

Влияние поляронных эффектов на суперобменное взаимодействие. Изотопические сдвиги T_N , T_c и T^* в слоистых оксидах меди.

М. В. Ерёмин,¹⁾ И. М. Ерёмин, И. А. Ларионов, А. В. Терзи

Казанский государственный университет, 420008 Казань, Россия

Поступила в редакцию 21 февраля 2002 г.

После переработки 14 марта 2002 г.

Получена компактная формула для параметра суперобменного взаимодействия магнитных ионов через промежуточные анионы с учетом поляронных эффектов как на магнитных ионах, так и на промежуточных анионах. Она использована для анализа основных особенностей поведения изотопических сдвигов трех типов температур в слоистых купратах: температур Нееля (T_N), критических температур переходов в сверхпроводящее состояние (T_c) и характеристических температур псевдощелевого состояния нормальных фаз (T^*).

PACS: 74.25.-q, 74.72.-h

Задача о выяснении природы необычного изотопического эффекта в медно-кислородных сверхпроводниках – одна из важнейших на пути установления механизма спаривания носителей тока в этих соединениях. Известно, что в свое время именно наблюдение изотопического сдвига температуры сверхпроводящего перехода (T_c) сыграло ключевую роль в установлении фононного механизма спаривания в обычных (низкотемпературных) сверхпроводниках. Факт наличия изотопического эффекта в высокотемпературных сверхпроводниках, построенных из медно-кислородных плоскостей, уже давно не вызывает сомнений, однако сравнительная малость величины коэффициента (например $\alpha_{T_c} \sim 0.056$ для $YBa_2Cu_4O_8$ при замене ^{16}O на ^{18}O вместо стандартного значения 0.5) и особенности его поведения в других соединениях при изменении числа дырок в медно-кислородных плоскостях не укладываются в сценарий Бардина–Купера–Шриффера (БКШ). Вместе с тем, большинство авторов статей, связанных с изотопическим эффектом (см. недавний обзор [1]), справедливо отмечают, что фононные моды все-таки каким-то таинственным образом влияют на температуру перехода в сверхпроводящее состояние. В этом контексте, как нам представляется, большое значение приобретают факты наблюдения изотопического эффекта для характеристической температуры псевдощелевого состояния недодопированных купратов, так называемой температуры появления псевдощелевой фазы (T^*). Так, согласно [2], при замене ^{16}O на ^{18}O в $YBa_2Cu_4O_8$ соответствующий T^* изотопический коэффициент $\alpha_{T^*} = 0.061$. Это обстоятельство естест-

венно навело на мысль об общности происхождения α_{T_c} и α_{T^*} [2].

Другая, как мы думаем, и даже более важная, общность в зависимости параметров порядка сверхпроводящей и псевдощелевой фаз от волнового вектора d -типа (то есть $\cos q_x - \cos q_y$) в свое время была объяснена в предположении, что переходы в обе эти фазы связаны с короткодействующими потенциалами [3]. Наиболее существенными из них представляются суперобменное взаимодействие, экранированное кулоновское отталкивание и взаимодействие дырок через оптические фононы. Изотопическое смещение T_c и T^* за счет взаимодействия через оптические фононы обсуждалось в ряде работ (см., например, [4, 5]), а на T^* – в [6]. Ниже мы сосредоточим свое внимание на поляронных поправках к параметру суперобменного взаимодействия спинов меди (J) и покажем, что, оставаясь даже в рамках чисто суперобменного механизма спаривания, вполне можно объяснить ряд особенностей в поведении изотопического сдвига T_c по мере изменения числа дырок в плоскости CuO_2 .

Предварительно обратим внимание на следующее важное обстоятельство. В рамках сценария [3] температура сверхпроводящего перехода $T_c \sim 2J - G$, в то время как характеристическая температура псевдощелевой фазы $T^* \sim J + G$ [3, 7]. Здесь G – параметр экранированного кулоновского взаимодействия дырок на ближайших позициях меди, частично включающий в себя и поправку за счет взаимодействия через оптические фононные моды. Если допустить, что изотопический сдвиг связан с фононной перенормировкой G , то сдвиги T_c и T^* были бы противоположного знака, что противоречит результатам экспе-

¹⁾e-mail: Mikhail.Eremine@ksu.ru

риментов [2]. В этой связи сценарий фононной перенормировки параметра J как источник положительных изотопических сдвигов T_c и T^* представляется более актуальным.

Перенормировка J в рамках модели Хаббарда подробно исследовалась Кугелем и Хомским [8]. Найденное в этой работе небольшое увеличение J , пропорциональное фононной частоте, как видно из отмеченных оценок $T_c \sim 2J - G$, $T^* \sim J + G$, дает правильный знак изотопических сдвигов, но не обеспечивает нужной величины сдвигов. Наиболее просто это можно пояснить на примере изотопического сдвига температуры Нееля в родственных ВТСП соединениях. Как уже отмечалось в [1], поправка Кугеля–Хомского дает правильный знак изотопического сдвига температуры Нееля (T_N) в La_2CuO_4 при замене ^{16}O на ^{18}O , но по самым завышенным оценкам он получается в шесть раз меньше наблюдаемого экспериментально.

Основная причина количественного несогласия теории [8] и экспериментов [1], мы думаем, в том, что модель Хаббарда не подходит для интересующих нас соединений. Как уже подчеркивалось в [9], в большинстве оксидов меди энергии переноса электрона с кислорода на магнитный ион (Δ_c) меньше энергии переноса электрона с меди на медь (Δ_a). Между тем модель Хаббарда дает правильные оценки лишь когда $\Delta_a \geq \Delta_c$.

Для описания суперобменного взаимодействия с явным учетом каскадных перескоков электрона через кислород больше подходит гамильтониан вида

$$\hat{H} = \sum \varepsilon_a a_\sigma^+ a_\sigma + \sum \varepsilon_c c_\sigma^+ c_\sigma + \sum U_a n_\uparrow^a n_\downarrow^a + \sum U_c n_\uparrow^c n_\downarrow^c + \sum t_{ac} (a_\sigma^+ c_\sigma + c_\sigma^+ a_\sigma). \quad (1)$$

Применительно к ВТСП его нередко называют оператором Эмери, t_{ac} – интеграл перескока между соседними позициями меди и кислорода, U_a и U_c – параметры кулоновского отталкивания электронов. Поправки к суперобменному параметру J , обусловленные поляронными эффектами на позициях меди (a) и кислорода (c) оценим в духе работы [8], дополнив (1) оператором электрон-фононной связи:

$$\hat{H}_{ep} = \sum_{a,b,c} g_i n_i (p_q + p_{-q}^+). \quad (2)$$

Через p_q , p_{-q}^+ обозначены операторы уничтожения и рождения фононов, g_i – параметр взаимодействия, связанный с поляронной энергией стабилизации (E_i) на узле i соотношением $E_i = g_i^2 / \hbar \omega_i$, где ω_i – частоты локальных колебаний.

В плане физических представлений такой расчет соответствует упрощенной модели Холстейна, когда мигрирующий заряд локально взаимодействует с дыхательными модами, образуя электронно-колебательные состояния с бездисперсионными оптическими фононами. В этой связи уместно отметить, что в рассматриваемых соединениях проводимость именно поляронного типа и реализуется она главным образом по позициям ионов кислорода [10].

Наиболее просто расчет проводится методом канонических преобразований. Матрица унитарного преобразования исходного гамильтониана находится путем исключения нечетных членов по интегралам перескока с точностью до шестого порядка теории возмущений. Расчет, математические детали которого будут приведены в более подробной статье, приводит к следующему результату

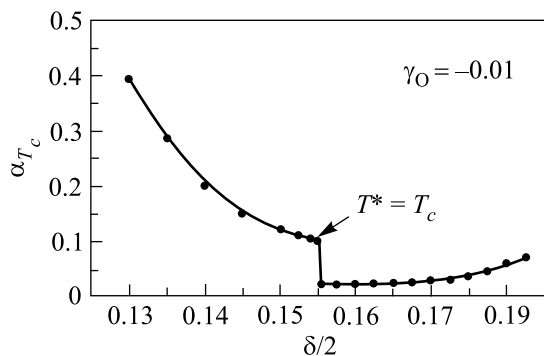
$$J = J_0 \left\{ 1 + \frac{3\hbar}{(\Delta_{ca})^2} \left[E_a \omega_a \coth \left(\frac{\hbar \omega_a}{2k_B T} \right) + E_c \omega_c \coth \left(\frac{\hbar \omega_c}{2k_B T} \right) \right] \right\}, \quad (3)$$

где $\Delta_{ac} = \varepsilon_a - \varepsilon_c + U_a - U_c$ имеет смысл энергии переноса с кислорода на медь, поправки, пропорциональные $E_a \hbar \omega_a / \Delta_{ac} U_a^2$ и $E_c \hbar \omega_c / U_c^3$ из-за их малости для рассматриваемых соединений не приводятся. J_0 – параметр суперобменного взаимодействия спинов меди через промежуточный ион кислорода в отсутствие фононов [9, 11]. Заметим, что появление в нашем выражении температурных множителей вообще характерно для задач о переходах в соединениях переходных металлов с участием квазилокальных колебаний [12]. Вместе с тем, надо иметь в виду, что при $T \sim \omega$ поляронные эффекты разрушаются и использованные нами представления уже неприменимы.

Результаты нашего расчета приведены на рисунке. Самосогласованным образом решалась система интегральных уравнений на параметры среднего поля, соответствующие переходу в псевдощелевую фазу, которую мы отождествляем с фазой скользящих зарядово-токовых волн (в обозначениях [3, 7] – id -CDW фаза), и сверхпроводящую фазу d -типа (d -SC). Эта система подробно выписана в [3] и здесь не приводится.

Для описания изменения параметра суперобменного взаимодействия при замене одних изотопов на другие при $\hbar \omega \gg k_B T$ удобно ввести параметры γ_{Cu} и γ_O , записав

$$J = J_0 \left[1 + \gamma_{Cu} \left(\frac{\Delta M_{Cu}}{M_{Cu}} \right) + \gamma_O \left(\frac{\Delta M_O}{M_O} \right) \right]. \quad (4)$$



Зависимость коэффициента изотопического сдвига T_c при замене ^{16}O на ^{18}O от числа дырок в расчете на одну позицию меди. Символы на кривой соответствуют точкам, при которых проводился расчет T_c и T^*

Из (3) следует, что при замене ^{16}O на ^{18}O

$$\gamma_{\text{O}} \approx -\frac{3}{2} \left(\frac{E_a \hbar \omega_a}{\Delta_{\text{Cu-O}}^2} \right), \quad (5)$$

в то время как при замене ^{63}Cu на ^{65}Cu

$$\gamma_{\text{Cu}} \approx -\frac{3}{2} \left(\frac{E_c \hbar \omega_c}{\Delta_{\text{Cu-O}}^2} \right). \quad (6)$$

Подставляя сюда (в электрон-вольтах) $\Delta_{\text{Cu-O}} = 1.5$ [13], стандартные значения $\hbar \omega_a = 0.05$, $E_a = 0.4$ [10, 14] и используя характерное для слоистых купратов соотношение $\Delta T_N/T_N \approx \Delta J/J$ (см. [1]), находим, что при замене ^{16}O на ^{18}O в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.383}$ температура Нееля должна уменьшиться на 0.2%. По измерениям в La_2CuO_4 [15] сдвиг $\cong -0.6\%$. Если же, следуя [1], принять $E_a = 1.2$ эВ, то наша оценка совпадет с экспериментальной. Мы надеемся, что данное объяснение изотопического сдвига T_N будет стимулировать дальнейшие экспериментальные исследования этой важной проблемы. Оценочное наше значение $\gamma_{\text{O}} \approx -0.014$ завышено. Для сопоставления рассчитанного α_{T_c} с экспериментом лучше подходит $\gamma_{\text{O}} \approx -0.01$, см. рисунок.

Здесь уместно отметить, что, вообще говоря, имеется еще одна возможность изменения J , типа (4), связанная с изменением расстояния между ионами меди при замене одних изотопов на другие. Известно, что параметры суперобмена очень сильно зависят от расстояния между взаимодействующими ионами. Этот механизм хорошо объясняет увеличение T_c под воздействием внешнего давления на кристалл ВТСП [16, 17]. При этом естественно возникает вопрос: а что же случается с параметрами решетки при замене одних изотопов на другие? Недавние прецизионные измерения на кристалле $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ показали

следующее [18]: параметры решетки a , b и c в случае ^{16}O равны в (Å): 3.8411(1), 3.8717(1) и 27.2372(8), соответственно, а для ^{18}O они таковы: 3.8408(1), 3.8718(1) и 27.2366(8), то есть несколько меньше. Другой важный экспериментальный факт, свидетельствующий о том, что межатомные расстояния медь-кислород меньше в случае ^{18}O – положительный изотопический сдвиг частоты ядерного квадрупольного резонанса плоскостных ядер меди [18]. Исходя из этих данных, можно лишь заключить, что эффект изменения межатомных расстояний при замене одних изотопов на другие должен приводить к отрицательным сдвигам T_c и T^* и, вероятно, относительно мал. С теоретической точки зрения, нам это кажется вполне понятным, так как изменения межатомных расстояний при замене одних изотопов на другие появляются из-за ангармонизма решетки, а его роль естественно слабее роли гармонических колебаний.

На рисунке по оси абсцисс откладываются значения коэффициента $\alpha_{T_c} = -d \ln(T_c) / d \ln(M)$ при замене ^{16}O на ^{18}O , по оси ординат – число дырок в расчете на одну позицию меди. Символы на кривой соответствуют точкам, при которых проводилось решение самосогласованной системы уравнений из [3]. Так как значения поляронных энергий E_a и E_c известны лишь по порядку величины, параметр γ_{O} нормировался так, чтобы α_{T_c} при оптимальном допировании оказался равным 0.1. Рассчитанное поведение α_{T_c} не симметрично относительно точки оптимального допирования. Физическая природа этой асимметрии связана с сильной конкуренцией между d -SC и id -CDW фазами в недодопированном режиме. Слева от нее коэффициент изотопического сдвига возрастает по мере уменьшения числа дырок, приближаясь к 0.5, в то время как при $\delta/2$, больших 0.16 (так называемый передопированный режим), значение α_{T_c} остается практически неизменным. Именно такого рода (но без ступеньки!) асимметрия в поведении α_{T_c} как функции числа дырок была недавно найдена в измерениях [19]. Как уже отмечали авторы этой работы, если бы за изотопический эффект отвечало лишь традиционное взаимодействие через поле фононов и необычное падение α_{T_c} в области оптимального допирования было бы связано с пиком в плотности состояний, то кривая была бы примерно симметричной относительно точки оптимального допирования. При $\delta/2$, больших 0.16, значение α_{T_c} сильно возрастало бы, однако это найдено не было [19].

Что касается изотопического смещения T_c при смене изотопов меди ^{63}Cu на ^{65}Cu или на ^{66}Cu , то отмеченное в [20] отношение $\alpha_{T_c}(\text{Cu}) / \alpha_{T_c}(\text{O}) \approx 0.75 \pm \pm 0.1$, не зависящее от вида соединения и индекса

допирования, естественно объясняется на основе формулы (3). Энергия стабилизации полярона малого радиуса (дырки) на позиции меди выше, чем на позициях кислорода. Дырка в позиции кислорода в ближайшем окружении имеет положительные ионы меди, в то время как с точки зрения позиции меди ближайшие ионы кислорода заряжены отрицательно. Это обстоятельство и является причиной различия γ_O и γ_{Cu} .

Рассчитанное нами значение α_{T^*} в области $0.1 < \delta/2 < 0.16$ оказалось примерно постоянным: $\alpha_{T^*} \approx 0.01$. Это меньше оцененного в экспериментах [2] значения (0.061) и в этой связи обсуждавшееся в [6] влияние взаимодействия через оптические фононы на α_{T^*} не может быть исключено. В пользу этого также свидетельствуют ряд экспериментальных точек на рис.2 работы [19] справа от точки оптимального допирования. Этот вопрос мы надеемся описать в более подробной работе.

Итак, отмеченная в данной работе перенормировка параметра суперобменного взаимодействия спинов меди за счет поляронных эффектов по порядку величины, знаку и характеру зависимости от числа дырок объясняет основные закономерности изотопического смещения сверхпроводящей температуры в слоистых купратах. Исходное выражение для перенормировки параметра суперобмена апробировано на примере изотопических сдвигов температуры Нееля родительских соединений. В основе наших расчетов лежит сценарий конкуренции сверхпроводящей фазы с фазой зарядово-токовых волн. Согласие расчета с экспериментом свидетельствует в пользу указанного сценария. Вместе с тем наш расчет предсказывает довольно резкий скачок изотопического коэффициента α_{T_c} при прохождении точки оптимального допирования. Эффект этот относительно мал, однако его экспериментальное наблюдение нам представляется принципиально важным.

Работа выполнена при поддержке Российской программы Сверхпроводимость, проект # 98014-1, при частичной поддержке Швейцарского национального научного фонда (грант # 7SUPJ062258), Российского фонда фундаментальных исследований # 02-02-17026 и INTAS # YSF 2001/2-45.

1. Guo-meng Zhao, H. Keller, and K. Conder, *J. Phys.: Condens. Matter* **13**, R569 (2001).
2. F. Raffa, T. Ohno, M. Mali et al., *Phys. Rev. Lett.* **81**, 5912 (1998).
3. М. В. Ерёмин, И. А. Ларионов, *Письма в ЖЭТФ* **68**, 583 (1998) [*JETP Lett.* **68**, 611 (1998)]; М. В. Ерёмин, И. А. Ларионов, and С. В. Варламов, *Physica (Amsterdam)* **259B-261B**, 456 (1999).
4. A. Nazarenko and E. Dagotto, *Phys. Rev.* **B53**, 2987 (1996).
5. A. Bill, V. Z. Kresin, and S. A. Wolf, *Z. Phys.* **104**, 759 (1997).
6. I. Eremin, M. Eremin, S. Varlamov et al., *Phys. Rev.* **B56**, 11305 (1997).
7. С. В. Варламов, М. В. Ерёмин, И. М. Ерёмин, *Письма в ЖЭТФ* **66**, 726 (1997) [*JETP Lett.* **66**, 569 (1997)].
8. К. И. Кугель, Д. И. Хомский, *ЖЭТФ* **3**, 987 (1980) [*Sov. Phys. – JETP* **52**, 501 (1980)].
9. М. В. Ерёмин, *ФТТ* **82**, 423 (1982) [*Sov. Phys. Solid State* **82**, 239 (1982)].
10. X.-X. Bi and P. C. Eklund, *Phys. Rev. Lett.* **70**, 2625 (1993); K. A. Müller, G.-M. Zhao, K. Conder, and H. Keller, *J. Phys.: Cond. Mat.* **10**, L291 (1998); O. V. Dolgov, H. J. Kaufmann, E. K. H. Salje, and Y. Yagil, *Physica (Amsterdam)* **279C**, 113 (1997).
11. P. W. Anderson, *Phys. Rev.* **115**, 2 (1959).
12. S. Sugano, Y. Tanabe, and H. Kamimura, in *Multiplets of Transition-Metal Ions in Crystals*, Academic Press, N. Y., London, 1970.
13. H. Eskes, L. H. Tjeng, and G. A. Sawatzky, *Phys. Rev.* **B41**, 288 (1990).
14. А. Абрагам, Б. Блини, *Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов*, т. 2, М.: Мир, 1972, стр. 256; [A. Abragam and B. Bleaney, *Electron Paramagnetic Resonance of Transition Metal Ions*, Clarendon Press, Oxford, 1970].
15. G. M. Zhao, K. K. Singh, and D. E. Morris, *Phys. Rev.* **B50**, 4112 (1994).
16. L. Jansen and R. Block, *Physica (Amsterdam)* **262A**, 455 (1999); **247A**, 265 (1997).
17. Н. М. Плакида, *Письма в ЖЭТФ* **74**, 36 (2001) [*JETP Lett.* **74**, 36 (2001)].
18. M. Mali, J. Roos, H. Keller et al., cond-mat/0112212.
19. D. J. Pringle, G. V. M. Williams, and J. L. Tallon, *Phys. Rev.* **B62**, 12527 (2000).
20. D. E. Morris, A. P. B. Sinha, V. Kirtikar et al., *Physica (Amsterdam)* **298C**, 203 (1998).