

Сравнение одноэлектронного и многоэлектронного механизмов концентрационной зависимости зонной структуры ВТСП-купратов

© В.А. Гавричков, С.Г. Овчинников, И.А. Некрасов*, Е.Е. Кокорина*, З.В. Пчелкина**

Институт физики им. Л.В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук,
660036 Красноярск, Россия

* Институт электрофизики Уральского отделения Российской академии наук,
620046 Екатеринбург, Россия

** Институт физики металлов Уральского отделения Российской академии наук,
620041 Екатеринбург, Россия

E-mail: gav@iph.krasn.ru

(Поступила в Редакцию 28 февраля 2007 г.)

Методом LDA + GTB, объединяющим приближение локальной электронной плотности (LDA) и обобщенный метод сильной связи (GTB), рассчитана зонная структура ВТСП $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$. Учтены два механизма концентрационной зависимости зонной структуры: одноэлектронный и многоэлектронный. Показано, что основным вкладом в эволюцию зонной структуры при легировании является многоэлектронный.

Работа выполнена при поддержке грантов Российского фонда фундаментальных исследований № 05-02-16301, 05-02-17244, 06-02-90537, Междисциплинарного проекта УрО-СО РАН № 74, программ УрО РАН „Квантовая макрофизика“ и „Сильнокоррелированные электроны в полупроводниках, металлах, сверхпроводниках и магнитных материалах“. З.П. и И.Н. благодарят за поддержку Фонд „Династия“ и Международный центр фундаментальной физики (г. Москва), а также Фонд содействия отечественной науке. И.Н. благодарит за поддержку в рамках гранта Президента РФ МК-2118.2005.02.

PACS: 71.27.+a, 74.72.Dn

1. Введение

Известно, что легирование дырками в $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ и электронами в $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ переводит мотт-халльбардовские диэлектрики La_2CuO_4 и Nd_2CuO_4 в сверхпроводящее состояние. Зонная структура с ростом концентрации легирования x претерпевает сильные изменения — от антиферромагнитного (АФМ) диэлектрика до нормального парамагнитного металла. Сильные электронные корреляции (СЭК) играют определяющую роль в формировании электронной структуры ВТСП-купратов, особенно в области малых x , и должны учитываться в расчетах. В настоящей работе для изучения зонной структуры $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ применяем метод LDA + GTB [1], сочетающий многоэлектронный подход в обобщенном методе сильной связи [2] и *ab initio* расчеты в рамках приближения локальной электронной плотности (LDA). Ранее в GTB-методе был выявлен специфический многоэлектронный механизм эволюции зонной структуры легированных мотт-халльбардовских диэлектриков, обусловленный изменением чисел заполнения многоэлектронных термов, между которыми происходят возбуждения одноэлектронных квазичастиц [2]. Для $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ такими термами являются $d^{10}p^6$ (нуль дырок на ячейку) и гибридный терм $d^9p^6 + d^{10}p^5$ (одна дырка на ячейку).

Очевидно, что существует и одноэлектронный механизм влияния легирования на зонную структуру, обусловленный изменением параметров решетки кристаллов с ростом x . В результате матричные элементы p - d -гибридизации, p - p -перескоков и все другие, зави-

сящие от межатомного расстояния, меняются с ростом легирования. Если бы не было СЭК, то именно этот механизм в рамках стандартной зонной теории и был бы ответственным за эволюцию зонной структуры с легированием. Поэтому мы и называем такой механизм одноэлектронным.

До настоящего времени не было расчетов зонной структуры ВТСП-купратов, в которых оба механизма учитывались бы одновременно. В этой работе мы приводим результаты такого расчета для $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ и сравниваем его с упрощенным расчетом, когда одноэлектронный механизм не учитывался. Оказалось, что в области слабого легирования $x \leq 0.10$ одноэлектронный механизм дает лишь небольшие количественные изменения (сдвиги дна зоны проводимости), но при $x = 0.20$ в области сверхпроводящей фазы полный расчет больше отличается от упрощенного, и роль одноэлектронного механизма усиливается.

2. Краткое описание метода LDA + GTB

Ab initio расчеты электронной структуры в теории функционала плотности получили наибольшее развитие в LDA-приближении. Это приближение не учитывает СЭК, поэтому в нем нельзя получить правильную зонную структуру моттовских диэлектриков. Мы используем LDA-расчеты для вычисления матричных элементов многоэлектронного гамильтониана многозонной p - d -модели, с помощью которого уже с учетом СЭК рассчитывается электронная структура в рамках

ГТВ-подхода [1]. Итак, метод LDA + ГТВ состоит из следующих этапов.

1) *Ab initio* LDA-расчет зонной структуры, нахождения блоховских функций.

2) Построение функции Ванье.

3) Построение многозонной $p-d$ -модели, параметры которой рассчитываются с помощью функций Ванье.

4) Разбиение гамильтониана многозонной $p-d$ -модели на сумму внутриячеечных и межъячеечных слагаемых и точная диагонализация внутриячеечной части с построением многоэлектронных молекулярных орбиталей ячейки.

5) Построение внутриячеечных X -операторов Хаббарда на базисе этих орбиталей и запись полного гамильтониана для кристалла в X -представлении.

6) Расчет зонной структуры квазичастиц — хаббардовских фермионов по теории возмущений по малым межъячеечным перескокам и взаимодействиям (в ГТВ-методе ограничиваемся приближением „Хаббард 1“, хотя диаграммная техника для X -операторов [3] дает возможность выхода за пределы этого приближения).

В приближении Хаббард 1 дисперсионное уравнение для зонной структуры хаббардовских фермионов в АФМ-фазе с подрешетками P и G , соответствующей основному состоянию нелегированных La_2CuO_4 и Nd_2CuO_4 , имеет вид [2]

$$\left\| (E - \Omega_m^G) \delta_{nm} / F_\sigma^G(m) - 2 \sum_{\lambda\lambda'} \gamma_{\lambda\sigma}^*(m) T_{\lambda\lambda'}^{PG}(\mathbf{k}) \gamma_{\lambda'\sigma}(n) \right\| = 0, \quad (1)$$

где Ω_m — внутриячеечная локальная энергия хаббардовского фермиона, m есть зонный индекс в X -представлении, $T_{\lambda\lambda'}(k)$ — Фурье-образ матричного элемента межъячеечных перескоков между одноэлектронными орбиталями λ и λ' , $\gamma_{\lambda\sigma}(m)$ — параметры представления одноэлектронного Ферми-оператора $a_{i\lambda\sigma}$ через операторы Хаббарда X_i^m . Фактор заполнения $F_\sigma(m)$ равен сумме чисел заполнения начального и конечного многоэлектронных состояний, переход между которыми описывается оператором X_i^m . Структура дисперсионного уравнения (1) похожа на соответствующую структуру в одноэлектронном методе сильной связи, откуда и возник термин „обобщенный метод сильной связи“ (или ГТВ-метод). В то же время имеются отличия уравнения (1) от его одноэлектронного аналога, а именно: локальные энергии Ω_m вычисляются с точным учетом СЭК внутри ячейки, фактор заполнения может принимать нецелые значения и зависит от температуры и легирования. В результате зонная структура в принципе не описывается моделью жесткой зоны, т.е. легирование не сводится только к изменению величины химического потенциала на фоне заданной зонной структуры. Наоборот, для каждой концентрации x зонная структура своя, и с легированием появляются новые зоны, спектральный вес которых при малых x пропорционален x . Такие зоны появляются, в частности, внутри диэлектрической щели

вблизи дна зоны проводимости в купратах n -типа и потолка валентной зоны в дырочных купратах; в работе [2] они были названы внутрищелевыми состояниями (in-gap states). Это не примесные состояния легированного полупроводника, формирующиеся в потенциальной яме дефекта, поскольку никаких дефектов в $p-d$ -модели не учитывается. Пример внутрищелевых состояний вблизи дна зоны проводимости в $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ обсуждается далее в разделе 4.

Заметим, что первоначальная версия ГТВ-метода [2] содержала большое число известных параметров гамильтониана, которые находились из сопоставления различных расчетов с экспериментальными данными. В гибридном LDA + ГТВ-методе все параметры, входящие в теорию, вычислены. Задавая концентрацию x , находим зонную структуру для каждого значения x . Многоэлектронный механизм зависимости зонной структуры от легирования возникает из-за зависимости фактора заполнения от x . Одноэлектронный механизм обусловлен зависимостью матричных элементов $T_{\lambda\lambda'}$ межатомных перескоков и одноэлектронных энергий от x , обусловленной различием параметров решетки для разных x . Таким образом, одноэлектронный механизм будет иметь место и для обычного метода сильной связи, а многоэлектронный механизм возникает в ГТВ-методе как эффект СЭК.

3. LDA-расчет электронной структуры $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ и вычисление модельных параметров

Nd_2CuO_4 кристаллизуется в тетрагональной структуре с пространственной группой симметрии $14/mmm$ [4], также называемой T' -структурой (рис. 1). Параметры решетки составляют $a = b = 3.94362 \text{ \AA}$, $c = 12.1584 \text{ \AA}$ [4]. Ионы меди в позициях $2a$ (0, 0, 0) окружены четырьмя ионами кислорода $O1$, которые занимают позиции $4c$ (0, 0.5, 0). Ионы Nd в позициях $4e$ (0, 0, 0.35112) имеют восемь ближайших ионов кислорода $O2$ в позициях $4d$ (0, 0.5, 0.25) [4]. В отличие от высокотемпературной тетрагональной структуры La_2CuO_4 в T' -структуре Nd_2CuO_4 отсутствуют вершинные ионы кислорода вокруг ионов меди (рис. 1). С легированием церием группа симметрии $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ остается неизменной, в то

Таблица 1. Структурные данные для $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ при различной концентрации x ионов Ce, взятые из работ [4,5] (все величины приведены в Å)

	x				
	0	0.05	0.10	0.15	0.20
a	3.94362	3.94056	3.94071	3.94224	3.94295
c	12.1584	12.1130	12.0945	12.0603	12.030
z (Nd)	0.35112	0.3519	0.3523	0.3527	0.3531

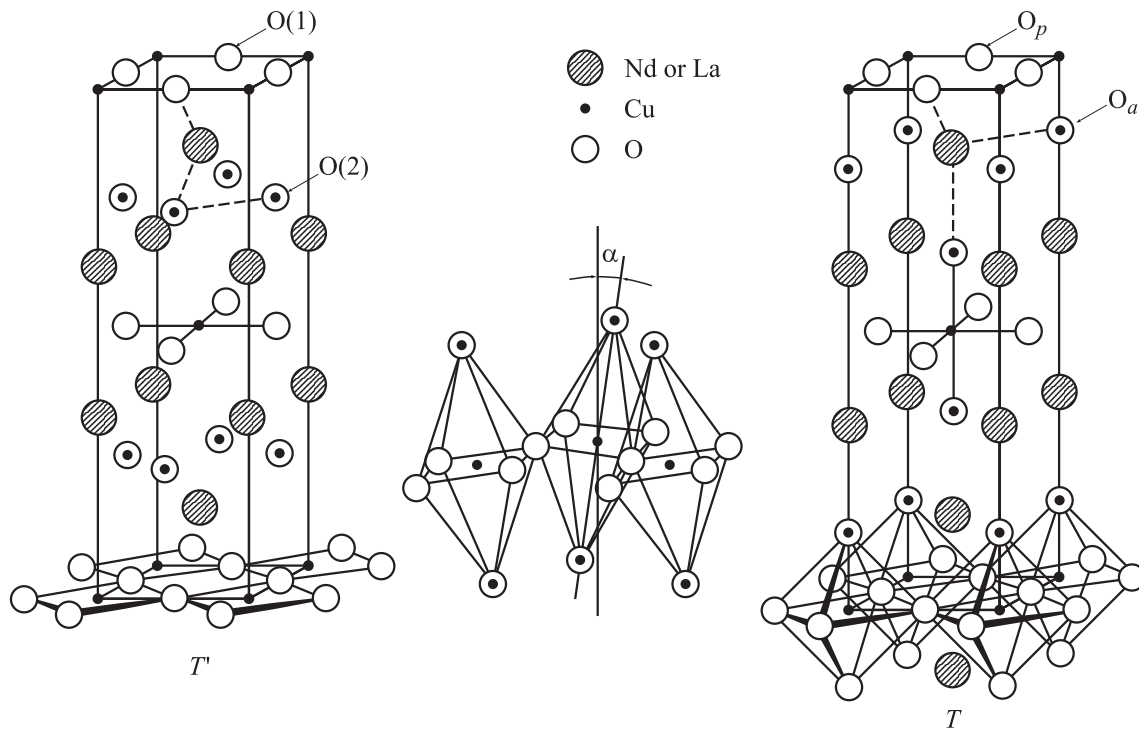


Рис. 1. Кристаллическая структура $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$. Проведено сравнение фаз T' и T для ВТСП-систем $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ (слева) и $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ (справа). В центре показаны локальные искажения в CuO_2 -плоскости.

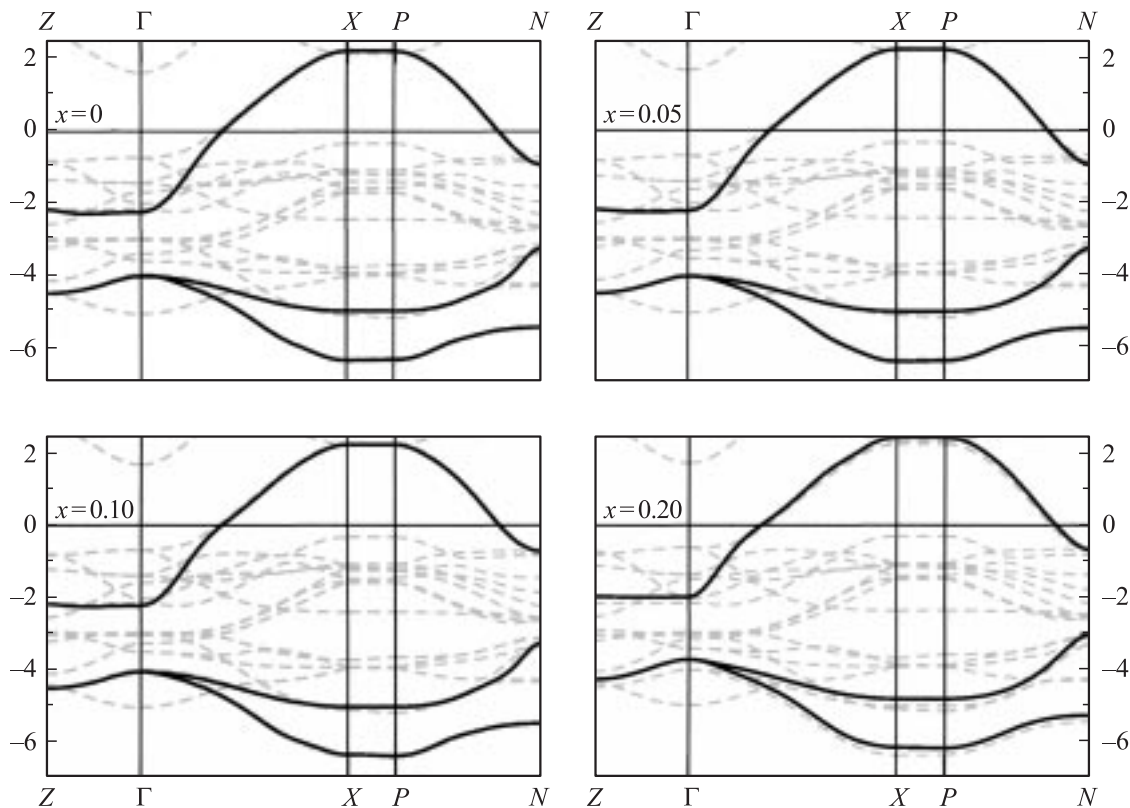


Рис. 2. Сравнение электронных дисперсий, полученных в LDA-расчете (штриховые линии), с дисперсиями эффективного невзаимодействующего трехзонного гамильтониана, построенного в базисе NMTO-орбиталей (сплошные линии), для разных концентраций церия x .

Таблица 2. Величины интегралов перескока и одноэлектронных энергий (eV) как функции концентрации x ионов Ce для $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$, полученные методом NMTO (здесь x^2 , p_x , p_y обозначают $\text{Cu-}d_{x^2-y^2}$ и $\text{O1-}p_{x,y}$ -орбитали соответственно)

Интеграл перескока	Направление	x				
		0	0.05	0.10	0.15	0.20
$E(x^2 - y^2)$		-2.2855	-2.2847	-2.1760	-2.4215	-2.3507
$E(p_x)$		-3.2935	-3.3064	-3.2829	-3.2607	-3.2800
$t(x^2, p_x)$	(0.5, 0)	1.1216	1.1454	1.1665	1.1614	1.1726
$t'(x^2, p_x)$	(0.5, 1)	-0.0504	-0.0359	-0.0211	-0.0202	-0.0166
$t''(x^2, p_x)$	(1.5, 0)	0.0834	0.0921	0.1173	0.1130	0.1203
$t'''(x^2, p_x)$	(1.5, 1)	-0.0149	-0.0083	0.0015	0.0090	0.0153
$t(p_x, p_y)$	(0.5, 0.5)	0.8320	0.8389	0.8381	0.8365	0.8386
$t'(p_x, p_y)$	(1.5, 0.5)	0.0266	0.0331	0.0452	0.0450	0.0469

время как меняются параметры решетки и координата z позиции неодима (табл. 1) [4,5].

Электронная структура $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ для $0 \leq x \leq 0.20$ была рассчитана в рамках LDA. Для этой цели использовался метод линейаризованных muffin-tin орбиталей (LMTO) в приближении сильной связи (ТВ) с применением приближения атомных сфер (ASA) — ТВ-LMTO-ASA [6,7]. В расчете $4f$ -состояния Nd рассматривались как псевдоустовные, поскольку они сильно локализованы и лежат глубоко по отношению к d -состояниям (см., например, [8]). Полученная в результате LDA-расчета зонная структура $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ вдоль высокосимметричных направлений в зоне Бриллюэна представлена на рис. 2 штриховыми линиями. Комплекс зон, сформированных гибридованными состояниями $3d$ -меди и $2p$ -кислорода, имеет ширину около 9 eV. Вследствие гибридизации $d_{x^2-y^2}$ -орбиталей меди и соответствующих $p_{x,y}$ -орбиталей плоскостных кислородов (O1) в плоскости CuO_2 образуются связывающая зона, лежащая при энергиях $-(5-6)$ eV, и антисвязывающая зона, пересекающая уровень Ферми. Перечисленный набор гибридных орбиталей определяет не взаимодействующий гамильтониан так называемой трехзонной $p-d$ -модели.

Для расчета интегралов перескока данной трехзонной $p-d$ -модели применялся метод NMTO (muffin-tin орбитали N -го порядка) [9]. Для интересующих нас трех гибридных зон были построены NMTO-орбитали, соответствующие данным зонам дисперсии (показаны на рис. 2 сплошными линиями). Из рис. 2 видно, что NMTO-орбитали практически идеально воспроизводят связывающую и антисвязывающую зоны полного LDA-расчета, образованные гибридными $d_{x^2-y^2}$ -орбиталью меди и $p_{x,y}$ -орбиталью кислорода. Таким образом, построенный в базе NMTO-орбиталей низкоразмерный гамильтониан и есть искомый гамильтониан эффективной трехзонной модели. Применив преобразование Фурье к этому малому эффективному гамильтониану, определенному в \mathbf{k} -пространстве, получим интегралы перескока в прямом пространстве в зависимости от расстояния между атомами (табл. 2). Из рис. 2 и табл. 2 видно, что

интегралы перескока слабо меняются с увеличением легирования церием. Это позволяет предположить, что одноэлектронный вклад в эволюцию электронной структуры $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ с увеличением концентрации церия не будет значительным.

Для трехзонной $p-d$ -модели также необходимы значения кулоновского U и обменного J параметров для ионов Cu. Они были рассчитаны в работе [10] для меди в соединении La_2CuO_4 методом сверхъядерки [11]: $U = 10$ eV, $J = 1$ eV. Эти значения использовались в данной работе для системы $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$.

4. LDA + GTB-расчет электронной структуры с учетом одноэлектронного и многоэлектронного эффектов

В широком диапазоне концентраций легирования $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ остается в АФМ-фазе, поэтому в первую очередь рассмотрим изменения зонной структуры с легированием именно в АФМ-фазе. Результаты расчетов дисперсионных зависимостей по формуле (1) в неслевском состоянии данных легированных материалов в рамках метода GTB + LDA показаны на рис. 3, *a-e*. На каждом из рисунков приведены результаты двух расчетов для данной концентрации носителей — для параметров, взятых при $x = 0$, т.е. в отсутствие одноэлектронного механизма (табл. 2), но с учетом многоэлектронного механизма, и для реальных параметров гамильтониана, зависящих от концентрации (из табл. 2) с учетом многоэлектронного механизма.

Результаты расчета электронной структуры нелегированного материала ($x = 0$, рис. 3, *a*) воспроизводят основные эффекты СЭЖ в этом материале. На дне зоны проводимости и на потолке валентной зоны имеют место внутрищелевые состояния со спектральным весом пропорциональным уровню легирования материала [12]. С повышением концентрации носителей x (в данном случае электронов) внутрищелевые состояния на дне зоны проводимости приобретают дисперсию и отличный

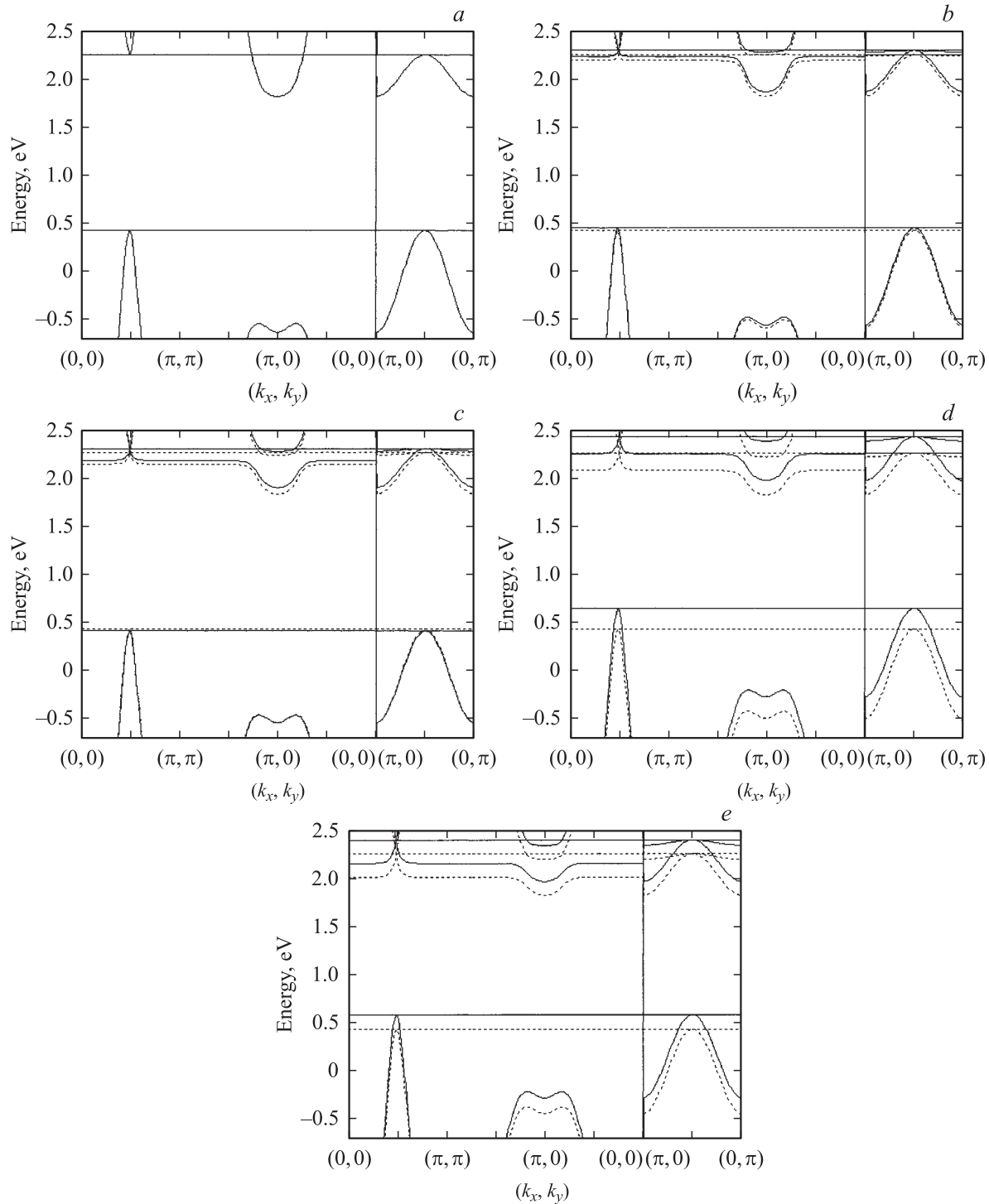


Рис. 3. k -зависимости энергии квазичастичных состояний, рассчитанные в рамках метода LDA+GTB для концентраций $x = 0$ (a), 0.05 (b), 0.1 (c), 0.15 (d), 0.2 (e). Пунктирные линии соответствуют расчету без учета „одноэлектронного“ механизма концентрационной зависимости, т.е. для параметров гамильтониана, взятых при $x = 0$. Сплошные линии соответствуют одновременному учету обоих механизмов: как многоэлектронного, так и „одноэлектронного“.

от нуля спектральный вес (рис. 3, b–e). Это и есть основной эффект легирования в методе LDA + GTB.

Для каждой из концентраций хорошо видно, что учет „одноэлектронного“ механизма приводит к почти однородному сдвигу потолка валентной и дна зоны

проводимости. При этом величина сдвига пренебрежимо мала в области стабильности АФМ-состояния $x < 0.15$. При дальнейшем росте x сдвиг нарастает до 0.15 eV при $x = 0.2$, но это значение есть экстраполяция расчета на область, где АФМ-фаза уже отсутствует, и поэтому не

имеет отношения к реальности. Поскольку, как ясно из рис. 3, *a–e*, сдвиги внутрищелевых состояний примерно такие же, как и для дна зоны проводимости (или потолка валентной зоны), вполне очевидно, что такие сдвиги не препятствуют появлению на этом фоне внутрищелевых состояний на дне зоны проводимости, за что и ответственные эффекты СЭК.

Таким образом, можно говорить, что при тонкой подстройке параметров гамильтониана с учетом их концентрационной зависимости мыдвигаем картину электронной структуры в окрестности диэлектрической щели как целое. Это несущественно для физики ВТСП.

5. Заключение

В данной работе впервые проведено совместное исследование влияния одноэлектронного и многоэлектронного механизмов концентрационной зависимости электронной структуры ВТСП-системы $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$. Расчеты электронной структуры были приведены в рамках гибридной расчетной схемы LDA + GTB. Было показано, что наибольшее влияние на электронную структуру оказывает многоэлектронный механизм, в то время как одноэлектронный дает лишь небольшие количественные поправки, не меняя картины качественно.

Список литературы

- [1] M.M. Korshunov, V.A. Gavrichkov, S.G. Ovchinnikov, I.A. Nekrasov, Z.V. Pchelkina, V.I. Anisimov. *Phys. Rev. B* **72**, 165 104 (2005).
- [2] В.А. Гавричков, С.Г. Овчинников, А.А. Борисов, Е.Г. Горячев. *ЖЭТФ* **118**, 422 (2000).
- [3] В.В. Вальков, С.Г. Овчинников. *Квазичастицы в сильно коррелированных системах*. Изд-во СО РАН, Новосибирск (2001). 277 с.
- [4] T. Kamiyama, F. Izumi, H. Takahashi, J.D. Jorgensen, B. Dabrowski, R.L. Hitterman, D.G. Hinks, H. Shaked, T.O. Mason, M. Seabaugh. *Physica C* **229**, 377 (1994).
- [5] E.F. Paulus, I. Yehia, H. Fuess, J. Rodriguez, T. Vogt, J. Ströbel, M. Klauda, G. Saemann-Ischenko. *Solid. State. Commun.* **73**, 791 (1990).
- [6] O.K. Andersen, O. Jepsen. *Phys. Rev. Lett.* **53**, 2571 (1984).
- [7] O.K. Andersen, Z. Pawlowska, O. Jepsen. *Phys. Rev. B* **34**, 5253 (1986).
- [8] D.J. Singh. *Phys. Rev. B* **44**, 7451 (1991).
- [9] O.K. Andersen, T. Saha-Dasgupta. *Phys. Rev. B* **62**, R 16 219 (2000).
- [10] V.I. Anisimov, M.A. Korotin, I.A. Nekrasov, Z.V. Pchelkina, S. Sorella. *Phys. Rev. B* **66**, 100 502 (2002).
- [11] O. Gunnarsson, O.K. Andersen, O. Jepsen, J. Zaanen. *Phys. Rev. B* **39**, 1708 (1989).
- [12] В.А. Гавричков, С.Г. Овчинников. *ЖЭТФ* **125**, 630 (2004).