2 \sum_{\alpha, \beta = \pm} c_{\mathbf{R}\alpha}^+ \vec{\sigma}_{\alpha\beta} c_{\mathbf{R}\beta}$ ($\vec{\sigma}$ — матрицы Паули) — операторы псевдоспина,

$$J_{\mathbf{R}\mathbf{R}'}^{ab} = (1/4V) \text{Sp} (\sigma^a \tilde{t}_{\mathbf{R}\mathbf{R}'}^{\mathbf{R}\mathbf{R}'} \sigma^b \tilde{t}_{\mathbf{R}'\mathbf{R}}^{\mathbf{R}'\mathbf{R}}), \quad \tilde{t}_{\alpha\beta}^{\mathbf{R}\mathbf{R}'} = \sum_{ij} U_{\alpha i} U_{\beta j} t_{ij}^{\mathbf{R}\mathbf{R}'}$$

(шпур берется по индексам $\alpha = \pm$). Выражение (4) представляет собой квадратичный по псевдоспинам гамильтониан наиболее общего вида; для конкретных решеток он может упрощаться. Например, если треугольники упакованы в стопку один под другим либо повернуты на 60° друг относительно друга, то в приближении ближайших соседей $t_{ij} = t\delta_{ij}$,

либо $t_{ij} = t(1 - \delta_{ij})$, и в обоих случаях (4) сводится к изотропному гамильтониану Гейзенберга.

Зарядовому упорядочению соответствует, как нетрудно убедиться, состояние с $\langle S_R \rangle \neq 0$. Вследствие фрустраций упорядоченное состояние может разрушаться как для двумерных, так и, в принципе, для трехмерных решеток ¹ с образованием псевдоспиновой жидкости. Анизотропия гамильтониана (4) не является препятствием к этому ⁹. В состоянии RVB величина $\gamma \sim 1/J$ ¹ и в силу малости $|t_{ij}^{RR'}|$ может быть очень большой.

Разумеется, рассмотренная модель слишком груба для реальной структуры Th₃P₄, однако последняя содержит треугольники ближайших соседей и при определенном соотношении параметров, которое по нашему предположению реализуется в Sm₃Se₄, может быть фрустрированной.

Большой интерес представляет также сообщение ¹¹ о росте γ с 200 до 400 мДж/моль·К² в системе Yb₄As_{3-x}P_x при изменении x от 0 до 0,3 (при этом концентрация носителей тока существенно не изменяется и остается на уровне 10^{-3} на атом). Yb₄As₃ имеет структуру анти-Th₃P₄ и испытывает вблизи 300 К зарядовое упорядочение, сопровождаемое структурным превращением ¹². Возможно, легирование фосфором усиливает квантовые эффекты и разрушает упорядоченное состояние (аналогично легированию стронцием La₂CuO₄ ?).

В заключение отметим, что хотя статус теории RVB в связи с проблемой ВТСП сейчас неясен, существование ВТСП без магнитных ионов (BaPb_{1-x}Bi_xO₃, K_{1-x}Ba_xBiO₃) не является однозначным аргументом против нее, так как в таких сверхпроводниках состояние RVB могло бы реализоваться на основе зарядовых, а не спиновых флуктуаций (например, соответствующих упорядочению Ba₂(Bi³⁺Bi⁵⁺)O₆ ¹³).

Литература

1. Anderson P.W. Science, 1987, **235**, 1196; Proc. Int. School of Physics "Enrico Fermi", Varenna, 1987, Amsterdam: North-Holland, 1988; Anderson P.W. et al. Phys. Rev. Lett., 1987, **58**, 2790.
2. Kumagai K. et al. Phys. Rev. Lett., 1988, **60**, 724.
3. Tournier R. et al. J. Mag. Mag. Mater., 1988, **76** – 77, 552.
4. Miyashita S. Proc. Int. Conf. Magnetism, Paris, 1988 (J. de Phys. Colloque).
5. Rice T.M. J. Mag. Mag. Mater., 1988, **76** – 77, 542.
6. Tamaki A. et al. J. Phys. C, 1985, **18**, 5849; J. Mag. Mag. Mater., 1985, **47** – 48, 469.
7. Batlogg B. et al. Sol. St. Comm., 1976, **19**, 673.
8. Furuno T. et al. J. Mag. Mag. Mater., 1988, **76** – 77, 117.
9. Fazekas P., Anderson P.W. Phil. Mag., 1974, **30**, 432.
10. Боголюбов Н.Н. Лекции по квантовой статистике. Киев: Наук. думка, 1949.
11. Nakamura O. et al. J. Mag. Mag. Mater., 1988, **76** – 77, 293.
12. Ochiai A. et al. J. Mag. Mag. Mater., 1987, **63** – 64, 618.
13. De Jongh L.J. Physica C, 1988, **152**, 171.

Институт физики металлов
Уральское отделение Академии наук СССР

Поступила в редакцию
22 марта 1989 г.