

## МОДУЛЯЦИЯ СВЕРХОБМЕНА И КОВАЛЕНТНОЙ СВЯЗИ В МЕТАЛЛОКСИДАХ ФЛУКТУАЦИЯМИ НОСИТЕЛЕЙ ТОКА

Г.Г.Халиуллин

Локальное подавление ковалентной связи медь–кислород носителем тока через внутриатомные корреляции приводит к эффективной электрон-фононной связи, флуктуациям интеграла сверхобмена и экситонному вкладу в притяжение дырок. Обсуждаются изотоп-эффект, релаксация спинов ядер меди.

1. Если релаксационные свойства ядерных спинов кислорода в  $\text{YBaCuO}^1$  представляются более-менее стандартными с точки зрения теории БКШ, то релаксация ядер меди, исследованная различными группами, обнаруживает совершенно необычное поведение. С одной стороны, большие значения скорости релаксации и нелинейный ход при  $T > T_c$  указывают, по-видимому, что: а) релаксация связана не с флуктуациями спинов в зоне проводимости, а с локализованными спинами меди; б) носители движутся в  $p$ -подзоне кислорода<sup>2</sup>, которая не гибридизирована с состояниями меди. Но с другой стороны, скорость релаксации уменьшается ниже  $T_c$  таким образом, как если бы фактор когерентности был как для затухания звука. Последнее обстоятельство наводит на мысль, что спектральная плотность низкочастотных флуктуаций локализованных спинов меди тесно связана с флуктуациями плотности носителей тока.

2. Для выяснения этой возможности рассмотрим более детально связь в паре  $\text{Cu}-\text{O}$  плоскости  $\text{CuO}_2$ , которая в значительной степени носит ковалентный характер. Выигрыш энергии при гибридизации полузаполненной  $d_{x^2-y^2}$  орбитали с заполненным  $p_\sigma$  состоянием равен  $t^2/\Delta$ , где  $\Delta$  – энергия перехода  $(\text{Cu}^{2+} - \text{O}^{2-}) \rightarrow (\text{Cu}^+ - \text{O}^-)$ . Присутствие носителя тока (дырки на  $p_\pi$ -орбитали) в корне меняет ситуацию, хотя состояние  $p_\pi$  само не образует

ковалентную связь с  $d_{x^2-y^2}$  функцией. Во-первых, в состоянии  $O^-$   $p$ -орбитали менее протянуты (как у иона  $F^-$ ) и интеграл переноса  $t' < t$ . Во-вторых, энергия  $\Delta'$  перехода  $(Cu^{2+} - O^-) \rightarrow (Cu^+ - O)$  больше  $\Delta$ , главным образом за счет внутриаомного электростатического притяжения  $-U_{\pi\sigma} n_p n_\sigma$ ,  $n = c_\pi^+ c_\pi$  — плотность дырки на  $p_\pi$ -орбитали. Поэтому ковалентная связь в паре  $Cu^{2+} - O^-$  оказывается практически подавленной, так как  $(t')^2/\Delta' \ll t^2/\Delta$ . Это означает, что движение дырки сопровождается локальной перестройкой химической  $d-p_\sigma$ -связи, что приводит, как показано ниже, к важным следствиям и для магнетизма (флуктуации обменного интеграла), и для сверхпроводимости (нестандартный канал связи с решеткой, экситонный вклад в притяжение дырок).

3. Рассмотрим модельный гамильтониан:

$$\mathcal{H} = \epsilon_d^0 n_d + \epsilon_p^0 n_{p_i} + t_0 (d_{p_i}^+ + p_i^+ d) (1 - n_i) + \tilde{t}_0 (d_{p_i}^+ + p_i^+ d) n_i + t_\pi c_i^+ c_j - U_{\pi\sigma} n_{p_i} n_i - U_{\pi d} n_d n_i, \quad (1)$$

где  $i$  пробегает по кислородным узлам,  $p = p_\sigma$ ,  $c = p_\pi$ ,  $n_i = c_i^+ c_i$ , а  $d = d_1, d_2$  относятся к полузаполненным  $d_{x^2-y^2}$  орбиталиам в тройке  $Cu_1 - O_i - Cu_2$ .  $\tilde{t}_0 = t'_0 - U_{\pi\sigma d}$ , где  $U_{\pi\sigma d} \propto \sqrt{U_{\pi\sigma} U_{\pi d}} \cdot S_\sigma$  — кулоновская гибридизация,  $S_\sigma$  — интеграл перекрывания. Величины  $U_{\pi\sigma} > U_{\pi d} > U_{\pi\sigma d} > 0$  — экранированные как связанными, так и свободными зарядами кулоновские интегралы, Сумма по спинам подразумевается.

4. Если кулоновские параметры  $U$  велики по сравнению с энергией зонного движения  $t_\pi$ , то влияние носителя на ковалентную связь имеет локальный и "мгновенный" характер. В этом случае, исключая возбужденные состояния  $Cu^+$ , находим, что ковалентная энергия связи в тройке  $Cu_1 - O_i - Cu_2$

$$\mathcal{H}_{cov} = -\epsilon_{cov} (1 - n_i) - \tilde{\epsilon}_{cov} n_i, \quad \epsilon_{cov} = \{t_0^2(R_1) + t_0^2(R_2)\} / (\epsilon_d^0 - \epsilon_p^0), \quad (2)$$

$$\tilde{\epsilon}_{cov} = \{\tilde{t}_0^2(R_1) + \tilde{t}_0^2(R_2)\} / (\epsilon_d^0 - \epsilon_p^0 + U_{\pi\sigma} - U_{\pi d}) \ll \epsilon_{cov}.$$

Сильная зависимость интегралов переноса от расстояния приводит к эффективной связи носителя с решеткой. Величина  $\epsilon_{cov}$  более всего чувствительна к изменению длины связи  $R(Cu_1 - Cu_2)$ , а связь с оптическими колебаниями кислорода в гармоническом приближении отсутствует:

$$\delta\epsilon_{cov} = -2\epsilon_{cov} \alpha |\delta R|/R, \quad \alpha = (x'_x/t)_{x=R/2}. \quad (3)$$

Так как  $t_{pd}(R) \sim R^{-4}$ , то  $\alpha \approx 4$ . Распишем  $\delta R$  через операторы фононов:

$$\mathcal{H}_{p-ph} = -\alpha \epsilon_{cov} \frac{i\sqrt{2}}{\sqrt{S\rho v_s^2}} \sum_{kp} \gamma_k \sqrt{\frac{\omega_k}{2}} (b_k - b_{-k}^+) c_{p+k}^+ c_p, \quad (4)$$

$$\gamma_k = (k_x \sin ak_x + k_y \sin ak_y) / ak^2, \quad a = R/2, \quad \rho = (M_{Cu} + 2M_O) / R^2.$$

Здесь  $v_s$ ,  $\omega_k$  — скорость и частота акустического фонона. Происхождение взаимодействия (4) является очень своеобразным. Причина его появления в том, что  $p_\pi$ -дырки, хотя сами не гибридизируются с  $d$ -состояниями (что исключает их локализацию с образованием ковалентных пар), полностью контролируют  $d-p_\sigma$ -связь через внутриаомные корреляции.

Притяжение дырок, обеспечиваемое (4), равно

$$V_{p-p}^{(1)} = - \frac{3(\alpha\epsilon_{cov})^2}{2\rho v_s^2 a_0^2} \beta(k_F), \quad (5)$$

$$\beta(k_F) = \frac{8}{3\pi a^2} \cdot \frac{1}{2k_F} \int_0^{2k_F} \frac{dk}{k^2} \int_0^\pi d\varphi \cos^2 \varphi \sin^2 (ak \cos \varphi) = \frac{8}{3} I(y)/y,$$

$$I(y) = \int_0^y dx (1 - J_0(x) + J_2(x))/x^2, \quad y = 2\sqrt{2}ak_F,$$

$a_0$  — постоянная кислородной подрешетки. Потенциал (5) уменьшается при росте концентрации дырок:  $\beta \approx 1 - (10\pi/27)(n)$ . Если взять  $\epsilon_{cov} \sim 1$  эВ,  $n = 0,2$ ,  $v_s = 5 \cdot 10^5$  см/с, при плотности состояний на атом кислорода  $N = 0,2$  эВ<sup>-1</sup> вклад взаимодействия (5) в параметр  $\lambda$  теории БКШ окажется  $\lambda_{ph}^{(1)} \approx 0,3$ . Что касается обычного электрон-фононного взаимодействия, связанного с модуляцией ширины зоны  $t_\pi$ , то его вклад в  $\lambda$  имеет, по-видимому, значения  $\lambda_{ph}^{(2)} \sim 0,2 \div 0,3$ . При этом основная роль скорее всего принадлежит оптическим колебаниям кислорода с частотой  $\Omega$

5. Аномально большие значения интеграла сверхобмена в ВТСП оксидах указывают на то, что энергия  $d-p_\sigma$ -перехода и кулоновские параметры сильно экранированы. Если при этом окажется  $U_{\pi\sigma} \sim \Delta < 4t_\pi$ , то нарушенная ковалентная связь не будет адиабатически следовать за дыркой, и эффекты запаздывания приведут к экситонному вкладу в притяжение. Покажем это, рассматривая взаимодействие в (1) как возмущение по отношению к зонному движению. Выделяя эффекты среднего поля, и преобразованием  $p_\sigma$ - и  $d$ -операторов переходя к "правильному" базису — к операторам связывающих  $b_i^+$ ,  $b_i$  и антисвязывающих  $a^+$ ,  $a$  состояний "молекулы"  $\text{Cu}_1\text{-O}_i\text{-Cu}_2$ , из (1) находим

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = & \epsilon_a(n_{a_1} + n_{a_2}) + \epsilon_b n_{b_i} + t_\pi c_i^+ c_j - (U_a \delta n_a + U_b \delta n_{b_i}) \delta n_i + \\ & + V(a_1^+ b_i + a_2^+ b_i + \kappa c) \delta n_i + \frac{1}{2} \epsilon_{cov}(R_1) \delta n_i + \frac{1}{2} \epsilon_{cov}(R_2) \delta n_i. \end{aligned} \quad (6)$$

Перенормированные параметры

$$\begin{aligned} \epsilon_a = & \epsilon_d^0 - U_{\pi d} \langle n \rangle + \gamma^2 \Delta_0, \quad \epsilon_b = \epsilon_p^0 - U_{\pi\sigma} \langle n \rangle - 2\gamma^2 \Delta_0, \quad \gamma = t/\Delta_0 < 1, \\ \Delta_0 = & \epsilon_d^0 - \epsilon_p^0 + (U_{\pi\sigma} - U_{\pi d}) \langle n \rangle, \quad t = t_0 - \delta t_0 \langle n \rangle, \quad \delta t_0 = t_0 - \tilde{t}_0, \\ \epsilon_{cov} \approx & 4\gamma \delta t_0, \quad V = \gamma(U_{\pi\sigma} - U_{\pi d}) + \delta t_0, \quad U_a = \epsilon_{cov}/2, \quad U_b = U_{\pi\sigma} - U_{\pi d} - \epsilon_{cov}. \end{aligned} \quad (7)$$

Параметр  $V$  определяет связь  $p_\pi$ -дырок с экситоном — переходом между молекулярными орбиталями. Вычисляя первые неисчезающие диаграммы, находим зарядовые восприимчивости  $\chi_{ab} = 4/\Delta_0$ ,  $\chi_{bb} = \chi_{ab}/(VN)^2$ , и экситонный вклад в  $\lambda$

$$\lambda_{ex} = \lambda_{ex}^0 / (1 - 2\lambda_{ex}^0) = \frac{4}{\Delta} V^2 N (1 + U^2 N^2), \quad \Delta = \Delta_0 - 8V^2 N, \quad U = U_b - U_a. \quad (8)$$

При  $\lambda_{ex}^0 \gtrsim 0,5$  экситон и дырка окажутся связанными, что соответствует рассмотренному выше случаю  $U_{\pi\sigma} \gtrsim t_\pi$ ; тогда экситонный вклад в притяжение носителей тока, разумеется, отсутствует, так как нет запаздывания в электронном отклике.

В данной модели экситон по природе близок к рассмотренному Вармой и др. <sup>4</sup>, однако модель <sup>4</sup>, в которой  $d$ -состояния делокализованы, по-видимому, не адекватна ситуации в ВТСП оксидах.

Если ориентироваться на значения  $t_0 = 1$  эВ,  $U_{d-d} = 5$  эВ, то из  $J_{\text{Cu-Cu}} = 4t_0^4/\Delta_0^2 U_{d-d} \sim 0,1$  эВ следует  $\Delta_0 \sim 3$  эВ. Полагая  $U_{\pi\sigma} = 3$  эВ,  $U_{\pi d} = 1$  эВ,  $U_{\pi\sigma d} = 0,4$  эВ,  $t'_0 = 0,9$  эВ,  $N = 0,2$  эВ<sup>-1</sup>, что представляется вполне разумным, из (7) находим  $V \approx U \approx 1,1$  эВ,  $\epsilon_{\text{cov}} \approx 0,8$  эВ. При этом  $\lambda_{\text{ex}} \approx 0,3$ ,  $\lambda_{\text{ph}}^{(1)} \approx 0,2$ . Из этих оценок видно, что значения  $\lambda_{\text{ex}} \sim 0,2 \div 0,3$ ,  $\lambda_{\text{ph}} = \lambda_{\text{ph}}^{(1)} + \lambda_{\text{ph}}^{(2)} \sim 0,3 \div 0,5$  являются вполне допустимыми. Тогда среднелогарифмическая частота

$$\bar{\omega} = \omega_{\text{ak}} \lambda_{\text{ph}}^{(1)}/\lambda \Omega \lambda_{\text{ph}}^{(2)}/\lambda \Delta \lambda_{\text{ex}}/\lambda \quad (9)$$

окажется почти на порядок больше фоновых частот, что при  $\lambda = \lambda_{\text{ex}} + \lambda_{\text{ph}} \sim 0,5 \div 0,6$  и псевдопотенциале  $\mu^* \sim 0,1 \div 0,2$  даст требуемые значения  $T_c$ . Изотоп-эффекты по меди и по кислороду будут уменьшены в  $\lambda_{\text{ph}}^{(1)}/\lambda$  и  $\lambda_{\text{ph}}^{(2)}/\lambda$  раз, соответственно.

6. Возвращаясь к проблеме релаксации ядер меди, заметим, что из-за разрушения ковалентной связи носителем тока интеграл сверхобмена становится динамической переменной:  $J_{\text{Cu-Cu}}(\tau) \approx J(1 - \langle n \rangle) - J\delta n(\tau)$ . Отсюда следует, что если спины меди находятся в состоянии синглетной спиновой жидкости<sup>5</sup> с псевдощелью, то в синглет-триплетных переходах, приводящих к ядерной релаксации, будут участвовать и электронные переходы. Замораживание последних ниже  $T_c$  могло бы привести к резкому уменьшению низкочастотных флуктуаций спинов и скорости ядерной релаксации.

#### Литература

1. *Ishida K. et al.* J. Phys. Soc. Jap., 1988, 57, 2897.
2. *Emery V.J.* Phys. Rev. Lett., 1987, 58, 2794.
3. *Andersen O.K. et al.* Phys. Rev. B, 1978, 17, 1209.
4. *Varma C.M. et al.* Sol. St. Comm., 1987, 62, 681.
5. *Anderson P.W.* Science, 1987, 235, 1196.

Поступила в редакцию  
9 марта 1989 г.

Казанский физико-технический институт  
Академии наук СССР

После переработки  
24 апреля 1989 г.