

02,12

Природа псевдощелевой фазы ВТСП купратов

© А.С. Москвин, Ю.Д. Панов

Уральский федеральный университет,
Екатеринбург, Россия

E-mail: alexander.moskvin@urfu.ru

Поступила в Редакцию 26 марта 2020 г.

В окончательной редакции 26 марта 2020 г.

Принята к публикации 2 апреля 2020 г.

Псевдощелевая фаза ВТСП купратов связывается с формированием системы квантовых электронно-дырочных (ЕН) димеров типа RVB-фазы Андерсона. Рассмотрена специфическая роль электрон-решеточной релаксации в формировании метастабильных ЕН-димеров в купратах с T - и T' -структурой. В модели зарядовых триплетов и $S = 1$ псевдоспинового формализма введен эффективный спин-псевдоспиновый гамильтониан CuO_2 плоскости купрата. В рамках приближения молекулярного поля (MFA) для координатного представления найдены основные MFA-фазы — антиферромагнитный изолятор, волна зарядовой плотности, бозонный сверхпроводник с d -симметрией параметра порядка и две металлические Ферми-фазы, формирующие фазу „странного“ металла. Показано, что MFA позволяет в целом правильно описать особенности типичных для купратов фазовых диаграмм. Как и для типичного $s = 1/2$ квантового антиферромагнетика, реально наблюдаемые фазы купрата типа зарядового упорядочения и сверхпроводимости отражают „физическое“ основное состояние, близкое к MFA-фазам, но с сильно редуцированными величинами локальных параметров порядка.

Ключевые слова: купраты, электронно-дырочные димеры, псевдощелевое поведение, молекулярное поле.

DOI: 10.21883/FTT.2020.09.49759.06H

1. Введение

Несмотря на огромное количество экспериментальных и теоретических работ по исследованию купратов, опубликованных после открытия высокотемпературной сверхпроводимости (ВТСП), фактически до сих пор вопрос о ведущем механизме ВТСП, а также и других необычных свойств купратов, прежде всего, т.н. „псевдощелевого“ поведения, является предметом горячих дискуссий. Псевдощелевое поведение в дырочно-допированных купратах с характерной температурой T^* , обращаемой в нуль при критическом допировании $p_c \approx 0.20$, является одним из наиболее загадочных свойств нормальной фазы ВТСП купратов [1]. В области псевдощели при температуре ниже T^* термодинамические и электронно-транспортные свойства всех купратов изменяются в значительной степени из-за подавления низкоэнергетических электронных возбуждений.

Псевдощелевую фазу, как предшественницу сверхпроводящей фазы и „ключ“ к открытию физических принципов, лежащих в основе поведения купратов, большинство физиков рассматривает как своего рода Розеттский камень (Rosetta Stone), позволивший лингвистам расшифровать египетские иероглифы.

Вообще говоря, купратные сверхпроводники имеют несколько характерных температур, „главной“ среди которых считается температура псевдощели T^* , однако и при более высокой температуре наблюдается пик магнитной восприимчивости, а изменения симметрии и транспортных свойств наблюдаются и при меньших характерных температурах. Анализ характерных темпера-

тур в купратах 214 и 123 [2] показывает, что зависимость $T^*(p)$ является всего лишь одной из семейства четырех почти прямых линий $T_n(p)$, которые простираются по широкой области фазовой диаграммы от низкого до высокого легирования и от T_c до ~ 700 К. Все эти линии сходятся в одной точке вблизи верхнего предела $T_c(p)$ сверхпроводимости и растут по мере уменьшения допирования. Наклон линий $T_n(p)$ „квантуется“, причем вторая, третья и четвертая линии имеют наклоны, которые составляют соответственно 1/2, 1/3 и 1/4 от наклона самой высокой линии. Автор [2] полагает, что купраты содержат некую материнскую фазу, контролирующую плотностью заряда в плоскостях CuO_2 , а псевдощелевое поведение, волны зарядовой плотности и сверхпроводимость являются внешними проявлениями этой материнской фазы.

В качестве такой материнской фазы может служить „неоднородная фаза наномасштабных электронных (энергетических) щелей“ (inhomogeneous nanoscale electronic gaps (INSEG) state), или INSEG-фаза, обнаруживаемая прямыми STM/S (scanning tunneling microscopy/spectroscopy) измерениями в широком диапазоне допирования и температур в купрате $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ [3].

С понижением температуры CuO_2 плоскости постепенно заполняются INSEG-фазой. Авторы работы [4] вводят несколько характерных температур T_{hump}^* , T_{up}^* , T_{lp}^* , связывая их с зарождением INSEG-фазы, достижением 50% покрытия CuO_2 плоскости INSEG-фазой, то есть достижением двумерного предела протекания связей (2D bond-percolation limit) квадратной решетки, и достиже-

нием 100% покрытия CuO_2 плоскости INSEG-фазой соответственно. Очевидно, что с относительным объемом INSEG-фазы связан и эффект экранировки параметров локальных и нелокальных корреляций, формирующих величину средних значений энергетических щелей. Кстати, достижение двумерного предела протекания связей будет сопровождаться особенностями проводимости и появлением „локальной сверхпроводимости“ — локальных диамагнитных сверхтоков, формирующих „сигнал“ Нернста [3,5]. С понижением температуры в области $T_{up}^* > T > T_{lp}^*$ наблюдается плавный переход от состояния с концентрацией носителей $(1+p)$ и $\rho_{dc} \propto T$ к состоянию с концентрацией носителей p и $\rho_{dc} \propto T^2$ [6].

Интересно, что в области малого допирования (underdoping) в $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ обнаружены структуры с двумя щелями, приписанными авторами [3] к псевдощели и сверхпроводящей щели (the pseudogap and the pairing gap) соответственно. Однако обычный STM использует металлические наконечники, которые, строго говоря, не позволяют детектировать сверхпроводящие носители. Единственный прямой способ зондировать локальную плотность сверхпроводящих носителей дает измерение локального сверхпроводящего тока через джозефсоновское туннелирование с помощью сканирующей джозефсоновской туннельной микроскопии (scanning Josephson tunneling microscopy, SJTM) с атомным разрешением [7]. Интересно, что „карты“ распределения энергетических щелей (gap map), полученные с помощью SJTM и обычного STM, антикоррелируют [7], что указывает на отсутствие прямой связи пиков когерентности и двух щелей в STM со сверхпроводящей щелью. В целом данные SJTM [7] и обычного STM [3] свидетельствуют о существовании в купрате $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ неоднородного распределения как минимум трех энергетических щелей.

Отсутствие четких атрибутов фазового перехода, в частности, типичной особенности теплоемкости, указывает на T^* скорее, как на температуру некоего „кроссовера“, хотя ряд экспериментальных данных согласуется с концепцией фазового перехода, „сглаженного“ наличием беспорядка. Интерпретация псевдощелевой фазы как настоящей термодинамической фазы является предметом дискуссий. Ряд авторов связывают псевдощелевую фазу с „конкурирующими порядками“ и нарушением целого „букета“ симметрий от трансляционной и вращательной (тетрагональная \rightarrow ромбическая, $C_4 \rightarrow C_2$) до нарушения пространственной и временной четности (translational, rotational, inversion and time-reversal symmetry), хотя большая часть этих эффектов в купратах с дырочным допированием может быть связана с флуктуирующими модами, происхождение которых связано с „не-жанг-райсовским“ характером основного состояния дырочных Cu^{3+} -центров [8–11].

Природа псевдощелевой фазы остается дискуссионной. До сих пор рассматриваются относительно „старые“ механизмы, связанные с формированием куперовских пар выше температуры сверхпроводящего перехода с

последующим установлением их фазовой когерентности при $T \leq T_c$, а также антиферромагнитными (AFM) флуктуациями, хотя не исключается и роль зарядовых флуктуаций. Вообще говоря, псевдощель может отражать не фазовый переход, а всего лишь некоторую эффективную энергию, обращающуюся в нуль под „ВТСП куполом“ при $p_c \approx 0.20$. К сожалению, сегодня отсутствует консенсус относительно теоретической модели, позволяющей в рамках единого сценария описать фазовую диаграмму купратов, включая псевдощелевую фазу, фазу странного металла, а также собственно ВТСП.

В настоящей работе мы связываем природу и свойства псевдощелевой фазы купратов с формированием и эволюцией неоднородной системы электронно-дырочных (EH) димеров [8,12,13]. В разделе 2 рассматривается роль эффектов электрон-решеточной релаксации в формировании EH-димеров в купратах с дырочным (структура T -типа) и электронным (структура T' -типа) допированием, а также характерные энергии EH-димеров. В разделе 3 изложен сценарий формирования псевдощелевого состояния купратов. Раздел 4 посвящен краткому изложению модели зарядовых триплетов [8,13] в рамках $S=1$ псевдоспинового формализма. В разделе 5 в рамках обобщенного приближения молекулярного поля (MFA) в координатном представлении рассматриваются так называемые MFA-фазы — антиферромагнитный изолятор (AFMI), зарядовое упорядочение (CDW) и d -волновая бозонная сверхпроводимость (dBS) и их связь с „материнской“ псевдощелевой фазой.

2. Аномальная электрон-решеточная релаксация и EH-димеры в купратах

Многочисленные экспериментальные данные, а также и ряд теоретических работ, показывают неприменимость представлений теории Бардина, Купера, Шриффера (БКШ) для ВТСП купратов. Однако неприменимость БКШ теории для описания ВТСП не умаляет роли электронно-колебательного взаимодействия (ЭКВ) в формировании необычных свойств купратов. Замечательной особенностью родительских купратов типа La_2CuO_4 , $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ является высокая ионная поляризуемость, а также аномально большие значения диэлектрических констант [14,15]. В простейшей изотропной модели диэлектрическая проницаемость ионного кристалла содержит поляризационный фактор „усиления“ $(1-S)^{-1}$,

$$S = \frac{4\pi}{3} \sum_i n_i \alpha_i,$$

где n_i — плотность, α_i — поляризуемость ионов. Фактор S для родительских купратов близок к единице [15], что означает их близость к „поляризационной катастрофе“. Такие системы неустойчивы относительно перехода в новое состояние с конденсацией локальных или коллективных низкоэнергетических возбуждений типа

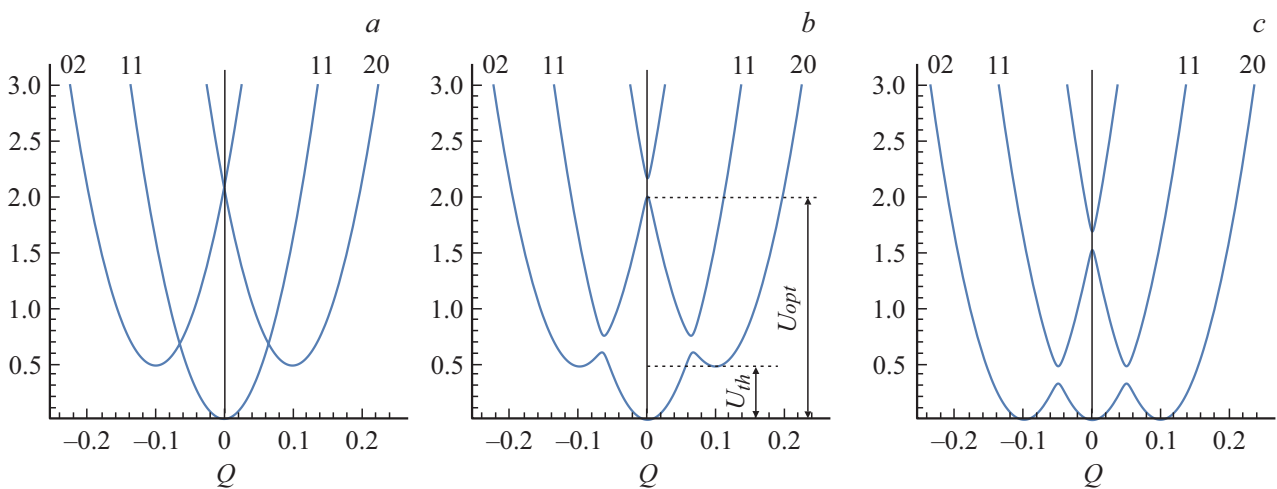


Рис. 1. Упрощенные кривые потенциальной энергии для „11-02-20-задачи“: *a* — кривые адиабатического потенциала для „родительской“ пары $\text{Cu}^{2+}-\text{Cu}^{2+}$ –(11) и ЕН-димеров (20 и 02); *b* — кривые адиабатического потенциала для пары с учетом влияния одно- и двухчастичного транспорта. Оптической щели переноса заряда U_{opt} соответствует энергия франк-кондоновского (FC) СТ-перехода, а тепловой или адиабатической щели U_{th} соответствует энергия не-FC СТ-перехода. *c* — иллюстрация драматического эффекта влияния небольшого понижения величины U_{opt} с ~ 2 eV до ~ 1.5 eV на „коллапс“ адиабатической щели U_{th} .

однородного или „зарождающегося“ (incipient) ферро-электрика, перехода изолятор–металл, различных вариантов зарядового упорядочения. Конкретный вариант зависит от характера низкоэнергетических возбуждений, конкуренции различных степеней свободы и соответствующих параметров порядка. Основным кандидатом в родительских купратах являются зарядово-нейтральные, но дипольно-активные „мютт-хатбардовские“ экситоны с переносом заряда. Минимальная энергия, необходимая для рождения такой электронно-дырочной (ЕН) пары путем прямого франк-кондоновского (FC) оптического перехода с переносом заряда в родительских купратах, т.е. оптическая щель, достаточно велика и составляет $E_{gap}^{opt} = U_{opt} \approx 1.5-2$ eV [16–19]. Фактически это энергия образования экситона с переносом заряда, или ЕН-димера, как своеобразного кванта реакции диспропорционирования. Эффекты электрон-решеточной релаксации приводят либо к его распаду с ЕН-рекомбинацией, либо к образованию метастабильного ЕН-димера, устойчивость которого поддерживается локальной деформацией решетки и электронной поляризацией окружения. Энергия метастабильного ЕН-димера определяет „адиабатическую“ или „термическую“ щель с переносом заряда U_{th} , которая может быть существенно меньше оптической щели [8,18].

Взаимодействие электронов с решеткой, в частности, влияние на перенос электронов/дырок в купратах, подробно рассматривалось в работах Ларссона [20,21] в рамках стандартного квантово-химического подхода. Учет электронно-колебательного взаимодействия для одночастичного переноса заряда типа $\text{Cu}^{2+} - \text{Cu}^{3+} \rightarrow \text{Cu}^{3+} - \text{Cu}^{2+}$ в рамках полуклассической модели Маркуса [22] позволил автору дать убедительное объ-

яснение температурных и концентрационных зависимостей сопротивления в слабодопированных купратах $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ при $x < 0.05$ в предположении сильной вибронной редукции интеграла переноса: $t^p \approx 6.5$ meV. Одночастичный перенос $\text{Cu}^{2+} - \text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^{1+} - \text{Cu}^{3+}$ (11 \rightarrow 02, 20) с образованием электронно-дырочной пары при фотовозбуждении, или франк-кондоновский (FC) СТ-переход, определяет оптическую щель переноса заряда U_{opt} , или эффективный параметр локальных корреляций U , с величиной ~ 2.0 eV, типичной для всех родительских купратов с T -структурой, характеризующейся наличием „апикальных“ ионов кислорода выше и ниже CuO_2 плоскостей.

Однако, как показывают прямые квантовохимические расчеты [20], эффекты сильной электрон-решеточной поляризации ведут к релаксации ЕН-пары с образованием и вибронной стабилизацией низкоэнергетических метастабильных ЕН-димеров (02, 20) — связанных электронного $[\text{CuO}_4]^{7-}$ и дырочного $[\text{CuO}_4]^{5-}$ центров (номинально Cu^{1+} - и Cu^{3+} -центров). Малая величина энергии образования ЕН-димера, как связанной ЕН-пары, U_{th} — „термической“ щели переноса заряда, или редуцированного эффективного параметра локальных корреляций, является специфической особенностью всех родительских купратов. В отличие от оптической щели термическая щель переноса заряда проявляет себя как слабый не-FC СТ-переход [8]. Различные экспериментальные данные указывают на величину $U_{th} \approx 0.4$ eV для $T\text{-La}_2\text{CuO}_4$ [8,13,23,24].

Образование ЕН-димера, или локальная реакция диспропорционирования, автоматически предполагает „включение“ двухчастичного переноса $\text{Cu}^{1+}-\text{Cu}^{3+} \rightarrow \text{Cu}^{3+}-\text{Cu}^{1+}$ (02 \rightarrow 20) — переноса локального „компо-

зитного бозона“ с образованием двух типов (S- и P-) квантовых ЕН-димеров [8,13], которые представляют собой своеобразные кванты диагонального зарядового порядка (bond charge order) и недиагонального (superfluid) порядка.

Упрощенные кривые потенциальной энергии для электронно-колебательной, или псевдо-ян-теллеровской 11-02-20-задачи в предположении единственной активной локальной конформационной моды (half-breathing mode) Q представлены на рис. 1, $a-c$. Рис. 1, a, b описывают ситуацию, типичную для родительских T -купратов с $U_{opt} \approx 2.0$ eV, $U_{th} \approx 0.5$ eV. Рис. 1, c иллюстрирует драматический эффект влияния относительно небольшого понижения величины U_{opt} с ~ 2 eV до ~ 1.5 eV, либо благодаря экранировке локальных корреляций в результате допирования, либо как результат влияния изменения внеплоскостного окружения, „out-of-plane stuff“, при котором U_{th} обращается в нуль и система переходит в режим конденсации ЕН-димеров с полным диспропорционированием $Cu^{2+} - Cu^{2+} \rightarrow Cu^{3+} - Cu^{1+}$ ($11 \rightarrow 20(02)$). Эта уникальная ситуация предсказывается для купратов с так называемой T' -структурой без „апикального“ кислорода. Действительно, оптические эллипсометрические измерения [19] для монокристаллов родительских диэлектрических антиферромагнитных купратов $T'-R_2CuO_4$ ($R = Pr, Nd, Sm$) указывают на величину $U_{opt} \approx 1.54-1.59$ eV, что примерно на 0.5 eV меньше, чем в $T-La_2CuO_4$. Очевидно, что эти родительские T' -купраты находятся вблизи порога диспропорционирования и перехода к системе ЕН-димеров. Однако, диэлектрическое антиферромагнитное состояние в объемных образцах этих T' -купратов стабилизируется остаточным „апикальным“ кислородом, который не удается полностью удалить [25]. Усовершенствование техники осаждения и отжига позволило недавно получить тонкие пленки родительских T' -купратов R_2CuO_4 ($R = Pr, Nd, Sm, Eu, Gd$) без „апикального“ кислорода, которые являются металлическими и сверхпроводящими при температурах ≤ 30 K [25]. Другими словами, в родительских купратах с идеальной T' -структурой возможна реализация режима отрицательных значений параметра локальных корреляций U („negative- U “ regime).

Устойчивые ЕН-димеры представляют собой связанные электронный $[CuO_4]^{7-}$ и дырочный $[CuO_4]^{5-}$ центры, соответствующие кластеру CuO_4 с полностью заполненными $Cu 3d$ - и $O 2p$ -оболочками, или вакуумному состоянию для дырок $|0\rangle$, и двухдырочной конфигурации $|2\rangle$ кластера CuO_4 с основным жанг-райсовским (Zhang-Rice) синглетом. Дублет $|02\rangle$, $|20\rangle$ расщепляется благодаря резонансной реакции двухчастичного переноса $|02\rangle \leftrightarrow |20\rangle$. Новые суперпозиции

$$|\pm\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|02\rangle \pm |20\rangle)$$

с энергией $E_{\pm} = U_{th}^* - V_{EH} \pm |t_B|$ образуют димеры S- ($|+\rangle$) и P- ($|-\rangle$) типа, где U_{th}^* — энергия образования

пары несвязанных электронных и дырочных носителей, V_{EH} — энергия связи электронных и дырочных центров в родительском купрате. Как мы полагаем, эти три параметра, U_{th}^* , V_{EH} и t_B , будут играть принципиальную роль в формировании энергетических щелей, наблюдаемых в псевдощелевой и сверхпроводящей фазе купратов.

Величина эффективного интеграла двухчастичного переноса $t_B = \langle 20|H|02\rangle$, определяющего S-P-расщепление, играет принципиальную роль в формировании необычного сверхпроводящего состояния купратов. Этот интеграл фактически является интегралом переноса локального композитного бозона, образуемого парой частиц, электронов или дырок, локализованных на одном кластере CuO_4 и формально различающих электронный и дырочный центры. Независимые экспериментальные данные для различных купратов указывают на величину $t_B \approx 0.1$ eV [8,13,18], близкую, как и следовало ожидать, к величине обменного интеграла в родительском купрате. ЕН-димеры проявляются в различных оптических свойствах родительских купратов, в частности, в спектрах фотоиндуцированного поглощения [8,13,18]. Принципиально важное значение для купратов приобретает аномально высокая электрическая поляризуемость ЕН-димеров, которые можно рассматривать как зародыши новой высокополяризуемой фазы, переход в которую „поляризационно-неустойчивой“ родительской фазы может быть либо спонтанным, либо индуцированным, например, неизовалентным замещением.

3. Сценарий формирования псевдощелевой фазы купратов с дырочным допированием

Квантовые ЕН-димеры в CuO_2 плоскостях родительского купрата могут сформировать однородную квантовую фазу типа квантовой спиновой жидкости, представляющей суперпозицию состояний типа RVB — резонирующих валентных связей (resonating valence bond) [26], схематически изображенных на рис. 2. Очевидно, что при некотором критически малом значении энергии U_{th} , именно квантовая жидкость ЕН-димеров, а не антиферромагнитный изолятор будет основным состоянием родительского купрата. Однако фазовый переход между этими фазами является фазовым переходом первого рода, что объясняет и возможное существование метастабильных ЕН-димеров в родительском купрате и рост объема зародышей квантовой димерной фазы по мере экранировки эффективного параметра локальных корреляций U_{th} с ростом допирования.

При конечных температурах родительские купраты T -типа представляют собой системы с малой концентрацией метастабильных ЕН-димеров, гигантская электрическая поляризуемость которых, приводит к аномальному поведению купратов при неизовалентном замещении в системах типа $La_{2-x}Sr_xCuO_4$, $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ и $La_2CuO_{4+\delta}$, сопровождаемом появлением неоднородного

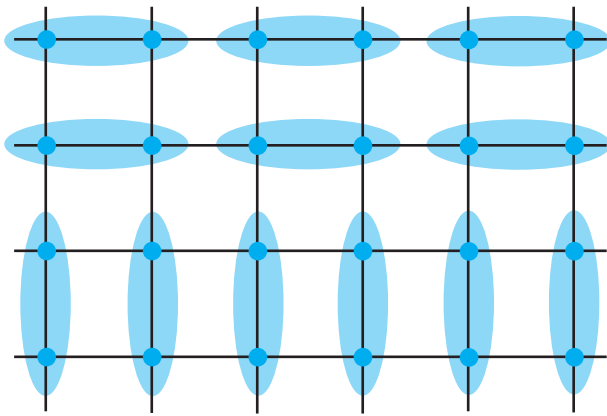


Рис. 2. Иллюстрация одного из вариантов упорядочения квантовых ЕН-димеров в CuO_2 плоскости купрата.

электрического потенциала и дырочным допированием. Рост концентрации центров примесного электрического потенциала сопровождается ростом концентрации и конденсацией ЕН-димеров, обеспечивающих эффективную экранировку примесного потенциала, с одновременным ростом энергии электрон-решеточной релаксации и резким понижением энергий переноса заряда U_{th} и U_{th}^* , так и энергии связи V_{EH} электронных и дырочных центров в ЕН-димерах. Так, по данным высокотемпературных холловских измерений [27], энергия образования пары несвязанных электронных и дырочных носителей U_{th}^* резко падает с 0.89 до 0.53 eV при замещении всего лишь 1% трехвалентных ионов La^{3+} двухвалентными ионами Sr^{2+} в родительском купрате La_2CuO_4 и продолжает резко падать при дальнейшем росте допирования. Горьков и Тейтельбаум [23,24] связывают эту энергию с характерной температурой псевдощели T^* , однако на наш взгляд существует, как минимум два „кандидата“ на характерную энергию псевдощели — U_{th}^* и $U_{th} < U_{th}^*$, что вполне согласуется с экспериментально наблюдаемым „дублетом“ температур и энергий псевдощели T^* [28]. Техника SЛТМ-измерений [7], скорее всего, позволяет детектировать наноскопические „сверхпроводящие“ области с отрицательными значениями U_{th} .

Таким образом, природа и свойства псевдощелевой фазы T -купратов с дырочным допированием могут быть связаны с формированием и эволюцией неоднородной системы ЕН-димеров, ориентированных вдоль направления связей Cu-O-Cu , что, кстати, будет сопровождаться спонтанным нарушением тетрагональной симметрии с признаками нематического порядка (nematic order) [29,30]. Именно ЕН-димеры являются „прародителями“ сверхпроводящей фазы и волн зарядовой плотности (CDW). Рост концентрации ЕН-димеров, сопровождаемый резким понижением энергии связи электронных и дырочных центров, с возможной сменой знака U_{th} („negative- U “ regime) приводит к их разрушению с образованием своеобразной сильнокоррелированной электронно-дырочной ЕН-жидкости. Скорее всего,

именно эта фаза характерна уже для родительских T' -купратов, для которых вопрос о существовании псевдощелевой фазы остается до сих пор открытым [25,31].

ЕН-жидкость в традиционных полупроводниках типа Ge, представляет собой двухкомпонентную Ферми-жидкость, тогда как ЕН-жидкость в купратах представляет собой систему сильнокоррелированных электронных и дырочных центров, в простейшей модели эквивалентную Бозе-жидкости [8,13] с возможностью формирования сверхпроводящего бозе-эйнштейновского конденсата при некоторой критической величине допирования.

4. Модель зарядовых триплетов и $S = 1$ псевдо-спиновый формализм

Реальная ситуация в допированных купратах с экранированными параметрами U_{th} и V_{EH} предполагает рассмотрение „бозон-фермионной“ системы CuO_4 -центров в CuO_2 -плоскостях, которые могут находиться в трех близких по энергии различных валентных зарядовых состояниях: $[\text{CuO}_4]^{7-,6-,5-}$ (номинально $\text{Cu}^{1+,2+,3+}$). Этот зарядовый триплет можно формально связать с тремя состояниями псевдоспина $S = 1$ ($M = -1, 0, +1$ соответственно) и использовать известные методы спиновой алгебры для „нечастичного“ (unparticle) описания системы сильнокоррелированных многоэлектронных центров со смешанной валентностью [8,11,13,32,33]. Спиновая алгебра $S = 1$ ($M_S = 0, \pm 1$) включает восемь независимых операторов (три дипольных и пять квадрупольных):

$$S_z; S_{\pm} = \mp \frac{1}{\sqrt{2}} (S_x \pm iS_y); S_z^2; T_{\pm} = \{S_z, S_{\pm}\}; S_{\pm}^2. \quad (1)$$

Операторы повышения/понижения S_{\pm} и T_{\pm} меняют проекцию псевдоспина на ± 1 , т.е. фактически являются операторами рождения/уничтожения электрона/дырки в многочастичном атомном состоянии. Удобнее использовать комбинированные операторы

$$P_{\pm} = \frac{1}{2} (S_{\pm} + T_{\pm}); N_{\pm} = \frac{1}{2} (S_{\pm} - T_{\pm}),$$

которые описывают переходы $\text{Cu}^{2+} \leftrightarrow \text{Cu}^{3+}$ и $\text{Cu}^{2+} \leftrightarrow \text{Cu}^{1+}$ соответственно. С учетом $s = 1/2$ спинового состояния Cu^{2+} -центра мы вводим спин-зарядовые операторы \hat{P}_{\pm}^v и \hat{N}_{\pm}^v , которые меняют и зарядовое и спиновое состояние. Операторы повышения/понижения S_{\pm}^2 меняют проекцию псевдоспина на ± 2 и описывают переходы $\text{Cu}^{1+} \leftrightarrow \text{Cu}^{3+}$, то есть являются операторами рождения/уничтожения дырочной (электронной) пары, или эффективного локального композитного бозона. Среднее

$$\Psi = \langle S_{\pm}^2 \rangle = \frac{1}{2} (\langle S_x^2 \rangle - \langle S_y^2 \rangle \pm i \langle \{S_x, S_y\} \rangle)$$

может служить d -симметричным параметром локально-го сверхпроводящего порядка.

5. Эффективный спин-псевдоспиновый гамильтониан купрата

Эффективный спин-псевдоспиновый гамильтониан системы зарядовых триплетов в CuO_2 плоскости купрата, который коммутирует с z -компонентой полного псевдоспина $\sum_i S_{iz}$ и, таким образом, сохраняет полный заряд системы, представим как сумму потенциальной, кинетической энергий и спинового обмена Гейзенберга [8,11,13,32,33]:

$$\hat{H} = \hat{H}_{pot} + \hat{H}_{kin}^{(1)} + \hat{H}_{kin}^{(2)} + \hat{H}_{ex}, \quad (2)$$

$$\hat{H}_{pot} = \sum_i (\Delta S_{iz}^2 - \mu S_{iz}) + \frac{1}{2} \sum_{ij} V_{ij} S_{iz} S_{jz}, \quad (3)$$

$$\hat{H}_{kin}^{(1)} = - \sum_{i<j} \sum_v \left[t_{ij}^p \hat{P}_{i+}^v \hat{P}_{j-}^v + t_{ij}^n \hat{N}_{i+}^v \hat{N}_{j-}^v + \frac{1}{2} t_{ij}^{pn} (\hat{P}_{i+}^v \hat{N}_{j-}^v + \hat{P}_{i-}^v \hat{N}_{j+}^v) + h.c. \right], \quad (4)$$

$$\hat{H}_{kin}^{(2)} = - \sum_{i<j} t_{ij}^b (\hat{S}_{i+}^2 \hat{S}_{j-}^2 + \hat{S}_{i-}^2 \hat{S}_{j+}^2), \quad (5)$$

$$\hat{H}_{ex} = \frac{1}{4} \sum_{i<j} J_{ij} \sigma_i \sigma_j, \quad (6)$$

где $\sigma = \hat{P}_0 \mathbf{s}$, $\hat{P}_0 = 1 - \hat{S}_z^2$ — оператор локальной спиновой плотности. Гамильтониан (2) фактически соответствует „замороженной решетке“ с эффективными параметрами, величина которых предполагает учет ЭКВ и электрон-решеточной релаксации.

Первое слагаемое в (3), описывает локальные корреляционные эффекты ($2\Delta = U$), во втором слагаемом μ — химический потенциал, последний член в (3) описывает нелокальные межузельные корреляции. Гамильтониан (4) описывает три типа „одночастичного“ коррелированного переноса, а гамильтониан (5) — „двухчастичный“ транспорт, или перенос композитных бозонов.

Строго говоря, гамильтониан (2) должен включать не только ЭКВ, но и примесный потенциал в купратах с неизовалентным замещением, в целом играющий важную роль в формировании неоднородного электронного состояния.

6. Обобщенное приближение среднего поля (MFA) для купратов

В зависимости от соотношения параметров эффективного гамильтониана (2) основное состояние CuO_2 плоскости модельного купрата может соответствовать дальнему зарядовому порядку, формируемому отличными от нуля локальными параметрами порядка типа

$\langle S_z \rangle$, а также квантовым фазам, для которых локальные параметры порядка, строго говоря, обращаются в нуль — спиновой $s = 1/2$ (антиферромагнитной) жидкости, ЕН-димерной фазе как $S = 1$ псевдоспиновой жидкости Бозе-типа, а также квантовым когерентным металлическим фазам Ферми-типа. Однако, как и для квантового $s = 1/2$ антиферромагнетика, реально наблюдаемое „физическое“ основное состояние ЕН-фазы будет отличаться от истинного квантового синглетного основного состояния наличием дальнего „недиагонального зарядового“ порядка, формируемого отличными от нуля, хотя и сильно редуцированными, локальными параметрами порядка типа $\langle S_{\pm}^2 \rangle$. Этот факт будет играть важную роль и для псевдощелевой фазы как результата конкуренции димерной ЕН-фазы с родительской фазой в условиях допирования и неоднородного потенциала.

Введение и использование параметров локального порядка является типичным способом описания классических для спиновых систем фаз типа неелевского упорядочения в антиферромагнетиках. Эти фазы традиционно хорошо описываются в приближении среднего (молекулярного) поля, особенно при больших величинах спиновых моментов. Несмотря на проблемы с количественным описанием, это приближение, как правило, дает ясное физически обоснованное представление о возможных фазовых состояниях (MFA-фазах) сложной системы и является, на наш взгляд, первым и необходимым шагом в построении строгой квантовой теории.

Недавно это приближение было реализовано для полного спин-псевдоспинового гамильтониана CuO_2 плоскости купрата (2) [34] в рамках упрощающих предположений — взаимодействия только ближайших (nn) соседей и двух подрешеток (A, B), что позволило получить простые аналитические выражения для линий фазовых переходов. Были рассмотрены MFA фазы с одним отличным от нуля параметром локального порядка — спин-антиферромагнитная диэлектрическая фаза (AFMI) с локальным параметром $\langle \sigma \rangle$, зарядовое упорядочение шахматного типа (CO, или CDW с $\mathbf{q} = (\pi, \pi)$) с локальным „псевдо-антиферромагнитным“ параметром $L_z = \langle S_{zA} \rangle - \langle S_{zB} \rangle$, фаза бозонной сверхпроводимости (dBS) с d -симметричным параметром порядка $\langle S_{\pm}^2 \rangle$, а также две когерентные металлические фазы Ферми-типа, дырочная (P) и электронная (N), характеризующиеся локальными параметрами $\langle P_{\pm}^v \rangle$ и $\langle N_{\pm}^v \rangle$ соответственно. Отметим, что локальные средние фермионных операторов типа $\langle \hat{P}_{\pm}^v \rangle$ и $\langle \hat{N}_{\pm}^v \rangle$ были впервые использованы в приближении среднего поля Кэроном и Праттом (Caron and Pratt [35]) для описания модели Хаббарда в реальном координатном, а не импульсном, как обычно, представлении. Металлические P- и N-состояния взаимодействуют и смешиваются благодаря PN (NP) вкладом в одночастичный транспорт (4), что приводит к „странным“ свойствам металлических фаз купратов со специфическим сосуществованием электронных и дырочных носителей в купратах как с дырочным, так и с электронным допированием [36].

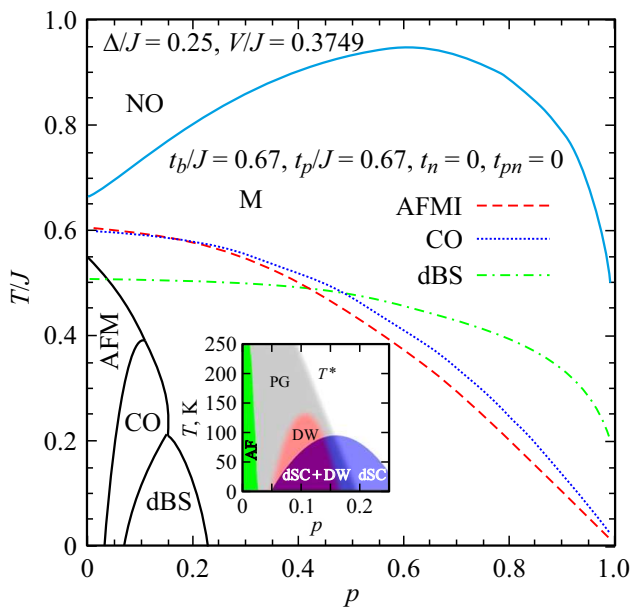


Рис. 3. Модельная $T-p$ -фазовая диаграмма купрата, рассчитанная в приближении молекулярного поля. Пунктирной, штриховой и штрих-пунктирной линиями указаны границы области устойчивости основных MFA-фаз. Для сравнения во вставке показана типичная фазовая диаграмма купрата [37].

На рис. 3 представлена $T-p$ -фазовая диаграмма купрата с дырочным допированием, рассчитанная в приближении молекулярного поля с параметрами $\Delta = 0.25$, $V = 0.375$, $t^p = 0.67$, $t^n = 0$, $t^{pn} = 0$, $t^b = 0.67$ (в единицах обменного интеграла J), выбранными из условия визуального согласия с типичной для купратов $T-p$ -фазовой диаграммой [37]. Очевидно, что приближение молекулярного поля даже при очень упрощающих предположениях способно качественно и полуколичественно правильно описать реальные фазовые диаграммы купратов.

Анализ MFA фазовой диаграммы позволяет сделать ряд общих выводов, в частности, об устойчивости MFA-фаз в широкой области температур и допирования далеко за пределами области их реализации, а также о „первородном“ характере фазового перехода между MFA-фазами. Эти выводы подтверждаются многочисленными экспериментами, свидетельствующими об обнаружении соответствующих статических и динамических флуктуаций далеко за пределами псевдощелевой фазы (см., например, работу [38]). Фазовые переходы первого рода сопровождаются разделением фаз (phase separation), гистерезисными явлениями, эффектами памяти, специфической для 2D-систем ролью эффектов перколяции. Так, низкотемпературные магнитотранспортные измерения в серии образцов купрата $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ (LSCO) обнаружили все атрибуты фазовых переходов первого рода AFMI–CO–BS–неустойчивости, гигантские флуктуации и скачки, гистерезис и эффекты памяти [39]. Кроме

того, эти выводы ставят под сомнение существование квантовой критической точки при $p_c \approx 0.20$, как точки, где непрерывный фазовый переход происходит при абсолютном нуле температур.

Все MFA-фазы характеризуются отличным от нуля соответствующим локальным параметром порядка, т.е. имеют „неелевский“ характер, но представляют собой лишь своеобразный „MFA-портрет“ реального квантового основного типа спиновой или псевдоспиновой жидкости с равными нулю значениями локальных параметров порядка. MFA-фазовая диаграмма „скрывает“ истинное квантовое основное состояние типа RVB-состояния Андерсона, образуемого квантовыми ЕН-димерами (псевдоспиновая жидкость). Как и для квантового $s = 1/2$ антиферромагнетика, реально наблюдаемое „физическое“ основное состояние отличается как от истинного квантового синглетного основного состояния типа псевдоспиновой жидкости, так и от MFA-состояний, в частности, сильной редукцией величины локальных параметров порядка как для CDW-фазы, так и для сверхпроводящей dBS-фазы [29,40,41]. MFA-фазы представляют „видимую“ часть фазового состояния купратов с дырочным допированием, своеобразную „вершину айсберга“ тогда как основной спектральный вес в широкой области допирования сосредоточен в неоднородной квантовой псевдощелевой фазе.

7. Заключение

Мы развиваем диэлектрический сценарий ВТСП купратов, в основе которого лежит неустойчивость родительских купратов относительно образования системы метастабильных ЕН-димеров и возможность описания зарядовой степени свободы в рамках модели зарядовых триплетов — кластеров $[\text{CuO}_4]^{7-.6-.5-}$ (номинально $\text{Cu}^{1+.2+.3+}$ -центров) с использованием $S = 1$ псевдоспинового формализма. В работе рассмотрена специфическая роль электрон-решеточной релаксации в формировании метастабильных ЕН-димеров в купратах с T - и T' -структурой и показано, что родительские T' -купраты находятся вблизи порога перехода в режим отрицательных значений энергии переноса заряда („negative- U “ -режим). Квантовые ЕН-димеры в CuO_2 плоскостях родительского купрата формируют однородную квантовую фазу типа псевдоспиновой жидкости, которая при некотором критически малом значении энергии локальных корреляций U_{lh} будет основным состоянием. Конкуренция фазы антиферромагнитного изолятора и квантовой ЕН-димерной фазы в условиях неизовалентного замещения формируют псевдощелевое поведение купратов с дырочным допированием, тогда как в родительских купратах с идеальной T' -структурой возможно именно ЕН-фаза формирует основное состояние. В „не-квазичастичной“ модели зарядовых триплетов и $S = 1$ псевдоспинового формализма введен эффективный спин-псевдоспиновый гамильтониан CuO_2 плос-

кости купрата. В рамках приближения молекулярного поля (MFA) и координатного представления найдены основные MFA-фазы — антиферромагнитный изолятор, волна зарядовой плотности, бозонный сверхпроводник с d -симметрией параметра порядка и две металлические Ферми-фазы, формирующие фазу „странного“ металла. Использование MFA позволяет в целом правильно описать особенности типичных для купратов фазовых диаграмм. Отметим, что сверхпроводящее состояние в диэлектрическом сценарии купратов формируется эффективными локальными композитными бозонами, индуцирующими переход между электронным $[\text{CuO}_4]^{7-}$ и дырочным $[\text{CuO}_4]^{5-}$ -центрами.

Благодарности

Авторы благодарят В.Ю. Ирхина за стимулирующие дискуссии.

Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке Программы 211 правительства Российской Федерации, соглашение № 02.А03.21.0006, и проекта FEUZ-2020-0054 Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] E. Fradkin, S.A. Kivelson, J.M. Tranquada. *Rev. Mod. Phys.* **87**, 457 (2015).
- [2] V. Sacksteder. *J. Supercond. Nov. Magn.* **33**, 43 (2020).
- [3] K.K. Gomes, A.N. Pasupathy, A. Pushp, S. Ono, Y. Ando, A. Yazdani. *Nature* **447**, 569 (2007).
- [4] T. Honma, P.H. Hor. *Physica C* **509**, 11 (2015).
- [5] Y. Wang, L. Li, N.P. Ong. *Phys. Rev. B* **73**, 024510 (2006).
- [6] N. Barišić, M.K. Chan, M.J. Veit, C.J. Dorow, Y. Ge, Y. Li, W. Tabis, Y. Tang, G. Yu, X. Zhao, M. Greven. *New J. Phys.* **21**, 113007 (2019).
- [7] S.H. Joo, J.-J. Kim, J.H. Yoo, M.S. Park, K.S. Lee, G. Gu, J. Lee. *Nano Lett.* **19**, 1112 (2019).
- [8] A.S. Moskvin. *Phys. Rev. B* **84**, 075116 (2011).
- [9] A.S. Moskvin. *Письма в ЖЭТФ* **96**, 424 (2012).
- [10] A.S. Moskvin, A.A. Gippius, A.V. Tkachev, A.V. Mahajan, T. Chakrabarty, I.A. Presniakov, A.V. Sobolev, G. Demazeau. *Phys. Rev. B* **86**, 241107(R), (2012).
- [11] A.S. Moskvin. *Phys. Met. Metallogr.* **120**, 1252 (2019).
- [12] A.S. Moskvin. *J. Phys.: Condens. Matter* **25**, 085601 (2013).
- [13] A.C. Москвин, Ю.Д. Панов. *ФТТ* **61**, 1603 (2019).
- [14] D. Reagor, E. Ahrens, S.W. Cheong, A. Migliori, Z. Fisk. *Phys. Rev. Lett.* **62**, 2048 (1989).
- [15] B.P.P. Mallett, T. Wolf, E. Gilioli, F. Licci, G.V.M. Williams, A.B. Kaiser, N.W. Ashcroft, N. Suresh, J.L. Tallon. *Phys. Rev. Lett.* **111**, 237001 (2013).
- [16] A.S. Moskvin, R. Neudert, M. Knupfer, J. Fink, R. Hayn. *Phys. Rev. B* **65**, 180512(R) (2002).
- [17] A.S. Moskvin, J. Málek, M. Knupfer, R. Neudert, J. Fink, R. Hayn, S.-L. Drechsler, N. Motoyama, H. Eisaki, S. Uchida. *Phys. Rev. Lett.* **91**, 037001 (2003).
- [18] A.C. Москвин. *ФТТ* **61**, 809 (2019).
- [19] R.V. Pisarev, V.V. Pavlov, A.M. Kalashnikova, A.S. Moskvin. *Phys. Rev. B* **82**, 224502 (2010).
- [20] S. Larsson. *Physica C* **460–462**, 1063 (2007).
- [21] S. Larsson. *J. Supercond. Nov. Magn.* **30**, 275 (2017).
- [22] R.A. Marcus. *Ann. Rev. Phys. Chem.* **15**, 155 (1964).
- [23] L.P. Gorkov, G.B. Teitelbaum. *Phys. Rev. Lett.* **97**, 247003 (2006).
- [24] L.P. Gorkov, G.B. Teitelbaum. *J. Phys.: Conf. Ser.* **108**, 12009 (2008).
- [25] M. Naito, Y. Krockenberger, A. Ikeda, H. Yamamoto. *Physica C* **523**, 28 (2016).
- [26] P.W. Anderson. *Science* **235**, 1196 (1987).
- [27] S. Ono, S. Komiya, Y. Ando. *Phys. Rev. B* **75**, 024515 (2007).
- [28] T. Honma, P.H. Hor. *Phys. Rev. B* **77**, 184520 (2008).
- [29] S.A. Kivelson, S. Lederer. *PNAS* **116**, 14395 (2019).
- [30] N. Auvray, B. Loret, S. Benhabib, M. Cazayous, R.D. Zhong, J. Schneeloch, G.D. Gu, A. Forget, D. Colson, I. Paul, A. Sacuto, Y. Gallais. *Nature Commun.* **10**, 5209 (2019).
- [31] N. P. Armitage, P. Fournier, R. L. Greene. *Rev. Mod. Phys.* **82**, 2421 (2010).
- [32] A.S. Moskvin. *J. Phys.: Conf. Ser.* **592**, 012076 (2015); *ЖЭТФ* **121**, 549 (2015).
- [33] A.S. Moskvin, Yu.D. Panov. *J. Supercond. Nov. Magn.* **32**, 61 (2019).
- [34] Yu.D. Panov. *Phys. Met. Metallogr.* **120**, 1276 (2019).
- [35] L.G. Caron, G.W. Pratt. *Rev. Mod. Phys.* **40**, 802 (1968).
- [36] D.R. Harshman, J.D. Dow, A.T. Fiory. *Phil. Magazine* **91**, 818 (2011).
- [37] M.H. Hamidian, S.D. Edkins, C.K. Kim, J.C. Davis, A.P. Mackenzie, H. Eisaki, S. Uchida, M.J. Lawler, E.-A. Kim, S. Sachdev, K. Fujita. *Nature Phys.* **12**, 150 (2016).
- [38] R. Arpaia, S. Caprara, R. Fumagalli, G. De Vecchi, Y.Y. Peng, E. Andersson, D. Betto, G.M. De Luca, N.B. Brookes, F. Lombardi, M. Salluzzo, L. Braicovich, C. Di Castro, M. Grilli, G. Ghiringhelli. *Science* **365**, 906 (2019).
- [39] J. Wu, A.T. Bollinger, Y. Sun, I. Bozovic. *J. Supercond. Nov. Magn.* **30**, 1073 (2017).
- [40] I. Bozovic, X. He, J. Wu, A.T. Bollinger. *Nature* **536**, 309 (2016).
- [41] Y. Kharkov, O. Sushkov. *Sci. Rep.* **6**, 34551 (2016).

Редактор Ю.Э. Кумаев