

УДК 537.312.62

О БИДЫРКАХ В АНТИФЕРРОМАГНЕТИКАХ—СВЕРХПРОВОДНИКАХ

Б. Я. Мойжес

В отличие от ферромагнетиков (ФМ) в антиферромагнетиках (АФ) трансляционное движение дырок в нижней и электронов в верхней хаббардовской зоне затруднено. Поэтому при увеличении концентрации носителей тока обычно происходит АФ \rightarrow ФМ превращение, сопровождающееся ростом электропроводности. Однако в купратных СП сверхобменное АФ-взаимодействие очень велико ($J_{ij} \approx 0.1$ эВ) и разрушение ближнего АФ-порядка невыгодно. Показывается, что в АФ матричный элемент трансляции бидырки существенно больше, чем одиночной дырки. Таким образом, если кулоновское отталкивание достаточно заэкранировано, образование бидырки с сохранением АФ ближнего порядка может стать энергетически выгодным. Затем должна происходить Бозе-конденсация бидырок. Обсуждаются имеющиеся экспериментальные данные.

1. Эксперименты показывают, что большинство окислов переходных металлов с незаполненной d -оболочкой вопреки зонной теории являются антиферромагнитными изоляторами [1]. При введении дырок за счет нестехиометрии или гетеровалентных примесей эти материалы становятся проводящими. При низких концентрациях дырки с разным направлением спина локализируются по разным подрешеткам (рис. 1). С ростом концентрации дырок антиферромагнитный порядок разрушается, а затем при больших концентрациях дырок материал становится ферромагнитным с вы-

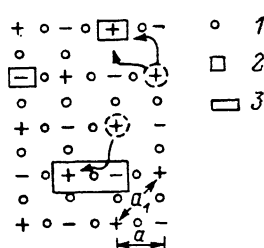


Рис. 1. АФ квадратная решетка.

1 — анион, 2 — дырка, 3 — бидырка. Стрелками показаны трансляции дырки и бидырки.

сокой электропроводностью металлического типа ($\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$, CrO_2 , J). Магнитные превращения АФ \rightarrow ФМ качественно объясняются тем [1], что в ферромагнетике дырки свободно переходят на близлежащие узлы. В антиферромагнетике этому мешает антиферромагнитное взаимодействие и дырки двигаются по узлам второй координационной сферы. Поэтому в ферромагнетике выигрыш в энергии за счет делокализации дырок больше, чем в антиферромагнетике. При переходе в ФМ-состояние растет и подвижность дырок.

Однако у сверхпроводящих купратов наблюдается другое чередование фаз: у $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)_2\text{CuO}_4$ после разрушения АФ-фазы уже при $x=0.03$ возникает сверхпроводящая фаза [2], а не ферромагнитная. В связи с этим в [3-5] было высказано предположение, что в СП-купратах выгодно образование бидырок на соседних узлах, так как при этом сохраняется АФ-порядок, а за счет делокализации бидырок получается больший выигрыш в энергии, чем при делокализации монодырок.

В предлагаемой статье обсуждаются конденсация бидырок, а также имеющиеся экспериментальные данные.

2. В тетрагональной антиферромагнитной решетке закон дисперсии для одиночных дырок имеет вид

$$E^{(g)}(k) = 2t_x^{(g)} (\cos k_x a_1 + \cos k_y a_1) + 2t_z^{(g)} \cos k_z a_3. \quad (1)$$

Чтобы оценить $t^{(g)}$, рассмотрим гамильтонион Хаббарда [6], дополненный членом $(A_{R\sigma, R'-\sigma})$, учитывающим сверхобмен Слейтера—Кондо [7]

$$\hat{H} = \sum_{R, \sigma} \epsilon_{R\sigma} a_{R\sigma}^\dagger a_{R\sigma} + \sum_{R, R', \sigma} t_{RR'} a_{R'\sigma}^\dagger a_{R\sigma} + \sum_R U_R \hat{n}_{R\sigma} \hat{n}_{R-\sigma} + \sum_{RR'\sigma} A_{R\sigma, R'-\sigma} \hat{n}_{R\sigma} \hat{n}_{R'-\sigma}, \quad (2)$$

где $a_{R\sigma}^\dagger$, $a_{R\sigma}$ — операторы рождения и уничтожения электрона со спином σ в узле R ; R и R' — ближайшие узлы.

В АФ движение дырок осуществляется через промежуточное состояние, когда на одном узле находятся два электрона с противоположными спинами (рис. 1) и

$$t^{(g)} = -2t_{RR'}^2/U_R \quad (U_R \gg |A_{R\sigma, R'-\sigma}|), \quad (3)$$

т. е. равно сверхобменному взаимодействию Андерсона [8]. Для оценки $t^{(g)}$ можно положить $t_{RR'} \sim 0.01 \div 0.1$ эВ, $U_R \sim 1$ эВ, тогда $t^{(g)} \sim 10^{-2} \div 10^{-3}$ эВ. Если бы спины были упорядочены не АФ, а ФМ, то ширина дырочной зоны определялась бы величиной $t_{RR'}$ и выигрыш в энергии за счет трансляции дырок был бы значительно больше, но был бы и проигрыш в энергии за счет последнего слагаемого в (2).

Однако если [3-5] кулоновское отталкивание между дырками на соседних узлах сильно экранировано и АФ-взаимодействие велико, то возможно образование бидырок — пар дырок на соседних узлах (рис. 1). Движение бидырки в АФ, как и монодырки, происходит в два этапа (рис. 1), но в промежуточном состоянии энергия определяется не U_R , а значительно более слабым АФ-взаимодействием, вызванным переходом электрона в чужую подрешетку. По теории возмущений

$$t_i^{(p)} = -t_{RR'}^2/E_i, \quad (4)$$

$$E_i = (2z - 3) A_{R\sigma, R'-\sigma}, \quad (5)$$

z — количество ближайших соседей ($z=4$ для квадратной ячейки).

Если теория возмущений неприменима, то можно пользоваться более общим выражением

$$t_i^{(p)} = t_{RR'} / \sqrt{1 + (t_{RR'}/\tau)^2}, \quad (6)$$

$$\tau = \frac{E_i}{2} - \sqrt{\left(\frac{E_i}{2}\right)^2 + t_{RR'}^2}. \quad (6a)$$

Так как химические потенциалы дырок и бидырок связаны соотношением

$$\mu^{(p)} = 2\mu^{(g)}, \quad (7)$$

то удобно ввести и среднюю энергию на одну частицу в бидырке

$$E_1^{(p)} = E^{(p)}/2. \quad (8)$$

Бидырки подчиняются статистике Бозе

$$n^{(p)} = 1 / \left[e^{2(E_1^{(p)} - \mu^{(g)})/kT} - 1 \right] \quad (9)$$

и имеют закон дисперсии

$$2E_1^{(p)} = E_{\text{Coul}} + 2t_x^{(p)} (\cos k_x a_x^{(p)} + \cos k_y a_y^{(p)}) + 2t_z^{(p)} \cos k_z a_z^{(p)}, \quad (10)$$

где E_{Coul} — энергия кулоновского отталкивания дырок в бидырке.

На рис. 2 показаны зависимости $E^{(g)}$ и $E_1^{(p)}$ (k). Образование бидырок является энергетически выгодным, когда

$$2 |t_x^{(p)}| + t_x^{(p)} > \frac{1}{2} E_{\text{Coul}} + 4 |t_x^{(g)}| + 2 |t_x^{(g)}|. \quad (11)$$

Если неравенство (11) выполняется, то бидырки при низких температурах должны образовывать Бозе-конденсат. Для оценки T_c при низкой концентрации бидырок воспользуемся формулой для идеального Бозе-газа. Отметим, что если нумеровать бидырки по кислородным узлам между катионами RR' , то ясно, что две бидырки не могут находиться одновременно не только на одном бидырочном узле, но и на соседних. Кроме того, из-за взаимодействия между бидырками в спектре их при $T \rightarrow 0$ должна возник-

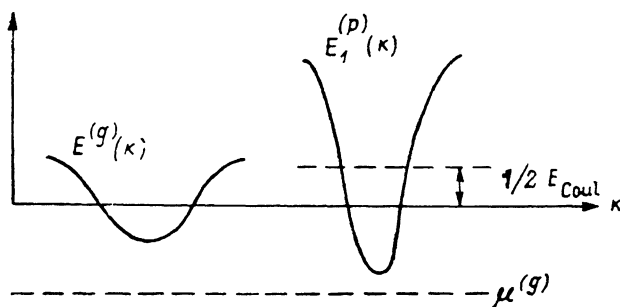


Рис. 2. $E^{(g)}(k)$ для дырок и $E^{(p)}(k)$ для бидырок.

нуть щель Δ . Но все это не может сильно изменить оценку T_c так как считается, что при $n_p/N_p \ll 1$, и $T \rightarrow T_c$ щель должна стремиться к нулю или сильно уменьшаться. Итак [9],¹

$$k_B T_c = 4\pi (t_x^{(p)} t_y^{(p)} t_z^{(p)})^{1/3} \left(\frac{a_x^{(p)} a_y^{(p)} a_z^{(p)} n^{(p)}}{2.61} \right)^{2/3}. \quad (12)$$

Воспользуемся (12) для оценки $t^{(p)}$ по экспериментально известной температуре T_c . У $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)_2\text{CuO}_4$ $T_c \simeq 40$ К при $x = 7\%$. Так как $a_x^{(p)} = a_y^{(p)} = a/\sqrt{2}$, то $a_x^{(p)} a_y^{(p)} a_z^{(p)} n^{(p)} = x/2$. Кроме того, волевым порядком положим $t_z \simeq 0.1 t_x$ (к счастью, t_x входит в степени $1/3$). Получим $t_x^{(p)} \simeq 0.02$ эВ. Такая оценка представляется разумной. Кроме того, получилось $t^{(g)} < t^{(p)} < t_{RR'}$, как и должно быть.

3. В узельном представлении гамильтониан для бидырок (пар) имеет вид

$$\hat{H}_p = \sum_p \varepsilon_p a_p^+ a_p + \sum_{pp'} t_{pp'} a_p^+ a_{p'}, \quad (13)$$

где p — номер узла; суммирование идет по всем связям pp' ; $t_{pp'} < 0$; a_p^+ и a_p удовлетворяют тем же коммутационным правилам, как операторы рождения и уничтожения куперовских пар в теории БКШ [10].

Основное состояние (Бозе-конденсат) представляет собой суперпозицию разных конфигураций, где часть бидырочных узлов занята, а часть свободна. Все конфигурации имеют одинаковые знаки, чтобы все недиагональные элементы в (13) давали вклад одного знака [9] в энергию основного состояния.

Волновую функцию основного состояния можно взять в форме БКШ, если пренебречь корреляциями.

$$\psi_0 = \prod_p (U_p^{(0)} |1p\rangle + V_p^{(0)} |0p\rangle), \quad (14)$$

где $U_p^2 + V_p^2 = 1$. Энергия основного состояния

$$E_0 = \langle \psi_0 | \hat{H}_p | \psi_0 \rangle = \sum_p \varepsilon_p U_p^{(0)2} + \sum_{pp'} t_{pp'} U_p^{(0)} V_p^{(0)} U_{p'}^{(0)} V_{p'}^{(0)}. \quad (15)$$

¹ Отметим, что идеальный двумерный Бозе-газ не испытывает Бозе-конденсацию.

Если все узлы эквивалентны, то

$$U_p^{(0)2} = n_p/N_p, \quad V_p^{(0)2} = 1 - n_p/N_p, \quad (16)$$

где n_p — количество пар, N_p — количество узлов для пар. Если узлы неэквивалентны, например, из-за примесей, дефектов и т. п., то для зависимости $U_p(\epsilon_p)$ получается интегральное уравнение, как в теории БКШ [11],

$$E_0 = \epsilon_p n_p + (4t_x^{(p)} + 2t_z^{(p)}) n_p (1 - n_p/N_p). \quad (17)$$

В основном состоянии при $n_p \ll N_p$ могут быть разные ветви возбужденных состояний, например антиферромагноны, монодырки, возбужденные бидырки. Остановимся подробнее на возбужденных бидырках. Волновая функция ψ_1 , ортогональная основному состоянию ψ_0 с одной возбужденной бидыркой, имеет вид

$$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{N_p}} \sum_{p'} e^{ikp'} (V_{p'}^{(0)} |1_{p'}\rangle - U_{p'}^{(0)} |0_{p'}\rangle) \prod_{p \neq p'} (U_p^{(1)} |1_p\rangle + V_p^{(1)} |0_p\rangle). \quad (18)$$

Возбужденное состояние отделено от основного щелью

$$\Delta(0) = \langle \psi_1 | H | \psi_1 \rangle - E_0 = 2 \frac{n_p}{N_p} (4 |t_x^{(p)}| + 2 |t_z^{(p)}|). \quad (19)$$

При вычислении Δ было учтено истощение конденсата, т. е. то, что $U_p^{(1)} < U_p^{(0)}$.

Вычисление T_c с учетом разных возбуждений представляет более сложную задачу, чем вычисление $\Delta(0)$. Однако если воспользоваться приближенной формулой (12), то получим

$$\Delta(0)/k_B T_c \simeq x^{1/3} (t_x^{(p)}/t_z^{(p)})^{1/3}. \quad (20)$$

К сожалению, отношение $t_x^{(p)}/t_z^{(p)}$ трудно оценить. Отметим, что одной из причин разброса $\Delta(0)/k_B T_c$ в туннельных экспериментах могут быть флуктуации состава вблизи поверхности [12] в соответствии с (20).

4. Перейдем к обсуждению экспериментальных данных в связи с предлагаемым механизмом образования пар. Начнем с магнитных свойств.

Купратные сверхпроводники $(La_{1-x}Sr_x)_2CuO_4$ и $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ без дырок ($x=0$, $\delta=1$) являются антиферромагнитными изоляторами Мотта—Хаббарда с очень высокой температурой Нееля $T_N=240$ и 450 К [13, 14], особенно если учесть, что взаимодействие между слоями CuO_2 слабо, а ион Cu^{2+} имеет $s=1/2$. Как показывает эксперимент [15], сильные двумерные антиферромагнитные флуктуации имеют место и при температурах выше T_N .

При введении небольшого количества дырок брэгговские отражения нейтронов, характерные для трехмерных антиферромагнетиков, исчезают. Образующееся состояние рассматривалось как некоторое спиновое стекло. Однако последние эксперименты [16] по рассеянию нейтронов обнаружили у образцов La_2CuO_4 , легированных Sr и Li, сильные длинноволновые двумерные АФ-флуктуации в слоях CuO_2 и в «спиновом стекле». Хотя образцы в [16] и не обладали сверхпроводимостью,² авторы делают вывод, что АФ-взаимодействие должно играть важную роль в сверхпроводимости. Таким образом, введение дырок разрушает АФ-порядок между слоями CuO_2 , в слоях же разрушается только дальний порядок, а ближний остается. Очевидно, что для бидырок важен ближний порядок, поэтому результаты [16] согласуются с гипотезой о бидырках [3-5].

При увеличении концентрации дырок ($x > 0.03$) начинается область сверхпроводимости. Нет экспериментальных данных о том, сохраняется ли в СП-состоянии ближний АФ-порядок. Но поскольку $T_N \gg T_c$, то сомни-

² При легировании Sr концентрация дырок была мала, а Li создает неоднородности в слоях CuO_2 .

тельно, что небольшое количество дырок за счет сверхпроводящего взаимодействия может разрушить ближний АФ-порядок. Если же он разрушается не за счет сверхпроводящего взаимодействия, а за счет большой энергии трансляции дырок (t_{tr}), тогда после состояния спинового стекла должно было бы следовать ферромагнитное состояние с высокой температурой Кюри, а не сверхпроводимость с $T_c \ll T_N$. Таким образом, ближний АФ-порядок скорее всего сохраняется и в СП состоянии, во всяком случае при небольших концентрациях дырок и сравнительно низких T_c .

Остановимся на транспортных явлениях в нормальной фазе ($T > T_c$). Основной вопрос здесь: можно ли рассматривать носители тока как вырожденный Ферми-газ ($E_F \gg k_B T$), как в металлах, или правильнее исходить из узельных представлений, взяв за основу модель Хаббарда с сильной корреляцией или какую-то ее модификацию? Важен и другой вопрос: существуют ли реальные электронные пары в нормальной фазе или, как в теории БКШ, пары «существуют» только в сверхпроводящем конденсате?

Для купратных сверхпроводников характерен [17] значительный рост постоянной Холла при уменьшении температуры. В полупроводниковых материалах обычная причина этого — наличие двух (или больше) сортов носителей тока, у которых отношение концентраций или подвижностей меняется с температурой. Такая трактовка согласуется с образованием бидырок в нормальной фазе. В работе [18] отмечается большая величина постоянной Нернста и вычисленной из нее нернстовской подвижности. Это также специфично для полупроводников с двумя сортами носителей тока.

К выводу о том, что в сверхпроводящих образцах $(La_{1-x}Sr_x)_2CuO_4$ и в нормальном состоянии носителями тока являются бесспиновые частицы, авторы [19] приходят на основании своих измерений термоэдс. При узельном механизме электропроводности термоэдс

$$\alpha = \frac{k_B}{q} \ln \frac{1-\nu}{\nu} + \frac{k_B}{q} \ln 2, \quad (21)$$

где ν — относительная концентрация дырок на узлах. Последнее слагаемое в (21) учитывает спиновую энтропию. В сильном магнитном поле оно должно стремиться к нулю. Однако в эксперименте никакого изменения α в магнитном поле не было обнаружено при температурах, немного больших T_c . Можно еще отметить, что величина термоэдс ($\alpha \simeq 60$ мкВ/град при $\nu = 0.15$) и слабо зависит от T лучше количественно согласуется с формулой (21), если положить заряд носителей тока q равным двум элементарным зарядам.

Отметим еще, что экспериментально сверхпроводимость в купратах напоминает сверхпроводимость в оксидах висмута $Ba(Pb_{1-x}Bi_x)O_3$ и $(Ba_{1-x}K_x)BiO_3$ [20]: высокие T_c при сравнительно низких концентрациях носителей тока, малая длина когерентности, высокие H_{C_2} . Между тем в случае оксидов висмута можно довольно уверенно утверждать, что их сверхпроводимость связана с бидырками или биелектронами $Bi^{3+} \cdot Bi^{5+}$, существующими не только в сверхпроводящем, но и в нормальном состоянии.

Недавно [21] было обнаружено, что купраты с электронной проводимостью также могут иметь высокие T_c . В связи с этим отметим, что имеется полная аналогия между трансляционным движением бидырок и биелектронов в антиферромагнетиках.

Автор благодарит М. В. Красинкову за помощь и поддержку, а также Д. И. Хомского за полезную дискуссию.

Список литературы

- [1] Круличка С. Физика ферритов. М.: Мир, 1976. Т. 2. 504 с.
- [2] Geballe T. H., Hulm J. K. // Science. 1988. V. 239. N 4838. P. 367—375.
- [3] Emery V. J. // Phys. Lett. 1987. V. 58. N 26. P. 2794—2797.
- [4] Мойжес Б. Я., Супрун С. Г. // ФТТ. 1988. Т. 30. № 3. С. 901—903.

- [5] Izuuama T. // Докл. на семинаре ФТИ АН СССР (14 сент. 1988 г.); J. Phys. Soc. Jap. 1987. V. 56. N 12. P. 4247—4250; 1988. V. 57. N 1. P. 34—37.
- [6] Изюмов Ю. А., Скрябин Ю. Н. Статистическая механика магнитоупорядоченных систем. М.: Наука, 1987. 264 с.
- [7] Kondo J. // Progress Theor. Phys. 1959. V. 22. N 1. P. 41—61.
- [8] Anderson R. W. // Sol. St. Phys. 1963. V. 14. P. 99—214.
- [9] Фейнман Р. Статистическая физика. М.: Мир, 1975. 408 с.
- [10] Bardeen J., Cooper L. N., Schrieffer J. R. // Phys. Rev. 1957. V. 106. P. 162—164; V. 108. P. 1175—1204.
- [11] Мойжес Б. Я., Супрун С. Г. // ФТТ. 1987. Т. 29. № 2. С. 441—448.
- [12] Gallogher M. C., Adler J. G., Jung J., Franck J. P. // Phys. Rev. B. 1988. V. 37. N 13. P. 7846—7849.
- [13] Kitaoka Y., Jshida K., Hiramatsu S., Asayama K. // J. Phys. Soc. Jap. 1988. V. 57. N 3. P. 734—736.
- [14] Tranquada J. M., Cox D. E., Kunnman W., Moudden H. et al. // Phys. Rev. Lett. 1988. V. 60. N 2. P. 156—159.
- [15] Shirane G., Endoh Y., Birgeneau R. Y., Kastner M. A. // Phys. Rev. Lett. 1987. V. 59. N 14. P. 1613—1616.
- [16] Endoh Y., Yamada K., Birgeneau R. J., Gabbe D. R. et al. // Phys. Rev. B. 1988. V. 37. N 13. P. 7443—7453.
- [17] Константинов П. П., Ведерников М. В., Бурков А. Т., Двуниткин В. Г. и др. // ФТТ. 1988. Т. 30. № 7. С. 2233—2236.
- [18] Гасумянц В. Э., Казьмин С. А., Кайданов В. И., Смирнов В. И. и др. // Тез. докл. XXV Всес. совещ. по ФНТ. Л., 1988. Ч. 1. С. 96—97.
- [19] Yu. R. C., Naughton M. J., Yan X., Chaikin P. M. et al. // Phys. Rev. B. 1988. V. 37. N 13. P. 7963—7966.
- [20] Sava R. J., Batlogg B., Krajewski J. J., Farrow R. et al. // Nature. 1988. V. 332. P. 814—815.
- [21] Takura Y., Takagi H., Uchide F. // Nature (in press).

Физико-технический институт
им. А. Ф. Иоффе АН СССР
Ленинград

Поступило в Редакцию
28 ноября 1988 г.