

©1994

ВЛИЯНИЕ ТИПА ПРИМЕСИ ЗАМЕЩЕНИЯ НА ПОДАВЛЕНИЕ МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ СЛАБОДОПИРОВАННЫХ ОКСИДОВ МЕДИ

С.Г. Овчинников

Сравнивается концентрационная зависимость температуры Нееля в системах n -типа $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ и диамагнитно разбавленных системах $\text{La}_2\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_4$. Объясняется причина качественного сходства двух систем, обусловленная особенностями электронной структуры оксидов меди, благодаря которым допирование n -типа ведет к появлению диамагнитных состояний Cu^+ . Учет эффектов ковалентности позволил количественно описать различие в концентрационных зависимостях температуры Нееля в обеих системах.

Известно, что антиферромагнитный порядок в недопированных оксидах меди типа La_2CuO_4 , Nd_2CuO_4 , $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ подавляется при допировании как дырками в $\text{La}_2\text{Me}_x\text{CuO}_4$ ($\text{Me} = \text{Sr}, \text{Ba}$) и $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$, так и электронами в $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$. Недавно было обнаружено, что подавление антиферромагнетизма в системе с диамагнитным разбавлением $\text{La}_2\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_4$ происходит таким же образом, как в системах n -типа $(\text{Pr}, \text{Nd})_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ [1]. С точки зрения примитивных представлений о локализованных на ионах Cu^{2+} спинах $S = 1/2$, взаимодействующих с носителями на дне зоны проводимости или на потолке валентной зоны, скорее следовало бы ожидать подобия систем с n - и p -типом проводимости, а эксперимент [1] выглядит удивительно.

На самом деле качественное отличие магнитных свойств систем с дырочным и электронным типом легирования обусловлено особенностями электронной структуры оксидов меди. В настоящей работе показано, что близость систем n -типа и систем с диамагнитным разбавлением также обусловлена особенностью электронной структуры. Дано качественное объяснение наблюдавшегося сходства зависимостей $T_N(x)$ в $\text{La}_2\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_4$ и $(\text{Pr}, \text{Nd})_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ и описана количественно небольшая разница в скоростях уменьшения T_N с ростом x в этих двух системах допированных антиферромагнетиков.

1. Основные представления об электронной структуре оксидов меди

Как известно, тесная взаимосвязь электронной структуры и магнетизма характерна для оксидов меди, как и для других систем с сильными электронными корреляциями. Простейшей моделью, адекватно учитывающей химическую связь в оксидах меди и эффекты сильных

электронных корреляций, является трехзонная $p-d$ -модель [2-4] с гамильтонианом (все обозначения стандартные)

$$H = \varepsilon_d \sum_{i\sigma} d_{i\sigma}^+ d_{i\sigma} + \varepsilon_p \sum_{j\sigma} p_{j\sigma}^+ p_{j\sigma} + t_{pd} \sum_{ij\sigma} (d_{i\sigma}^+ p_{j\sigma} + \text{h.c.}) + \\ + U_d \sum_{i\sigma} n_{i\uparrow}^d n_{i\downarrow}^d + U_p \sum_{j\sigma} n_{j\uparrow}^p n_{j\downarrow}^p + V_{pd} \sum_{ij} n_i^d n_j^p. \quad (1)$$

Здесь $\varepsilon_d(\varepsilon_p)$ — энергии d -дырки меди в состоянии $d_{x^2-y^2}$ (p -дырки кислорода, $p\sigma$ -орбитали), $U_d(U_p)$ — кулоновские взаимодействия на меди (кислороде), t_{pd} — $p-d$ -перескок, V_{pd} — $p-d$ -кулоновское взаимодействие медь-кислород. Эта модель вытекает как из одноэлектронных расчетов зонной структуры оксидов меди [5], так и из различных спектроскопических экспериментальных данных [6].

В режиме сильных корреляций, согласно классификации [7], возможны два типа диэлектрических состояний: при $U_d < \delta = \varepsilon_p - \varepsilon_d$ — диэлектрик Мотта-Хаббарда, при $U_d > \delta$ — диэлектрик с переносом заряда. Оксиды меди попадают в последний класс, так как для них $\delta \approx 2 \div 3 \text{ eV}$, $U_d \approx 8 \div 10 \text{ eV}$. Щель с переносом заряда отделяет в недопированном случае пустые состояния на две зоны проводимости (верхней хаббардовской зоны, образованной в основном d -состояниями меди) от валентной зоны со сложным $p-d$ -гибридизованным законом дисперсии с преобладанием $p\sigma$ -состояний кислорода на потолке валентной зоны. Описанная выше картина получена при адекватном учете сильных электронных корреляций в точных кластерных расчетах [8-10] и при расчетах зонной структуры La_2CuO_4 и Nd_2CuO_4 в обобщенном методе сильной связи, сочетающем точную диагонализацию кластеров с теорией возмущений для перескоков между кластерами [11,12].

Электронные возбуждения, формирующие спектр верхней хаббардовской зоны, в чисто ионной картине связаны с переходами $d^9 \rightarrow d^{10}$. В более удобном дырочном представлении конфигурации d^{10} соответствует вакуумное состояние $|0\rangle$, а конфигурации d^9 — состояние с одной дыркой $|1\sigma\rangle$, где σ — проекция спина дырки. За счет $p-d$ -гибридизации происходит подмешивание p -состояний кислорода, так что верхняя хаббардовская зона связана с возбуждениями

$$|0\rangle \rightarrow |1\sigma\rangle = u|d\sigma\rangle - v || p\sigma\rangle,$$

$$u^2 = (1 + \delta/\nu)/2, \quad v^2 = 1 - u^2, \quad \nu^2 = \delta^2 + 8t_{pd}^2. \quad (2)$$

За счет межкластерных перескоков локальные возбуждения (2) с энергией $\varepsilon_{1\sigma}$ формируют верхнюю хаббардовскую зону $\varepsilon_{1\sigma}(\mathbf{k})$ с законом дисперсии, близким к дисперсии в обычном методе сильной связи, но с меньшей шириной зоны за счет корреляционных эффектов [11].

В системах n -типа каждый электрон, добавляемый при допировании атомом церия, по соображениям симметрии должен быть поделен поровну между четырьмя узлами меди, находящимися в вершинах CuO_2 квадрата. Согласно [13], примесные ионы кислорода в междоузлиях могут локализовать электрон на каком-то одном выделенном

узле меди. В любом случае в соединении $(\text{Pr}, \text{Nd})_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ в среднем на CuO_2 ячейку приходится x электронов, причем вероятность заполнения конфигурации $|0\rangle$ (т.е. $d^{10}p^6$ -состояния), согласно (2), равна u^2x .

При дырочном допировании, как известно, возникают глубокие примесные уровни (состояния внутри щели), образованные в основном из p -состояний кислорода [8-10, 14, 15].

2. Корреляция электронной и магнитных структур допированных оксидов меди

Магнитные свойства недопированных оксидов меди, как известно, хорошо описываются моделью квазидвумерного гейзенберговского антиферромагнетика со спином $S=1/2$ и отношением обменов между плоскостями и внутри плоскости $\lambda = I_{\perp}/I_{\parallel} \sim 10^{-5}$. Наблюдаемое уменьшение величины магнитного момента от значения для свободного иона Cu^{2+} связано с нулевыми квантовыми колебаниями и эффектами ковалентности.

С учетом обоих этих эффектов момент на ионе меди равен [11]

$$M_{\text{Cu}} = g\mu_B \langle S^z \rangle u^2, \quad (3)$$

где $g=2.28$, $\langle S^z \rangle$ вычисляется в спин-волновой теории квазидвумерного антиферромагнетика, и для $\lambda=10^{-5}$ $\langle S^z \rangle = 0.22$. Последний множитель в (3) описывает эффекты ковалентности. Для параметров многоэлектронной 6-зонной модели, применявшихся в [12] для расчета электронной структуры La_2CuO_4 , $t_{pd}=1$ eV, $\delta=2$ eV, что дает $u^2=0.79$. В результате получаем $M_{\text{Cu}}=0.5 \mu_B$.

При замещении Cu^{2+} на Zn^{2+} в $\text{La}_2\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_4$ происходит диамагнитное разбавление решетки спинов и разрушение антиферромагнетизма может быть описано теорией протекания.

При электронном легировании, как обсуждалось в предыдущем разделе, заполняются диамагнитные конфигурации $d^{10}p^6$, т.е. также происходит диамагнитное разбавление решетки гейзенберговских спинов ионов Cu^{2+} . В этом причина похожего поведения в системах $\text{La}_2\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_4$ и $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$. Но вместе с тем есть и некоторое различие, а именно за счет эффектов ковалентности для концентрации церия x концентрация диамагнитных состояний Cu^+ равна u^2x , т.е. эффективно меньше, чем в системе $\text{La}_2\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_4$. В результате скорость подавления $T_N(x)$ в системах n -типа должна быть меньше. Таким образом, мы приходим к выводу, что отношение

$$\left(\frac{dT_N}{dx}(\text{Pr}_{2-x}\text{CeCuO}_4) \right) \left(\frac{dT_N}{dx}(\text{La}_2\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_4) \right)^{-1} = u^2. \quad (4)$$

Для типичных значений δ и T в оксидах меди, как отмечалось выше, $u^2 \approx 0.8$. В эксперименте это отношение (с той точностью, с которой его можно определить из рисунков работы [1]) также равно 0.8. Таким

образом, параметр u^2 , который был ранее найден из величины M_{Cu} в работе [11], количественно описывает отношение скоростей убывания температур Нееля в двух системах.

Что касается быстрого подавления антиферромагнетизма при дырочном допировании, то этой проблеме посвящено много работ, и она выходит за рамки настоящей работы. Ясно одно, что несимметрия электронного и дырочного допирования связана с несимметрией состояний на краях диэлектрической щели. Поэтому появление дырок на кислороде приводит к фрустрированным связям [16] между двумя соседними спинами меди.

Итак, показано, что причина подобия систем $Pt_{2-x}Ce_xCuO_4$ и $La_2Cu_{1-x}Zn_xO_4$ в появлении диамагнитных конфигураций Cu^+ в первой и Zn^{2+} во второй. Эффекты ковалентности приводят к уменьшению вероятности заполнения конфигурации Cu^+ , их учет позволил количественно описать различие концентрационных зависимостей температур Нееля в двух системах.

Список литературы

- [1] Keimer B., Belk N., Birgeneau R.I., Cassanho A., Chen C.Y., Greven M., Kastner M.A., Aharony A., Endoh Y., Erwin R.W., Chirane G. // Phys. Rev. B. 1992. V. 46. P. 14034.
- [2] Emery V.I. // Phys. Rev. Lett. 1987. V. 58. P. 2794.
- [3] Varma C.M., Schmitt-Rink S., Abrahams E. // Sol. State Commun. 1987. V. 62. P. 681.
- [4] Gaididei Yu.B., Loktev V.B. // Phys. Stat. Solidi(b). 1988. V. 147. P. 307.
- [5] Pickett W.E. // Rev. Mod. Phys. 1989. V. 61. P. 433.
- [6] Fink I., Pfluger I., Muller-Heinzerling Th., Nucker N., Scheerer B., Romberg H., Alexander M., Manzke R., Buslaps T., Claessen R., Skibowski M. // Earlier and Recent Aspects of Superconductivity Ed.K.A.Muller and G.Bednorz. Springer, Berlin, 1991. P. 377.
- [7] Zaanen I., Sawatzky G.A., Allen I.W. // Phys. Rev. Lett. 1985. V. 55. P. 418.
- [8] Horsch P. // Helv. Physica Acta. 1990. V. 63. P. 345.
- [9] Ohta Y., Tohyama T., Maekawa S. // Phys. Rev. Lett. 1991. V. 66. P. 1515.
- [10] Unger P., Fulde P. // Phys. Rev. B. 1993. V. 47. P. 8947.
- [11] Петраковский О.Г., Овчинников С.Г. // Сверхпроводимость. 1990. Т. 3. С. 2942.
- [12] Овчинников С.Г. // ЖЭТФ. 1992. Т. 102. С. 127.
- [13] Matsuda M., Endoh Y., Yamada K., Kojima H., Tanaka I., Birgeneau R.I., Kastner M.A., Shirane G. // Phys. Rev. B. 1992. V. 45. P. 12548.
- [14] Овчинников С.Г. // ЖЭТФ. Т. 103. С. 130.
- [15] Horsch P., Stephan W. // Electronic Properties of High- T_c Superconductors / Ed. H.Kuzmany, M.Mehring and I. Fink. Springer, Berlin, 1993. P. 351.
- [16] Aharony A., Birgeneau R.I., Coniglio A., Kastner M.A., Stanley H.E. // Phys. Rev. Lett. 1988. V. 60. P. 1330.

Институт физики
им. Л.В.Киренского СО РАН
Красноярск

Поступило в Редакцию
4 ноября 1993 г.