

ГЛУБОКИЕ ПРИМЕСНЫЕ УРОВНИ В ОКСИДАХ МЕДИ *n*-ТИПА

С.Г. Овчинников

©1994

Методом точной диагонализации многоэлектронного гамильтониана 6-зонной модели для CuO_4 кластера рассчитана плотность одночастичных состояний $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$. Показано возникновение глубокого примесного состояния симметрии a_1 в середине диэлектрической щели, являющегося смесью d_{2z^2} -состояний меди и a_1 -молекулярной орбитали кислорода. Флуктуации параметров p - d -перескока и энергии переноса заряда дают дополнительные мелкие примесные уровни вблизи дна зоны проводимости и потолка валентной зоны.

В настоящее время достаточно надежно установлено, что с ростом концентрации носителей антиферромагнитные оксиды типа La_2CuO_4 , Nd_2CuO_4 , $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ переходят в металлические системы с хорошо определенной поверхностью Ферми, хотя детали этого перехода во многом неясны. Возникновение глубоких примесных уровней (внутрищелевых состояний) при малой концентрации носителей является важнейшим шагом в процессе концентрационного перехода диэлектрик-металл, ибо именно эти состояния с дальнейшим ростом концентрации формируют примесные зоны и в них попадает уровень Ферми. Внутрищелевые состояния в дырочных системах типа $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ хорошо известны [1]. В сверхпроводниках типа $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ ситуация гораздо менее определенная. Фотоэлектронная спектроскопия поликристаллических образцов дает противоречивые результаты: внутрищелевые состояния наблюдались в работах [2,3] и не наблюдались в работах [4-7].

Фотоэлектронная спектроскопия монокристаллов или монокристаллических тонких пленок $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ позволила не только выявить состояния в окрестности уровня Ферми, но и определить их закон дисперсии в отдельных направлениях зоны Бриллюэна [8-10], а также вид поверхности Ферми [11,12]. Однако все исследования на монокристаллах были выполнены в области сверхпроводящих составов с $x = 0.15 \div 0.20$. Область малых концентраций $x \sim 0.01$, исследование которой могло бы дать информацию о глубоких примесных уровнях, почти не изучена как экспериментально, так и теоретически.

В настоящей работе сообщаются результаты расчета плотности электронных состояний $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$, выполненного с помощью точной диагонализации многоэлектронного гамильтониана обобщенной модели Хаббарда для кластеров CuO_4 . Оказалось, что обнаруженный нами ранее специфический для систем с сильными электронными

корреляциями механизм формирования глубоких примесных состояний [13] проявляется не только при допировании p -типа. Для систем n -типа он приводит к возникновению новых состояний внутри диэлектрической щели. Одновременно перераспределяется и плотность состояний на краях щели — увеличивается вблизи дна зоны проводимости и уменьшается вблизи потолка валентной зоны.

Теоретические расчеты зонной структуры $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ из первых принципов в рамках методов зонной теории существуют только для больших значений $x \approx 0.25$, т.е. достаточно далеко от точки концентрационного перехода диэлектрик–металл. Результаты расчетов [14,15] качественно согласуются по форме закона дисперсии зон вблизи от поверхности Ферми с данными фотоэлектронной спектроскопии с угловым разрешением [9,16], но ширины зон на порядок превышают экспериментальные значения. Сужение зоны по сравнению с одноэлектронным спектром является типичным многоэлектронным эффектом, указывающим на важность электронных корреляций даже при большой концентрации носителей.

При малой концентрации носителей и в недопированном случае эффекты сильных корреляций настолько важны, что перестраивают основное состояние систем. Вместо металла с наполовину заполненной зоной, получающегося в традиционных расчетах в методе локального функционала плотности [17], в недопированных оксидах Nd_2CuO_4 , La_2CuO_4 , $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ реализуется, как известно, диэлектрическое состояние со щелью, обусловленной переносом заряда. В рамках довольно реалистической многоэлектронной модели нами предложен обобщенный метод сильной связи [18], явно включающий в себя сильные электронные корреляции. На первом этапе делается точная диагонализация кластера CuO_4 , на втором этапе приближенно учитываются межкластерные перескоки в духе приближения «Хаббард I».

Оказывается, что в основном картина плотности состояний $N(E)$ определяется внутривкластерными возбуждениями, межкластерные перескоки лишь уширяют пики $N(E)$ с типичной шириной зоны ~ 0.5 eV.

Поэтому для слабодопированных оксидов главное отличие от недопированного случая обуславливается ближайшим окружением примесного центра. Простейшей моделью примесного центра является кластер CuO_4 с лишним электроном в кластере.

1. Многоэлектронная модель оксидов меди

Из совокупности фотоэлектронных данных следует, что дно зоны проводимости и валентная зона на глубине 6–7 eV образованы p -орбиталями кислорода и d -орбиталями меди, остальные заполненные состояния лежат глубже, а пустые — выше. Поэтому мы ограничиваемся расчетом гибридованных p - d -состояний CuO_2 -плоскости, полагая, что для пустых и заполненных зон эффекты сильных корреляций несущественны, эти зоны могут быть взяты из стандартных зонных расчетов и просто наложены на p - d -зоны сильнокоррелированных электронов.

Гамильтониан p - и d -электронов плоскости CuO_2 запишем в дырочном представлении

$$H = H_d + H_p + H_{pd} + H_{pp},$$

$$\begin{aligned}
H_d &= \sum_r H_d(r), & H_d(r) &= \sum_{\lambda\sigma} \left[(\varepsilon_{d\lambda} - \mu) d_{r\lambda\sigma}^+ d_{r\lambda\sigma} + \frac{1}{2} U_d n_{r\lambda}^\sigma n_{r\lambda}^{-\sigma} \right] + \\
&+ \sum_{\sigma\sigma'} \left(V_d n_{r1}^\sigma n_{r2}^{\sigma'} - J_d d_{r1\sigma}^+ d_{r1\sigma'} d_{r2\sigma}^+ d_{r2\sigma'} \right), \\
H_p &= \sum_i H(i), & H_p(i) &= \sum_{\alpha\sigma} \left[(\varepsilon_{p\alpha} - \mu) p_{i\alpha\sigma}^+ p_{i\alpha\sigma} + \frac{1}{2} U_p n_{i\alpha}^\sigma n_{i\alpha}^{-\sigma} \right] + \\
&+ \sum_{\sigma\sigma'} \left(V_p n_{i1}^\sigma n_{i2}^{\sigma'} - J_p p_{i1\sigma}^+ p_{i1\sigma'} p_{i2\sigma}^+ p_{i2\sigma'} \right), \\
H_{pd} &= \sum_{(i,r)} H_{pd}(i,r), & H_{pd}(i,r) &= \sum_{\alpha\lambda\sigma\sigma'} \left(T_{\lambda\alpha} p_{i\alpha\sigma}^+ d_{r\lambda\sigma} + \text{h.c.} + \right. \\
&+ V_{\lambda\sigma} n_{r\lambda}^\sigma n_{i\alpha}^{\sigma'} - J_{\alpha\lambda} d_{r\lambda\sigma}^+ d_{r\lambda\sigma'} p_{i\lambda\sigma}^+ p_{i\alpha\sigma} \left. \right), \\
H_{pp} &= \sum_{(i,j)} \sum_{\alpha\beta\sigma} \left(t_{\alpha\beta} p_{i\alpha\sigma}^+ p_{j\beta\sigma} + \text{h.c.} \right), \tag{1}
\end{aligned}$$

где ε_p , ε_d — одночастичные энергии p - и d -дырок, $U_p(U_d)$ и $V_p(V_d)$ — матричные элементы внутриатомного кулоновского отталкивания на одной и разных орбиталях кислорода (меди), $J_p(J_d)$ — хундовские обменные интегралы, $T_{\lambda\sigma}$ и $t_{\alpha\beta}$ — матричные элементы p - d и p - p -перескоков между ближайшими соседями, $V_{\lambda\alpha}$ и $J_{\lambda\alpha}$ — матричные элементы кулоновского и обменного взаимодействий ближайших соседей медь-кислород. В (1) два первых слагаемых описывают внутриатомные энергии с учетом хаббардовских корреляций U_d и U_p , кулоновских взаимодействий на разных орбиталях λ и хундовского обмена. Два последних слагаемых в (1) описывают межатомные p - d -перескоки и взаимодействия и p - p -перескоки. Существенными орбиталями являются: для меди $d_{x^2-y^2}(\lambda=1)$ и $d_{z^2}(\lambda=2)$, для кислорода $p_x(\alpha=1)$, $p_y(\alpha=2)$; обозначим

$$T_{x^2-y^2, p_x} = T_{pd}, \quad V_{x^2-y^2, p_x} = T_{pd}, \quad J_{x^2-y^2, p_x} = T_{pd}, \quad t_{x,y} = t_{pp}.$$

Учет кристаллического поля приводит к расщеплению уровней d - и p -дырок

$$\varepsilon_{z^2} = \varepsilon_d + \Delta_d, \quad \varepsilon_d \equiv \varepsilon_{x^2-y^2}, \quad \varepsilon_{p_y} = \varepsilon_p + \Delta_p, \quad \varepsilon_p \equiv \varepsilon_{p_x}.$$

Из общих свойств d -орбиталей следует, что

$$T_{z^2, p_x} = T_{pd}/\sqrt{3}.$$

Важным параметром теории является энергия переноса заряда

$$\delta = \varepsilon_p - \varepsilon_d,$$

поскольку отношение δ/U_d определяет тип диэлектрического состояния в недопированном случае. При $\delta > U_d$ это будет диэлектрик Мотта-Хаббарда, при $\delta < U_d$ — диэлектрик с переносом заряда [19].

Рассматриваемый CuO_4 кластер является фрагментом ячейки NdCuO_4 , которая электронейтральна. Зарядовое состояние нейтральной ячейки $\text{Cu}^{2+}\text{O}_4^{2-}$ или $(\text{CuO}_4)^{-6}$ соответствует числу дырок на кластер $n = 1$. Число дырок $n = 0$ соответствует вакуумным термам $s^0 d^{10}$ меди и p^6 кислорода. Для электронейтральной ячейки в $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ число дырок на кластер равно $n = 1 - x$.

2. Плотность одночастичных состояний в многоэлектронном представлении

Обычно при численной диагонализации малых кластеров используют различные модификации метода Ланцоша, мы же применили другой метод, суть которого в следующем: число дырок в кластере является сохраняющей величиной, поэтому в подпространствах с различным фиксированным числом дырок $n = 0, 1, 2$ численно точно диагонализуются блоки гамильтониана и находятся собственные энергии и уровни $|n, \gamma\rangle$, где индекс γ нумерует все состояния кластера с данным числом дырок n . Затем строятся операторы Хаббарда $X^{ab} = |a\rangle\langle b|$ из состояний кластера и в представлении операторов Хаббарда точно вычисляется одночастичная функция Грина.

Энергия одночастичных возбуждений в сильнокоррелированной системе определяется «резонансами»

$$\Omega(\gamma_1, \gamma_2) = E_{n+1}(\gamma_1) - E_n(\gamma_2),$$

что автоматически получается в представлении операторов Хаббарда. Вместо пары чисел, нумерующих начальное и конечное состояния при одночастичном возбуждении, удобно ввести вектор [20]

$$\alpha \equiv (n + 1, \gamma_1; n, \gamma_2) \rightarrow X(\alpha) \equiv X^{n+1, \gamma_1; n, \gamma_2},$$

тогда одночастичный фермиевский оператор уничтожения дырки на узле i в орбитали λ , $\sigma \pm 1/2$ имеет вид

$$a_{i\lambda\sigma} = \sum_{ab} \langle a | a_{i\lambda\sigma} | b \rangle X^{ab} \sum_{\alpha} \nu_{i\lambda\sigma}(\alpha) X(\alpha), \quad (2)$$

где матричные элементы $\nu_{i\lambda\sigma}(\alpha)$ явно вычисляются, поскольку собственные состояния кластера известны. Поскольку гамильтонианы в представлении операторов Хаббарда разбиваются на диагональные блоки, то точная одночастичная функция Грина равна

$$\langle\langle a_{i\lambda\sigma} | a_{j\lambda\sigma}^+ \rangle\rangle_E = \sum_{\alpha} \nu_{i\lambda\sigma}(\alpha) \nu_{j\lambda\sigma}^* F(\alpha) (E - \Omega_{\alpha})^{-1}, \quad (3)$$

где $F(\alpha) = \langle\{X(\alpha), X^+(\alpha)\}_+\rangle$ — так называемый концевой множитель в терминологии [20], который равен сумме чисел заполнения начального

и конечного многоэлектронных состояний при одночастичном «резонансе» α . В результате для плотности одночастичных состояний получаем

$$N(E) = \sum_{i\lambda\sigma\alpha} |\nu_{i\lambda\sigma}(\alpha)|^2 F(\alpha) \delta(E - \Omega_\alpha). \quad (4)$$

Поскольку многоэлектронное представление (2) для фермиевских операторов является точным, из него следует правило сумм

$$\langle \{a_{i\lambda\sigma}, a_{j\lambda\sigma}^+\} \rangle = \sum_{\alpha} |\nu_{i\lambda\sigma}(\alpha)|^2 F(\alpha) = 1, \quad (5)$$

обеспечивающее сохранение полного числа состояний при любых параметрах теории. Действительно, несмотря на иную классификацию состояний в сильнокоррелированных системах (число состояний в отдельной хаббардовской полосе нецелое и зависит от концентрации), благодаря правилу сумм (5) полный интеграл от плотности состояний (4) определяется лишь числом атомов в ячейке и орбиталей в каждом атоме, так же как и для свободных электронов.

Отметим, что развитый нами метод позволяет объединить кластерные точные расчеты с приближенным учетом p - d - и p - p -перескоков между кластерами, которые приведут к появлению узких зон $\Omega_\alpha(\mathbf{k})$ вместо кластерных энергий Ω_α ; подобный расчет зонной структуры недопированных La_2CuO_4 и Nd_2CuO_4 приведен в [21]. Для целей настоящей работы механизм уширения уровней Ω_α не важен, и вместо дисперсии по \mathbf{k} мы проводим более простое уширение, заменяя каждую δ -функцию в (3) лоренцевской кривой с полушириной ε .

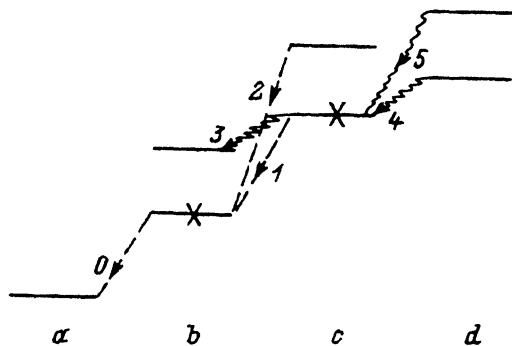
3. Сравнение глубоких примесных состояний в системах n - и p -типа

На рис. 1 показаны многоэлектронные термы кластера с разным числом дырок $n = 0, 1, 2, 3$, учитывающиеся в формировании спектра одночастичных фермиевских возбуждений при дырочном допировании. Для простоты показано по одному возбужденному терму для $n = 1, 2, 3$, хотя их число реально велико. Кресты на основных термах с $n = 1$ и $n = 2$ означают частичное заполнение этих термов. Из уравнения для химпотенциала

$$n_h = 1 + x = \sum_{n\gamma} n \langle x^{n\gamma, n\gamma} \rangle \quad (6)$$

следует, что при $T = 0$ числа заполнения основных $n = 1$ и $n = 2$ термов равны $1-x$ и x соответственно. Как следует из (4), переходам между незаполненными электронными термами n и $n+1$ соответствует нулевой конечной множитель и они не дают вклада в плотность состояний. На рис. 1 штриховыми линиями показаны фермиевские переходы, определяющие $N(E)$ в недопированном случае, причем Ω_0 формирует заполненную дырками (пустую зону проводимости в электронном представлении) зону, а Ω_1 и Ω_2 — потолок валентной (в электронном представлении) зоны. Волнистыми линиями показаны фермиевские

Рис. 1. Схема формирования одночастичных возбуждений как переходов между многочастичными термами с числом дырок $n = 0$ (a), 1 (b), 2 (c), 3 (d). Крестами показаны заполненные при $T = 0$ термы для допирования дырками. Переход с номерами 0, 1, 2 (штриховые линии) описывают дырки в недопированных системах, с номерами 3, 4, 5 (волнистые линии) — новые состояния, индуцированные допированием p -типа.



возбуждения $\Omega_3, \Omega_4, \Omega_5$ с интенсивностью, пропорциональной x , т.е. это и есть индуцированные допированием состояния.

Аналогичная схема спектра одночастичных возбуждений в системах с электронным типом допирования показана на рис. 2. Теперь концентрация дырок равна $n_h = 1 - x$ и отличны от нуля числа заполнения термов с $n = 0$ и $n = 1$, равные x и $1 - x$ соответственно. Видно, что для систем n -типа ситуация более простая, чем в случае систем p -типа: только возбужденные $n = 1$ термы дают вклад в индуцированные допированием новые состояния. Таким образом, новые состояния, в том числе и глубокие примесные уровни для систем n -типа, имеют одночастичную природу в отличие от случая p -типа, где они описывались как переходы $|n = 1\rangle \rightarrow |n = 2\rangle$ или $|n = 2\rangle \rightarrow |n = 3\rangle$. Тем не менее роль сильных корреляций важна и для систем n -типа и заключается в хаббардовском расщеплении полос и формировании диэлектрической щели. Без кулоновских корреляций была бы зона сильной связи с заполнением, близким к половинному, и новые состояния попадали бы внутрь зоны. Отметим своеобразную симметрию состояний, индуцированных допированием p - и n -типа. В дырочном случае переходы между основным $n = 2$ термом с энергией E_{20} и возбужденным $n = 1$ термами E_{1m} описывают уничтожение дырки с энергией $\Omega_{p,m} = E_{20} - E_{1m}$. Для электронных систем уничтожение дырки описывается переходом возбужденного терма E_{1m} в вакуумное $n = 0$ состояние E_0 , энергия дырки равна $\Omega_{n,m} = E_{1m} - E_0$. Легко выразить эти энергии через край зоны проводимости Ω_0 , потолок валентной зоны Ω_1 и спектр одночастичных возбуждений $\Delta_{1,m} = E_{1m} - E_{10}$

$$\Omega_{p,m} = \Omega_1 - \Delta_{1,m}, \quad \Omega_{n,m} = \Omega_0 + \Delta_{1,m}. \quad (7)$$

Таким образом, спектр примесных уровней, отсчитанных от потолка валентной зоны в системах p -типа, совпадает со спектром, отсчитанным от дна проводимости в системах n -типа. Эта симметрия касается только энергетических положений примесных уровней, но не их интенсивностей, которые будут отличаться за счет различия матричных элементов.

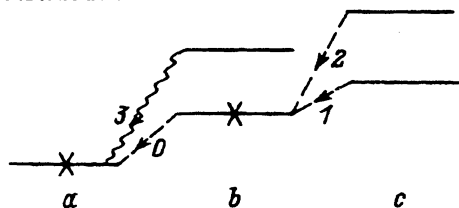


Рис. 2. Схема формирования одночастичных возбуждений в системах n -типа. $n = 0$ (a), 1 (b), 2 (c). Допирование n -типа индуцирует другие фермиевские возбуждения, чем допирование p -типа.

4. Результаты расчета плотности состояний

Основное отличие параметров гамильтониана (1) для La_2CuO_4 и Nd_2CuO_4 заключается в изменении энергии переноса заряда [22]. Оценка изменения кристаллических полей на меди и кислороде из-за отсутствия апических ионов кислорода была сделана в работе [21], где показано, что совокупность данных по щели, магнитному моменту на меди и отношению интенсивностей главного пика и сателлита в рентгеноэлектронном спектре меди для Nd_2CuO_4 хорошо описывается следующим набором параметров (eV):

$$U_d = U_p = \infty, \quad V_d = 4.5, \quad V_p = 3, \quad V_{pd} = 0.6, \quad J_d = J_p = 0.5, \\ J_{pd} = 0.2, \quad T_{pd} = 1.5, \quad t_{pp} = 0.2, \quad \delta = 1.4, \quad \Delta_d = 1.5, \quad \Delta_p = 0.8. \quad (8)$$

Энергия берется в дырочном представлении, поэтому валентная зона лежит выше зоны проводимости. Начало отсчета энергии дырок есть $\varepsilon_d = 0$.

Результаты расчета плотности состояний $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ показаны на рис. 3 для разных концентраций церия. Параметр ширины линии $\varepsilon = 0.1$ eV соответствует лучшему современному разрешению в фотоэлектронных экспериментах. В недопированном случае главные особенности плотности состояний — это диэлектрическая щель и сложный вид валентной зоны.

Природа диэлектрической щели подробно обсуждалась в работе [5], здесь отметим только, что наряду с главным вкладом от процессов переноса заряда имеется и кулоновский вклад. Уровень Ферми в недопированном случае лежит в щели. Это наиболее очевидно в дырочном представлении, так как пустая зона проводимости помещает с учетом

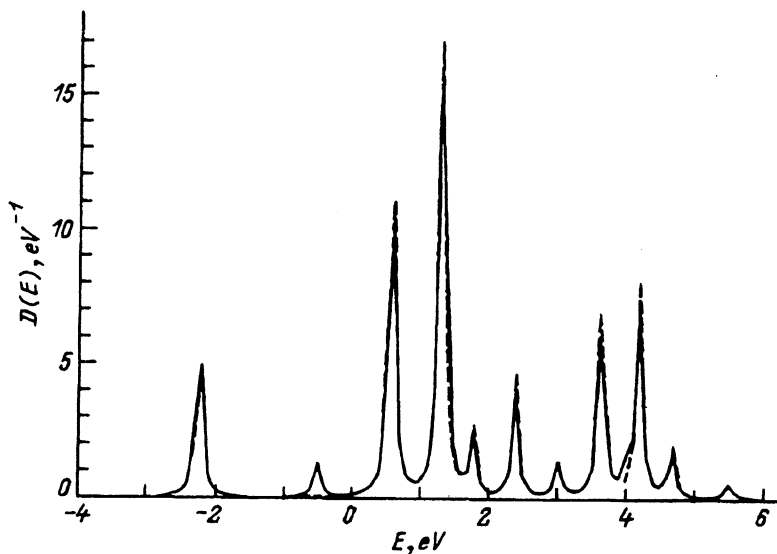


Рис. 3. Плотность однодырочных состояний $D(E)$ как функция энергии дырок для $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$.

Штриховая и сплошная линии соответствуют $x = 0$ и $x = 0.1$.

спина одну дырку на ячейку (а не две, как для свободных электронов; это следствие хаббардовского расщепления подзон).

При уменьшении концентрации дырок $n_h = 1-x$ в плотности состояний на рис. 3 появляются дополнительные пики: глубокое примесное состояние с энергией $E_1 \approx -0.5$ eV вблизи центра диэлектрической щели и несколько состояний внутри валентной зоны. Интенсивность всех новых пиков пропорциональна концентрации перия. Плотность состояний на краях щели ведет себя немонотонно: на дне зоны проводимости пик Ω_0 (в обозначениях рис. 1,2) увеличивает свою интенсивность, а на потолке валентной зоны пик Ω_1 уменьшается. Это поведение связано с соответствующими концевыми множителями

$$F(\Omega_0) = \langle X^{1\sigma,1\sigma} \rangle + \langle X^{0,0} \rangle = (1-x)/2 + x = (1+x)/2,$$

$$F(\Omega_1) = \langle X^{2,0;2,0} \rangle + \langle X^{1\sigma,1\sigma} \rangle = (1-x)/2. \quad (9)$$

Рассмотрим природу состояний на краях щели и на примесном уровне. Дно зоны проводимости с энергией $\Omega_\alpha = -2.2$ eV сформировано молекулярной орбиталью b_1 со следующими парциальными вкладами: 64% — $d_{x^2-y^2}$ -состояние меди и 36% — кислородная молекулярная орбиталь b_1 -симметрии. На потолке валентной зоны накладываются $a_1(d_{z^2})$ меди и a_1 молекулярная орбиталь кислорода и b_1 молекулярные орбитали с преобладающим весом состояний кислорода. Интересующее нас примесное состояние E_1 есть «резонанс» между одночастичным возбужденным состоянием a_1 -симметрии и вакуумным синглетом с парциальным вкладом d_{z^2} -состояний 42% и кислородной a_1 молекулярной орбитали 48%.

Концентрационная зависимость уровня Ферми определяется решением уравнения

$$2 \int_{-\infty}^{\varepsilon_F} N(E) dE = 1-x. \quad (10)$$

При $x=0$ $\varepsilon_F = -1.7$ eV, при $x=0.1$ $\varepsilon_F = -2.1$ eV, при $x=0.3$ $\varepsilon_f = -2.2$ eV. Таким образом, уровень Ферми пиннингуется, но не на глубоком примесном уровне, а на дне зоны проводимости. Кроме обычной для зонной теории причины смещения уровня Ферми на дно зоны проводимости из-за роста концентрации электронов, в нашем случае еще срабатывает рост интенсивности пика Ω_0 из-за поведения концевых множителей (9), что является корреляционным эффектом.

5. Роль примесных эффектов

Заметим, что, хотя мы и говорили выше о примесных уровнях, единственным параметром, связанным с допированием, была концентрация дырок. Такой подход, названный нами в работе [23] моделью жесткого кристалла по аналогии с моделью жестких зон в теории сплавов, позволил выявить главный эффект допирования — появление глубокого примесного состояния внутри щели. В то же время для более детального сравнения с экспериментом необходимо учесть примесные эффекты, такие как диагональный и недиагональный беспорядок. Замена Nd на Ce ведет к локальному изменению кристаллических полей

на меди и кислороде и тем самым к флуктуации энергии переноса заряда. Оценка в модели точечных зарядов дает рост параметра δ .

Недиагональный беспорядок проявляется во флуктуациях интеграла перескока медь-кислород. Действительно, в окрестности допирующего элемента церия меняется ионное состояние меди, а ионные радиусы равны $R(\text{Cu}^{2+}) = 0.80 \text{ \AA}$, $R(\text{Cu}^+) = 0.98 \text{ \AA}$. Поэтому интеграл перескока медь-кислород в окрестности примеси должен увеличиваться. При $x \ll 1$ в пренебрежении корреляциями примесей плотность состояний с учетом примесных эффектов равна

$$N(E, x) = (1 - x)N(E, 0) + xN(E, 1), \quad (11)$$

где $N(E, 0)$ — плотность состояний в недопированном случае, а $N(E, 1)$ — плотность состояний при полном замещении Nd на Ce, которая рассчитывается с увеличенными значениями параметров δ' и T'_{pd} . Мы выбрали $\delta' = 2 \text{ eV}$, $T'_{pd} = 1.5 \text{ eV}$, остальные параметры модели считаем для простоты неизменными и берем их значения из набора (8).

Результат вычислений плотности состояний (11) показан на рис. 4 для $x = 0.1$. Видно, что флуктуации параметров кристалла в окрестности примеси порождают дополнительные примесные уровни вблизи дна зоны проводимости и потолка валентной зоны, не затрагивая глубокого примесного уровня вблизи середины запрещенной зоны. В частности, примесный уровень вблизи дна зоны проводимости с энергией $E = -2.03 \text{ eV}$ имеет ту же b_1 -симметрию с парциальным вкладом $d_{x^2-y^2}$ орбитали 67%. Из-за достаточно большой ширины лоренцевской линии $\epsilon = 0.1 \text{ eV}$ это примесное состояние не проявилось на рис. 4 как отдельный пик, а видно лишь как плечо на дне зоны проводимости.

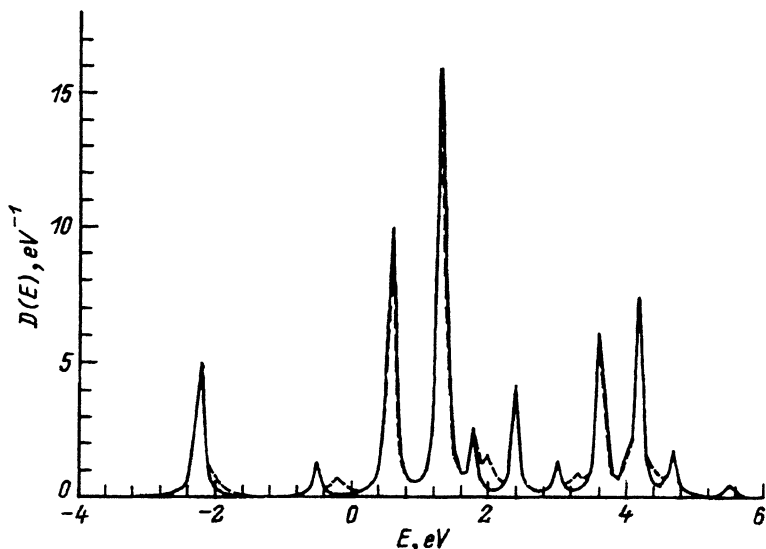


Рис. 4. Плотность состояний $\text{Nd}_{1.9}\text{Ce}_{0.1}\text{CuO}_4$ как функция энергии дырок без учета флуктуаций параметров δ и T_{pd} (сплошная линия) и с учетом флуктуаций (штриховая линия).

6. Обсуждение результатов

Вывод о глубоком примесном уровне в системах n -типа, лежащем вблизи середины диэлектрической щели с небольшим смещением в сторону валентной зоны, и сделанный ранее на основании аналогичных расчетов для систем p -типа [23] вывод об уровне, лежащем вблизи середины щели с небольшим смещением в сторону зоны проводимости, совпадают с результатами анализа фотоэлектронных спектров поглощения и испускания [1]. Однако зависимости уровня Ферми от концентрации электронов (настоящая работа) и дырок в [23] противоречат распространенной точке зрения о пиннинге уровня Ферми на глубоком примесном уровне в центре щели [1,8]. Нет ясности и с точки зрения эксперимента в этом вопросе, поскольку данные рентгеновского поглощения в системах p -типа были интерпретированы как сдвиг уровня Ферми к потолку валентной зоны [24]. Наш вывод о сдвиге ϵ_F к соответствующей зоне одновременно с появлением внутри щели глубоких примесных уровней совпадает с результатами точной диагонализации гамильтониана двумерной модели Хаббарда для кластеров $\sqrt{10} \times \sqrt{10}$ и 4×4 методом Ланпоша [25,26].

Несмотря на внешнее сходство зависимостей $N(E)$ для систем p -типа и n -типа, природа глубоких примесных уровней разная. Как видно из рис. 1, 2, для n -типа внутрищелевое состояние есть «резонанс» между вакуумным термом и возбуждением одночастичным термом CuO_4 кластера и имеет симметрию a_1 . Для систем p -типа внутрищелевое состояние есть «резонанс» между возбужденным одночастичным термом и основным двухчастичным термом кластера и имеет симметрию b_1 . Электронно-дырочная асимметрия проявляется и в различии концентрационных зависимостей магнитных свойств [27] и температуры сверхпроводящего перехода [28].

В системах как p -, так и n -типа многоэлектронные эффекты приводят к появлению глубоких примесных уровней вблизи середины запрещенной зоны. Одновременно эффекты диагонального и недиагонального беспорядка дают мелкие примесные уровни вблизи дна зоны проводимости и потолка валентной зоны.

Экспериментально не один, а несколько примесных уровней со сложными температурными зависимостями интенсивностей наблюдались на монокристаллах $\text{La}_2\text{CuO}_{4-x}$ [29]. Для детального сравнения с подобными экспериментами теория должна перейти от расчетов плотности состояний конечного кластера к бесконечному кристаллу (для недопированных оксидов это сделано в работе [30]) и к учету влияния антиферромагнитных корреляций на электронную структуру.

Автор благодарит Государственный комитет Российской Федерации по высшему образованию за финансовую поддержку, грант 94-5.1-1077.

Список литературы

- [1] Fujimori A., Namatame H. // Physica C. 1991. V. 185–189. P. 51.
- [2] Fukuda Y., Suzuki T., Nagoshi M. et al. // Solid State Commun. 1989. V. 72. P. 1183.
- [3] Suzuki T., Nagoshi M., Fukuda Y. et al. // Phys. Rev. B. 1990. V. 42. P. 4263.
- [4] Grassmann A., Schlotterer J., Strobel J. et al. // Physica C. 1989. V. 162–164. P. 1383.

- [5] Flipse C.F.G., Edvardsson S., Kadawaki K. // *Physica C*. 1989. V. 162–164. P. 1389.
- [6] Gunnarsson O., Allen J.W., Jepsen O. et al. // *Phys. Rev. B*. 1989. V. 41. P. 4811.
- [7] Fujimori A., Tokura Y., Eisaki H. et al. // *Phys. Rev. B*. 1990. V. 42. P. 325.
- [8] Allen J.W., Olson C.G., Maple M.B. // *Phys. Rev. Lett.* 1990. V. 64. P. 595.
- [9] Sakisaka Y., Maruyama T., Morikawa Y. et al. // *Phys. Rev. B*. 1990. V. 42. P. 4189.
- [10] Vasquez R.P., Gupta A., Kussmaul A. // *Solid State Commun.* 1990. V. 78. P. 303.
- [11] King D.M., Shen Z.X., Dessau D.S. // *Phys. Rev. Lett.* 1993. V. 70. P. 159.
- [12] Anderson R.O., Claessen R., Allen J.W. // *Phys. Rev. Lett.* 1993. V. 70. P. 3163.
- [13] Овчинников С.Г. // *ЖЭТФ*. 1992. Т. 102. С. 534.
- [14] Guo G.Y., Szotek Z., Temmerman W.M. // *Physica C*. 1989. V. 162–164. P. 1351.
- [15] Massida S., Hamada M., Yu J., Freeman A.J. // *Physica C*. 1989. V. 157. P. 571.
- [16] Sakisaka Y. // *Electron Spectroscopy and Related Phenomena*. 1994 (to be printed).
- [17] Pickett W.E. // *Rev. Mod. Phys.* 1989. V. 61. P. 433.
- [18] Ovchinnikov S.G., Sandalov I.S. // *Physica C*. 1989. V. 161. P. 697.
- [19] Zaanen J., Sawatzky G.A., Allen J.W. // *Phys. Rev. Lett.* 1985. V. 55. P. 410.
- [20] Зайцев Р.О. // *ЖЭТФ*. 1975. Т. 63. С. 207.
- [21] Овчинников С.Г. // *ЖЭТФ*. 1992. Т. 102. С. 127.
- [22] Ohta Y., Tohyama T., Maekawa S. // *Physica C*. 1991. V. 185–189. P. 1721.
- [23] Овчинников С.Г. // *ЖЭТФ*. 1993. Т. 103. С. 130.
- [24] Chin C.T. // *Phys. Rev. Lett.* 1991. V. 66. P. 104.
- [25] Dagotto E. // *Physica C*. 1991. V. 185–189. P. 1629.
- [26] Dagotto E., Ortolani F., Scalapino D. // *Phys. Rev. B*. 1992. V. 46. P.3183.
- [27] Zhang W., Bennemann K.H. // *Phys. Rev. B*. 1992. V. 45. P. 12487.
- [28] Зайцев Р.О. // *Изв. РАН. Сер. физ.* 1992. Т. 56. С. 132.
- [29] Баженов А.В., Горбунов А.В., Тимофеев В.Б. // *ЖЭТФ*. 1993. Т. 104. С. 3193.
- [30] Овчинников С.Г. // *ЖЭТФ*. 1993. Т. 104. С. 3719.

Красноярский государственный
университет

Поступило в Редакцию
24 февраля 1994 г.