

СВЕРХПРОВОДИМОСТЬ d -СИММЕТРИИ КАК СЛЕДСТВИЕ КОРРЕЛЯЦИЙ ТИПА ВАЛЕНТНЫХ СВЯЗЕЙ

А.А.Овчинников, М.Я.Овчинникова, Е.А.Плеханов

Институт химической физики РАН

117977 Москва, Россия

Поступила в редакцию 27 января 1998 г.

Показана возможность сверхпроводящего порядка $d_{x^2-y^2}$ -симметрии, обязанного корреляциям типа валентных связей (ВС). Корреляции ВС совместимы с антиферромагнитным (АФ) спиновым порядком. Для явного построения однородного состояния со структурой ВС для двумерной модели Хаббарда при произвольном допировании использован вариационный метод унитарных локальных преобразований. Притяжение дырок в d -канале является следствием модуляции прыжков заселенностями центров при образовании ВС, и параметры ее определены вариационно. Важное значение для величины щели имеет увеличение плотности состояний на границе Ферми при АФ расщеплении зоны, отсутствующее в парамагнитном состоянии. Величина щели и отношение ее к T_c имеют порядок $2\Delta \simeq 0.1t$ и $2\Delta/kT_c \simeq 4 \div 4.5$ при $U/t \simeq 8$. Соответствие найденной фазовой диаграммы эксперименту обсуждается.

PACS: 71.10.Fd, 71.27.+a, 74.20.Mn

В последние годы методы высокого разрешения в фотоэмиссионной спектроскопии [1], нейтронном рассеянии и др. существенно обогатили знание электронной структуры ВТСП. Зонный подход, служащий естественным языком для обсуждения этих экспериментов, должен включать в себя обязательный учет корреляций и принимать во внимание все типы корреляций, роль которых ожидается существенной из рассмотрений в локализованном пределе $U \rightarrow \infty$ или из численных расчетов конечных кластеров. Во всех теоретических работах ведется поиск ответов на важнейшие вопросы – о возможной корреляционной природе притяжения и механизме спаривания, о роли антиферромагнитных (АФ) корреляций и корреляций типа образования валентных связей (ВС) (см.[2] и обзоры [3–5]).

В данной работе мы исследуем эти же вопросы на основе вариационного подхода и явного представления коррелированного состояния с целью выявить роль отдельных типов корреляций, в частности, корреляций типа ВС. Происхождение притяжения дырок часто связывается со взаимодействием типа коррелированных (или модулированных) прыжков, отмеченным в [6]. В отличие от [6] или аналогичных взаимодействий в $t - J$ -модели [5], в данной работе вид и величина такого рода взаимодействий определяются из вариационного принципа решением соответствующей самосогласованной задачи.

Рассмотрение ведется на классической базовой модели сильно коррелированных систем – двумерной модели Хаббарда с гамильтонианом $H(U, t)$.

Введенные Андерсоном [7] состояния резонирующих ВС (RVB) означали, что конфигурации системы состоят из синглетных компонент двух частиц, локализованных на узлах, образующих связь. Позже [8–10] для модели Хаббарда были построены вариационные функции – зонные аналоги состояний с регулярной периодической структурой ВС и однородные состояния ВС [10], и исследованы их свойства. В этих

решениях, в отличие от RVB, образование синглетной пары сопровождается изменением (оптимизацией) зарядового состояния узлов, образующих связь. Вне рассмотрения остались вопросы о сверхпроводящем (СП) порядке. Между тем предложенный в [9, 10] метод унитарных локальных преобразований, в отличие от неунитарных преобразований типа анзаца Гутцвиллера [11], позволяет построить не только коррелированную функцию, но и явное выражение для эффективного гамильтониана, а следовательно, изучить возможность СП порядка $d_{x^2-y^2}$ -симметрии. Именно такую симметрию можно считать доказанной для ряда купратов (BiBaCaCuO, YBaCuO) на основании многих экспериментов в разных методиках. Поэтому, а также в силу того, что одноцентровое отталкивание подавляет СП порядок s симметрии, но не влияет на СП корреляцию d -типа, мы будем рассматривать лишь последнюю.

Волновая функция Ψ с корреляциями типа ВС строится из некоррелированного состояния Φ с помощью унитарного преобразования:

$$\Psi = \hat{W}(\alpha)\Phi, \quad \hat{W}(\alpha) = \exp(\alpha Z), \quad Z = \sum_{\langle nm \rangle} Z_{nm}. \quad (1)$$

Локальный антиэрмитов оператор Z_{nm} , относящийся к связи $\langle nm \rangle$ ближайших соседних узлов, равен

$$Z_{nm} = -\frac{1}{2} \sum_{\sigma} j_{nm\sigma} \Delta_{nm,-\sigma}, \quad (2)$$

$$j_{nm\sigma} = c_{n\sigma}^{\dagger} c_{m\sigma} - c_{m\sigma}^{\dagger} c_{n\sigma}, \quad \Delta_{nm,-\sigma} = n_{n-\sigma} - n_{m-\sigma}. \quad (3)$$

Оператор Z_{nm} действует только на синглетные компоненты с двумя частицами на соседних узлах в волновой функции Φ . Для одного димера $\{a, b\}$ оператор $W_{ab} = \exp(Z_{ab})$ осуществляет поворот двухдырочных синглетных компонент связи, и действие его на некоррелированную синглетную функцию $\Phi(a, b)$ дает точное синглетное состояние димера при оптимальном параметре $\alpha = \alpha(U, t)$.

В силу унитарности преобразования в (1) исходный гамильтониан Хаббарда в базисе коррелированных состояний Ψ строго эквивалентен преобразованному гамильтониану

$$\tilde{H}(\alpha) = W^{\dagger}(\alpha) H W(\alpha) \quad (4)$$

в базисе функций Φ . Вариационный параметр α в $W(\alpha)$ служит параметром порядка структур ВС. При этом рассмотрение новой проблемы (4) методом среднего поля позволяет исследовать состояния с корреляциями типа ВС при произвольном допировании.

В отличие от рассмотренных ранее периодических структур ВС с неперекрывающимися димерами [9], в случае однородного состояния ВС (1) локальные операторы Z_{nm} не коммутируют между собой. Но мы можем найти явное выражение $\tilde{H}(\alpha)$ через ферми-операторы с точностью до членов $\sim \alpha^2$ включительно:

$$\tilde{H}(\alpha) \approx H + \alpha[H, Z] + \frac{\alpha^2}{2} [[H, Z], Z] = H^{(0)} + \alpha H^{(1)} + \frac{\alpha^2}{2} H^{(2)} \quad (5)$$

и далее найти самосогласованное решение новой проблемы методом среднего поля. Выражение для $\tilde{H}(\alpha)$ будет дано в [12].

Исследуем самый общий класс некоррелированных состояний типа БКШ с аномальными средними d -симметрии и с удвоенной магнитной элементарной ячейкой для тестирования возможности АФ спинового порядка и сверхпроводящего порядка $d_{x^2-y^2}$ -типа. Для функции Φ такого общего вида средняя энергия $\tilde{H}(y_i) =$

$= \langle \Psi H \Psi \rangle = \langle \Phi \tilde{H} \Phi \rangle$ вычисляется точно для оператора (5). Она оказывается функцией от следующих одноэлектронных нормальных и аномальных средних по Φ :

$$\{y_i\} = \{r_0, r_1, r_{\sqrt{2}}, r_2, r_{\sqrt{5}}, r_3, d_0, d_{\sqrt{2}}, d_2, w_1, w_2, w_{\sqrt{5}}, w_3\}_i, \quad (6)$$

где

$$\begin{aligned} r_l &= \frac{1}{2} \sum_{\sigma} \langle c_{n\sigma}^{\dagger} c_{n+l,\sigma} \rangle_{\Phi}; \\ d_l &= \frac{1}{2} \sum_{\sigma} \frac{\sigma}{|\sigma|} (-1)^n \langle c_{n\sigma}^{\dagger} c_{n+l,\sigma} \rangle_{\Phi}; \\ w_l &= \text{sign}(l_x^2 - l_y^2) \langle c_{n\uparrow}^{\dagger} c_{n+l,\downarrow}^{\dagger} \rangle_{\Phi} = w_l^*. \end{aligned} \quad (7)$$

В силу симметрии величины r_l, d_l, w_l действительны и зависят только от $|l|$.

Обсудим лишь главные члены в эффективном гамильтониане \tilde{H} , ответственные за СП спаривание. Так, в члене первого порядка по α в (5) вклад в $\alpha H^{(1)}$ от одноцентрового взаимодействия имеет вид

$$\alpha H_U^{(1)} = -\alpha \frac{U}{2} \sum_{\sigma} \sum_{\langle nm \rangle} [c_{n\sigma}^{\dagger} c_{m\sigma} (n_{n,-\sigma} + n_{m,-\sigma}) - 2c_{n\sigma}^{\dagger} c_{m\sigma} n_{n,-\sigma} n_{m,-\sigma} + \text{h.c.}]. \quad (8)$$

Первое слагаемое под знаком суммы в (8) представляет собой взаимодействие коррелированных прыжков, предложенное Хиршем [6] и др. Оно способно описать только сверхпроводимость s -типа, строго запрещенную в нашей системе одноцентровым отталкиванием $\sim U$. Только среднее от второго слагаемого в (8) содержит интересующий нас вклад от СП параметра порядка d -симметрии с отрицательной константой сверхпроводящего спаривания. В расчете на один узел этот вклад равен

$$\langle \Delta H^{SC} \rangle = k_{11} |w_1|^2, \quad k_{11} = -8\alpha U r_1 < 0. \quad (9)$$

Здесь выписан только определяющий вклад. В действительности, все вклады в $\langle \tilde{H} \rangle$ с аномальными средними w_i были собраны. Это уменьшает абсолютное значение k_{11} , но сохраняет отрицательный знак главной константы как для состояний АФ+ВС, так и для парамагнитного состояния (ПМ)+ВС, обеспечивая возможность СП состояния.

Некоррелированная функция Φ , минимизирующая энергию $(\tilde{H} - \mu \tilde{N})$, является собственной функцией линеаризованного гамильтониана

$$H_L = \sum_{\nu} \frac{\partial \tilde{H}}{\partial y_{\nu}} (\hat{y}_{\nu} - y_{\nu}) + \tilde{H}(y_i). \quad (10)$$

Здесь \hat{y}_i - двухфермионные операторы, отвечающие средним y_i [12]. В свою очередь, одноэлектронные средние y_i выражаются через характеристики и заселенности собственных одночастичных состояний линейного оператора (10), что замыкает процедуру самосогласования. Последующая минимизация по α дает искомое вариационное коррелированное состояние (1) и оптимальный эффективный гамильтониан (5) в базе некоррелированных состояний. Проводилось два типа взаимно согласующихся самосогласованных расчетов: 1) полный расчет со всеми нормальными и аномальными средними, дающий СП щель $2\Delta_0(U, \delta, T)$ для состояний АФ+ВС+СП и 2) расчет

температуры СП перехода $T_c(U, \delta)$ из линейных по w_i уравнений на фоне АФ+ВС состояний. Изучались зависимости Δ и T_c от степени допирования $\delta = |n - 1|$.

Сравнение энергий для ПМ либо АФ решений среднего поля с корреляциями либо без корреляций типа ВС показало, что главный выигрыш энергии обеспечивается магнитным удвоением решетки через чередование спинов, а также образованием ВС. Учет АФ и ВС корреляций приводит к неплохому согласию с результатами расчетов конечных кластеров. Величина оптимального параметра α , характеризующего образование ВС, меняется в пределах $0 < \alpha < 0.22$ при $0 < U/t \leq 8$, что позволяет использовать разложение (5) вплоть до $U/t \sim 8$. Корреляции типа образования ВС совместимы с АФ спиновым порядком. Учет их приводит к сужению области существования АФ порядка.

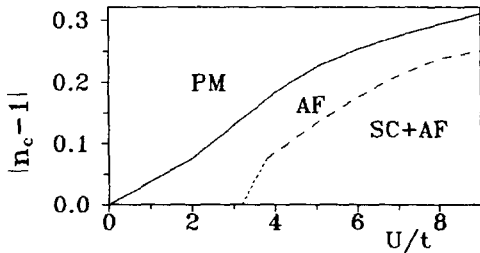


Рис. 1. Фазовая диаграмма для решений с корреляциями ВС на плоскости: сила взаимодействия – допирование. Сплошная кривая – критическая степень допирования, при которой исчезает антиферромагнетизм. Штриховая кривая – граница существования анизотропной сверхпроводящей щели, рассчитанная при температуре $kT = 0.002t$; начальная часть кривой приведена схематично ввиду сверхмалых величин щели и плохой сходимости вблизи T_c

На рис.1 представлена фазовая диаграмма системы на плоскости $U/t, \delta = |n - 1|$ (сила взаимодействия – степень допирования). Критический уровень допирования $\delta_c = |n_c - 1|$, при котором исчезает АФ порядок, составляет $\delta_c \sim 0.3$ для $U/t = 8$. Эти значения ниже, чем соответствующий результат $\delta_c \sim 0.45$ в обобщенном методе Хартри – Фока без учета корреляций типа ВС, однако они превышают критическую степень допирования $\delta_c \sim 0.05$, разрушающего антиферромагнетизм в реальных кристаллах ВТСП.

Можно по-разному интерпретировать указанное противоречие. Один путь – считать большую область АФ порядка следствием неучета в исходной модели Хаббарда взаимодействий, нарушающих совершенный нестинг. Между тем присутствие прыжкового взаимодействия t' ближайших соседей в купратах следует как из подробностей однозонного отображения [13] трехзонной модели Эмери, так и из эмпирических моделей сильной связи. Однако при малых t' граница АФ-ПМ состояний сдвигается мало.

Можно думать, что метод среднего поля (в данном случае примененный к эффективному гамильтониану $\tilde{H}(\alpha)$) не способен описать АФ корреляции спинов с большой, но конечной длиной корреляции. Между тем в технике слейв-бозонов до перехода к парамагнитному состоянию просматриваются две фазы спинового устройства – с коротким либо с дальним АФ порядком (так называемая SRO фаза)[14]. Причем суммарная граница истинного ПМ состояния очень близка к $\delta_c(U)$ на рис.1. Существуют и независимые аргументы, говорящие в пользу гипотезы о большой области АФ спинового порядка отдельных CuO_2 плоскостей в отличие от наблюдаемой малой области объемного антиферромагнетизма (см., например, [15, 16]).

Теперь о сверхпроводимости. На той же диаграмме $U/t, \delta$ рис.1 указана область, где низшими по энергии являются решения со сверхпроводящим порядком. Область,

где существует сверхпроводимость d -типа, лежит полностью внутри области "двумерного" антиферромагнетизма. Причиной притяжения дырок является не обмен длинноволновыми АФ спиновыми возбуждениями, как предполагается во многих работах [17], а образование валентных связей соседних узлов. Оно имеет место как для состояний АФ+ВС, так и для энергетически невыгодных состояний ПМ+ВС: главная константа k_{11} в (8) отрицательна для каждого из этих типов состояний. Тем не менее, из-за разницы в плотностях состояний на границе Ферми только в состоянии АФ+ВС имеется достаточно широкая область допирования, при которой существует d -сверхпроводимость с достаточно высокой температурой перехода.

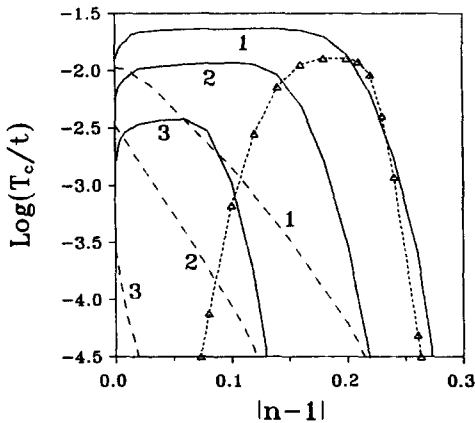


Рис.2. Зависимость логарифма критической температуры T_c от степени допирования. Сплошные либо штриховые кривые отвечают АФ либо парамагнитным состояниям ВС. Кривые 1,2,3 относятся к значениям $U/t = 8, 6, 4$, соответственно. Точечная кривая относится к модели Хаббарда, дополненной взаимодействиями $V = 0.1t$, $t' = 0.05$ (см. текст)

На рис.2 представлены зависимости критической температуры $T_c(\delta)$ сверхпроводящего перехода (появления аномальных средних w_i на фоне нормального АФ+ВС или ПМ+ВС состояний). Значения T_c совпадают с температурой исчезновения СП щели $2\Delta(T)$ и аномальных средних в полном расчете АФ+ВС+СП. Область резкого обрыва T_c находится ниже границы $\delta_c(U/t)$ между состояниями АФ+ВС и ПМ+ВС на рис. 1. В то же время аналогичные зависимости $\log T_c(n)$ для состояний ПМ+ВС резко обрываются к $T_c \rightarrow 0$ уже при очень малом допировании. Это связано с тем, что плотность одноэлектронных состояний эффективной линеаризованной задачи для ПМ+ВС состояний велика лишь в очень узкой области вблизи особенности ван Хофа при $k = (0, \pm\pi), (\pm\pi, 0)$. Напротив, для состояния АФ+ВС связанное со спиновым чередованием расщепление исходной зоны на две приводит к значительному расширению области с большой плотностью состояний вблизи $(0, \pi)$ и, как следствие, к расширению области высокой T_c и большой СП щели.

Отметим, что отношение СП щели $\xi = 2\Delta(0)/kT_c$ в полученных решениях меняется в пределах $s = 3.9 \div 4.5$ для $U/t = 8$ вместо значения 3.5 в теории БКШ с s -симметрией параметра порядка. Найденные значения отношения ξ меньше значений $\xi = 2\Delta(0)/kT_c \sim 10 \div 12$, получаемых в приближениях типа самосогласованных методов спектральных функций [18]. Экспериментально наблюдаемое отношение ξ сильно анизотропно и зависит от k_z , при этом величина, относящаяся к ab -плоскости купратов, варьируется в пределах $\xi \sim 5 \div 7$. При $U/t = 8$ максимальная критическая температура равна $kT_c = 0.023t$. Соответствующая ей величина щели рав-

на $2\Delta(0) = 0.107t$, что при оценке $t \sim 0.5 \text{ эВ}$ [13] составляет $2\Delta(0) = 53 \text{ мэВ}$ при $kT_c = 133 \text{ К}$.

Неожиданный результат расчета – сохранение больших величин T_c и анизотропной щели в широкой области допирования вплоть до очень малых величин. Это противоречит наблюдаемой в купратах зависимости $T_c(\delta)$ с максимумом при оптимальном уровне допирования δ_{opt} и резким падением T_c с двух сторон от δ_{opt} .

В поисках причин различия в поведении системы мы включили дополнительно подобное кулоновскому взаимодействию ближайших соседних ячеек V и прыжковое взаимодействие t' между соседними диагональными узлами $\ll nm \gg$ с $|n - m| = \sqrt{2}$. Введение V несколько меняет форму кривой $T_c(\delta)$, но приводит к резкому падению самой величины T_c . Оно подавляет сверхпроводимость из-за дополнительного положительного вклада в константу k_{11} СП порядка. Напротив, введение взаимодействия t' слабо влияет на максимальную температуру перехода при оптимальном допировании, но резко меняет форму кривой $T_c(\delta)$. Из рис.2 видно, что изменения зависимости $T_c(\delta)$ очень чувствительны и к величине, и к знаку t' . Это находит свое объяснение. Так, при $t' > 0$ именно при оптимальном допировании пересечение нижней хабардовской зоны E_k с границей Ферми происходит в наиболее плоском участке зоны: $E_k(\pi, 0) - \mu = 0$ при $\delta = \delta_{opt}$. При $t' = 0$ такого пересечения не происходит. Тонкие детали формы нижней и верхней хабардовских зон влияют и на другие, например, спектроскопические, свойства системы, но обсуждение их – вне рамок данной статьи.

Таким образом, на примере модели Хаббарда нами показано, что образование валентных связей в условиях большой плотности состояний антиферромагнитно расщепленных зон действительно приводит к сверхпроводимости d -симметрии.

Выполнение работы оказалось возможным благодаря грантам 7-03-33727А и 96-15-97492 РФФИ. Авторы благодарны В.Я.Кривнову за полезные обсуждения.

-
1. Z.-X.Shen and D.S.Dessau, Phys.Rep. **253**, 1 (1995).
 2. Р.О.Зайцев, Письма в ЖЭТФ **55**, 141 (1992); *ibid.* **56**, 355 (1992).
 3. E.Dagotto, Rev.Mod.Phys. **66**, 763 (1994).
 4. D.J.Scalapino, Phys.Rep. **250**, 329 (1995).
 5. Ю.А.Изюмов, УФН **167**, 465 (1997).
 6. J.E.Hirsch, Phys.Rev.Lett. **54**, 1317 (1985).
 7. P.W.Anderson, Science **235**, 1196 (1987).
 8. I.I.Ukrainskii, Int.J.Quant. Chem. **52**, 413 (1994).
 9. А.А.Овчинников и М.Я.Овчинникова, ЖЭТФ **110**, 342 (1996).
 10. А.А.Овчинников и М.Я.Овчинникова, ЖЭТФ **112**, 1409 (1997).
 11. M.C.Gutzwiller, Phys.Rev. **A137**, 1726 (1965).
 12. А.А.Овчинников и М.Я.Овчинникова, ЖЭТФ (в печати).
 13. J.H.Jefferson, H.Eskes and L.F.Feiner, Phys.Rev. **B45**, 7959 (1992).
 14. U.Trappner, D.Ihle, and H.Fenke, Phys.Rev. **B52**, R11553 (1995).
 15. N.Nasgaosa, Science **275**, 1078 (1997).
 16. S.C.Zhang, Science **275**, 1089 (1997).
 17. P.Montoux and D.Pines, Phys.Rev. **B50**, 16015 (1994).
 18. N.E.Brickers and S.R.White, Phys.Rev. **B43**, 8044 (1991).