

УДК 539.21 : 541.67
© 1990

РАЗВИТИЕ ТЕОРИИ АЛЬТЕРНАНТНЫХ СТРУКТУР

С. А. Просандеев, Ю. Ю. Тарасевич, А. А. Неродо

Теория альтернантных структур развита на случай, когда в группе атомов одного из сортов происходит какое-либо упорядочение. Получены аналитические выражения для энергии электронов, векторов электронных состояний, функций Грина. Теория применена для исследования антиферромагнитного состояния перовскитного слоя CuO_2 , являющегося структурным фрагментом высокотемпературных сверхпроводников.

Первоначально теория альтернантных структур была предложена Коулсэном и Лонге-Хиггинсом для описания электронного строения определенного класса углеводородов [1]. Нетривиальное обобщение на случай молекул более общего вида дано Ребане в [2]. В [3, 4] теория использована для объяснения «парадокса Займана», в [5, 6] — для анализа электронного строения точечных дефектов.

В перечисленных работах объектами исследования являются молекулы или твердые тела типа $A_n B_m$, в которых атомы А окружены только атомами В, а атомы В — только атомами А. Учитывается взаимодействие только ближайших соседей.

В настоящей работе предлагается развитие теории альтернантных структур для случая, когда атомы одного сорта (для определенности — атомы А) вследствие какого-либо упорядочения распадаются на две эквивалентные в структурном плане подсистемы A_1 и A_2 . Природа упорядочения и его характер могут быть самыми разнообразными — от упорядочения по валентности до антисегнетоэлектрического и антиферромагнитного. В конце статьи мы проиллюстрируем теорию примером антиферромагнитного упорядочения спиновой плотности электронов в подрешетке переходных элементов в слоистых перовскитах.

Орбитальные энергии атомов В будем считать равными и примем их за нуль отсчета $\epsilon_B = 0$, а для атомов A_1 и A_2 ограничимся приближением, в котором $\epsilon_{A1} = \delta$, $\epsilon_{A2} = -\delta$. Обратим внимание на то, что при $\delta = 0$ мы приходим к стандартной теории Коулсэна и Лонге-Хиггинса. Для чисел состояний в группах атомов В, A_1 и A_2 введем обозначения n_B, n_{A1}, n_{A2} соответственно, причем будем считать, что $n_{A1} = n_{A2} = n_A$ и $n_B \gg 2n_A$.

При указанных выше допущениях уравнения теории альтернантных структур [2] примут вид

$$\begin{pmatrix} (\delta - \epsilon) 1_A & 0 & V_1 \\ 0 & (-\delta - \epsilon) 1_A & V_2 \\ V_1^\dagger & V_2^\dagger & -\epsilon 1_B \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_{A1} \\ c_{A2} \\ c_B \end{pmatrix} = 0, \quad (1)$$

где c_{A1}, c_{A2}, c_B — составляющие вектора электронных состояний, относящиеся к соответствующей подсистеме атомов; V_1, V_2 — матрицы недиагональных матричных элементов гамильтониана; $1_A, 1_B$ — единичные матрицы размерностей n_A и n_B соответственно. Для упорядоченных кристаллов V_1 и V_2 и векторы c_{A1}, c_{A2}, c_B являются функциями квазиволнового вектора, а n_A и n_B обозначают число состояний на ячейку [6].

Предполагая, что $\varepsilon \neq 0$ и $\det || \varepsilon (-\delta - \varepsilon) \mathbf{1}_A + \mathbf{W}_2 || \neq 0$, исключим из системы (1) c_B и c_{A_2} . В результате получим

$$c_B = (V_1^+ c_{A_1} + V_2^+ c_{A_2}) / \varepsilon, \quad (2)$$

$$c_{A_2} = -[\varepsilon (-\delta - \varepsilon) \mathbf{1}_A + \mathbf{W}_2]^{-1} \mathbf{W}_{12}^+ c_{A_1}, \quad (3)$$

$$\{[\varepsilon (\delta - \varepsilon) \mathbf{1}_A + \mathbf{W}_1][\varepsilon (-\delta - \varepsilon) \mathbf{1}_A + \mathbf{W}_2] - \mathbf{T}\} c_{A_1} = 0, \quad (4)$$

где $\mathbf{W}_1 = V_1 V_1^+$, $\mathbf{W}_2 = V_2 V_2^+$, $\mathbf{W}_{12} = V_1 V_2^+$, $\mathbf{T} = \mathbf{W}_{12} \mathbf{W}_{12}^+$.

В частном случае, когда c_{A_1} является собственным вектором одновременно для всех трех матриц \mathbf{W}_1 , \mathbf{W}_2 и \mathbf{T} и $\mathbf{W}_1 = \mathbf{W}_2 = \mathbf{W}$ (структурная эквивалентность атомов в группах A_1 и A_2), уравнение (4) можно решить аналитически. Решение принимает особенно простой вид, если \mathbf{W} и \mathbf{T} кратны единичной матрице

$$\varepsilon^{\lambda \nu} = \lambda \{w + \delta^2/2 + \nu [(\delta^2/2)^2 + w\delta^2 + t]^2\}^{1/2}, \quad (5)$$

где λ , $\nu = \pm 1$; w , t — собственные значения операторов \mathbf{W} и \mathbf{T} соответственно. Нелишне сказать, что в более общем случае вместо w и t следует подставить γ -е собственное значение операторов \mathbf{W} и \mathbf{T} — $w^{(\gamma)}$ и $t^{(\gamma)}$.

Относительно последних величин можно сказать следующее. Значения t и w действительны и неотрицательны, как действительны и неотрицательны собственные значения оператора $\mathbf{V} \mathbf{V}^+$ для любого \mathbf{V} [2]. Между t и w имеется неравенство $t \leq w^2$, которое легко вывести из условия действительности собственных значений гамильтониана (5). Для упорядоченных кристаллов t и w , как и операторы \mathbf{W} и \mathbf{T} , зависят от квазиволнового вектора \mathbf{k} .

Исследуем основные особенности спектра энергий (1). Прежде всего обратим внимание на то, что он симметричен относительно нуля отсчета энергии. Верхнюю границу спектра можно получить, полагая в (5) $\lambda = \nu = 1$ и подставляя вместо t наибольшее возможное значение $t = w^2$

$$\varepsilon^{11} = (2w + \delta^2)^{1/2}. \quad (6)$$

Как видно, с ростом δ эта граница растет.

Если w не зависит от \mathbf{k} , то между группами уровней, соответствующих значениям $\nu = \pm 1$, при фиксированном λ (например, $\lambda = 1$) имеется щель, ширина которой равна δ . Границы спектра в этом случае можно получить, подставляя в (5) вместо t наименьшее возможное значение $t \rightarrow 0$

$$\varepsilon = (\delta^2/4 + w)^{1/2} \pm \delta/2. \quad (7)$$

Таким образом, спектр разбивается на три полосы: одна центральная и две симметрично расположенные сверху и снизу от нее и отделенные щелями, ширина которых равна δ . Используя (6) и (7), можно показать, что с ростом δ ширина всех полос спектра уменьшается, что соответствует локализации электронов.

Наряду со связующими ($\lambda = -1$) и разрыхляющими ($\lambda = 1$) состояниями в спектре электронов (1) имеется $n_B - 2n_A$ несвязующих состояний с энергией, равной нулю и локализованных на атомах В.

В [6] было показано, что кристаллы с альтернативной структурой обладают тем удивительным свойством, что в них парциальные плотности и функции Грина в узельном представлении связаны с полными плотностями и полными функциями Грина простыми множителями. Нами получено, что если w не зависит от \mathbf{k} , то эти выводы остаются справедливыми и в рассматриваемом обобщении.

Определяя усредненные функции Грина, как в [6], и используя для нахождения квадратов модулей векторов c_{A_1} , c_{A_2} и c_B формулы (2), (3) и условие нормировки, нами при условии независимости w от \mathbf{k} получены следующие формулы для диагональных элементов:

$$g_{A1,2}(\varepsilon) = \frac{1}{2n_A} \frac{w - \varepsilon^2 \pm \varepsilon\delta}{2w + \delta^2 - 2\varepsilon^2} g(\varepsilon),$$

$$g_B(\varepsilon) = \frac{1}{n_B} \frac{w + \delta^2 - \varepsilon^2}{2w + \delta^2 - 2\varepsilon^2} g(\varepsilon) + \frac{n_B - 2n_A}{n_B} \frac{1}{\varepsilon + i \cdot 0}, \quad (8)$$

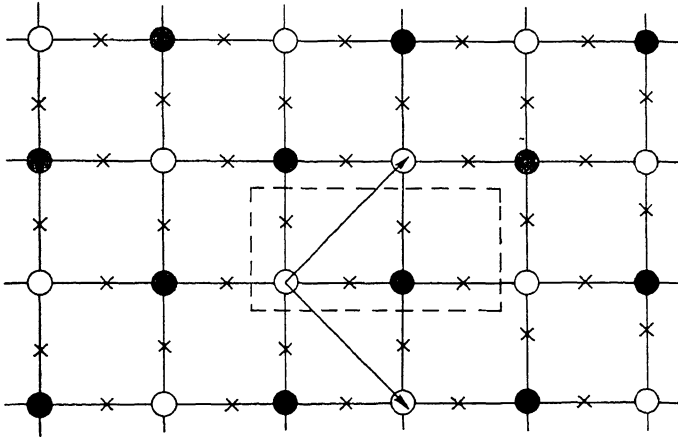
где

$$g(\varepsilon) = \Omega^{-1} \sum_{\tau} \int_{\Omega} \frac{dk}{\varepsilon - \varepsilon_{\mathbf{k}} + i \cdot 0}. \quad (9)$$

Недиагональные элементы могут быть получены из уравнения для функции Грина $(\varepsilon - \mathbf{h})\mathbf{g} = 1$, где \mathbf{h} — электронный гамильтониан [6].

Аналогичные соотношения нетрудно получить и для плотностей состояний. Наиболее легко это сделать, если учесть, что плотность состояний с точностью до множителя $-1/\pi$ совпадает с мнимой частью функции Грина.

Использованное нами выше условие независимости w от \mathbf{k} соответствует не столь уж редко встречающимся случаям. Для выполнения этого



Фрагмент оксидного слоя CuO_2 .

Темными и светлыми кружками обозначены атомы меди с различной ориентацией спинового момента, крестиками отмечены положения атомов кислорода, элементарная ячейка обведена штрихом, векторы трансляции показаны стрелками.

условия достаточно, чтобы между атомами A_1 и A_2 не было атомов B . Примером такой ситуации могут служить цепочки, состоящие из чередующихся фрагментов $[A_1BA_2B]$.

Рассмотрим применение теории альтернантных структур к описанию спектра электронных состояний в антиферромагнитном La_2CuO_4 . Этот пример, хотя, как будет видно, и является элементарным, представляет интерес в связи с актуальностью исследования высокотемпературных сверхпроводников, к которым относятся некоторые слоистые оксиды меди, в частности легированный La_2CuO_4 [7].

Все слоистые оксиды меди в качестве своего основного структурного элемента содержат слой CuO_2 (см. рисунок). Как видно, атомы меди этого слоя окружены только атомами кислорода, а ближайшими к атомам кислорода являются только атомы меди. Другими словами, слой CuO_2 имеет альтернантную структуру.

При антиферромагнитном упорядочении электронов решетка атомов меди распадается на две подрешетки, различающиеся направлением спинового момента на атомах, атомы меди становятся неэквивалентными (на рисунке отмечены черными и белыми кружками). В то же время как в химическом, так и в геометрическом отношении атомы меди в различных подрешетках эквивалентны, что достаточно для равенства матриц W_1 и W_2 .

Элементарная ячейка и векторы трансляции оксидного слоя CuO_2 показаны на рисунке. В ячейку входят два атома меди и четыре кислорода.

На основании результатов зонных расчетов [8] в базис включены $d_{x^2-y^2}$ -орбитали на атомах меди и $p\sigma$ -орбитали на атомах кислорода. Оси системы координат выбраны совпадающими с векторами трансляции.

В структуре перовскитного слоя возможность существования двух атомов A_1 (A_2), соединенных через атом кислорода, отсутствует. В связи с этим w от k не зависит, причем $w=3V_c^2$, $v=9V_c^4 \cos^2(k_x a/2) \cos^2(k_y a/2)$, где V_c — интеграл ($pd\sigma$)-взаимодействия, a — период решетки. Надо сказать, что при антиферромагнитном упорядочении электронов вдоль только одного направления, например [100], w оказывается зависящим от k

$$w = [2 + 4 \sin^2(k_y a/2)] V_c^2 (3/4), \quad v = 3V_c^4 \cos^2(k_x a),$$

так как в направлении [010] в этом случае между эквивалентными атомами меди имеются атомы кислорода.

Результаты зонных расчетов свидетельствуют о том, что одноэлектронные энергии d -уровней меди и p -уровней кислорода в рассматриваемом кристалле совпадают [8]. Это приводит к тому, что при антиферромагнитном упорядочении электронов d -уровни атомов меди должны располагаться симметрично относительно p -уровней кислорода. При знании энергии внутриатомного взаимодействия электронов в d -оболочках меди U параметр δ может быть определен самосогласованно. Его также с полным правом можно считать параметром порядка.

Таким образом, медь-содержащие слоистые оксиды семейства перовскита являются идеальным примером для приложения теории альтернантных структур. Последняя позволяет в простой аналитической форме описать дисперсионные поверхности электронов, исследовать зависимость спектра от степени локализации электронов на атомных центрах. Более того, для слоистых оксидов оказывается возможным получить аналитические выражения для интеграла (9), определяющего функции Грина, полные и парциальные плотности состояний электронов

$$g(\epsilon) = \mu f(\theta), \quad (10)$$

$$\mu = (4\epsilon/w^2) [\epsilon^2 - (2w + \delta^2)/2]/w^2, \quad (11)$$

$$e = 1 + \epsilon^2 (\epsilon^2 - 2w + \delta^2)/w^2, \quad (12)$$

$$\text{Re } f(e) = \begin{cases} 2(\pi e) K(e^{-1/2}), & e > 1, \\ 2\pi^{-1} e^{-1/2} K(e^{1/2}), & 0 \leq e \leq 1, \\ -2\pi^{-1} [e(e-1)]^{-1/2} K[(1-e)^{-1/2}], & e < 0, \end{cases} \quad (13)$$

$$\text{Im } f(e) = -2 \text{sign}(\mu) (9\pi V_c^2 e^{1/2})^{-1} K[(1-e)^{1/2}] \theta[e(1-e)], \quad (14)$$

где $\theta(x)$ — ступенчатая функция, равная 1 при $x > 0$ и 0 при $x < 0$; $K(k)$ — полный эллиптический интеграл I рода, для которого известны простые аналитические аппроксимации.

Обсудим характер изменения электронного спектра при изменении параметра δ . При $\delta=0$ плотность электронных состояний на атомах меди и кислорода совпадают. При увеличении параметра δ в самой верхней и самой нижней зонах увеличивается плотность d -состояний меди. При этом центральная зона все более приобретает характер $2p$ -состояний кислорода.

Эта ситуация при $\delta \rightarrow \infty$ подобна той, которая дается однозонной моделью Хаббарда, но в нашем случае между хаббардовскими зонами лежит « $2p$ -зона кислорода». Подобное электронное строение получено в численных самосогласованных расчетах, проведенных в рамках метода псевдопотенциала [9], метода локальной плотности [10], метода сильной связи [11]. В [12] качественно подобная структура получена в однопримесном приближении.

Уместно в связи с этим указать на эксперименты по спектрам характеристических потерь электронов [13] и спектрам рентгеновского поглощения [14] в области возбуждения 1s-оболочки кислорода. Эти эксперименты подтверждают наличие щели в La_2CuO_4 и появление поверхности Ферми в «2p-полосе кислорода» при легировании кристалла. Укажем также на работу [15], в которой в рамках подобной модели с учетом РККИ-взаимодействия d-электронов объясняются изменения, происходящие при легировании в магнитной структуре.

Приведенные выше данные позволяют провести качественное исследование электронного строения не только идеального кристалла, но и решетки, содержащей точечные дефекты. Так, из анализа функций Грина (10) нами получено, что с кислородной вакансией в перовскитном слое связан локальный уровень с энергией $(\omega + \delta^2)^{1/2}$, лежащий в корреляционной щели, а с примесными замещениями или другими точечными нарушениями в позициях атомов меди — одновременно донорные и акцепторные уровни, расположенные симметрично в запрещенной щели.

В заключение отметим, что теория альтернативных структур может с единой точки зрения дать простое качественное описание электронного строения кубических кристаллов, в частности оксидов, с t_{2g}^3 -, e_g^2 -, $t_{2g}^3 e_g^2$ -электронами. Очевидно, что тенденции в изменении спектра с ростом степени локализации электронов здесь будут те же, что и в слоистых оксидах меди.

Список литературы

- [1] Coulson C. A., Longuet-Higgins H. C. // Proc. Roy. Soc. 1947. V. A191. N 1024. P. 39—60.
- [2] Ребане Т. К. // Вестник ЛГУ. 1963. № 22. В. 4. С. 30—34.
- [3] Ребане Т. К. // ФТТ. 1986. Т. 28. № 5. С. 1368—1374.
- [4] Браун П. А. // ФТТ. 1986. Т. 28. № 6. С. 1914—1916.
- [5] Просандеев С. А., Фисенко А. В., Саченко В. П. и др. // УФЖ. 1987. Т. 32. № 11. С. 1690—1698.
- [6] Просандеев С. А., Фисенко А. В., Небогатиков Н. М. // ФТТ. 1987. Т. 29. № 9. С. 2600—2604.
- [7] Беднорц И. Г., Мюллер К. А. // УФН. 1988. Т. 156. № 2. С. 323—346.
- [8] Mattheiss L. F. // Phys. Rev. Lett. 1987. V. 58. N 10. P. 1028—1030.
- [9] Shiraishi K., Oshiyama A., Shima N. e. a. // Sol. St. Comm. 1988. V. 66. N 6. P. 629—632.
- [10] Szpunar B., Smith Jr. V. H., Smith R. W. // Physica C. 1988. V. 152. N 1. P. 91—98.
- [11] Chen X. Y., Su W. P., Ting C. S. e. a. // Sol. St. Comm. 1988. V. 67. N 4. P. 349—353.
- [12] McMahan A. C., Martin R. M., Satpathy S. // Phys. Rev. B. 1988. V. 38. N 10. P. 6650—6666.
- [13] Nücker N., Fink J., Fuggle J. C. e. a. // Phys. Rev. B. 1988. V. 37. N 10. P. 6483—6489.
- [14] Kuiper P., Kruizinga G., Ghijsen J. e. a. // Phys. Rev. B. 1988. V. 38. N 10. P. 6483—6489.
- [15] Stechel E. B., Jennison D. R. // Phys. Rev. B. 1988. V. 38. N 7. P. 4632—4659.

НИИ физики
Ростовского государственного университета

Поступило в Редакцию
21 июня 1989 г.
В окончательной редакции
14 декабря 1989 г.