

02

Компьютерное моделирование наноскопических фазово-неоднородных состояний и фазовых диаграмм ВТСП купратов и никелатов

© А.С. Москвин^{1,2}, Ю.Д. Панов¹, В.А. Улитко¹¹ Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия² Институт физики металлов УрО РАН, Екатеринбург, Россия

E-mail: alexander.moskvin@urfu.ru

Поступила в Редакцию 29 апреля 2022 г.

В окончательной редакции 29 апреля 2022 г.

Принята к публикации 12 мая 2022 г.

Более чем 35-летний опыт исследования купратных сверхпроводников показывает, что основные характеристики фазовой диаграммы могут быть получены только с учетом мезоскопической статической/динамической фазовой неоднородности как ключевого свойства этих материалов. В данной работе мы рассматриваем предложенную ранее модель зарядовых триплетов, которая позволяет дать адекватное описание широкого набора однородных и неоднородных „полуклассических“ и квантовых фазовых состояний $\text{CuO}_2/\text{NiO}_2$ -плоскостей в купратах и никелатах. В рамках минимальной модели для $\text{CuO}_2/\text{NiO}_2$ -плоскостей с гильбертовым пространством $\text{CuO}_4/\text{NiO}_4$ -центров, включающим три эффективных валентных центра типа $[\text{CuO}_4]^{7-,6-,5-}$ (номинально $\text{Cu}^{1+,2+,3+}$) в купратах, различающихся величиной обычного спина и орбитальной симметрией мы развиваем единую „не-БКШ“, модель ВТСП купратов, которая позволяет описать основные особенности фазовых диаграмм родительских и допированных купратов в рамках простой теории эффективного поля, типичной для спин-магнитных систем. С использованием построения Максвелла установлен глобальный характер электронного разделения фаз в CuO_2 плоскостях ВТСП купратов, позволяющий понять и объяснить многие принципиальные особенности физики нормального и сверхпроводящего состояния купратов, включая механизм формирования ВТСП и псевдощелевой фазы. На ряде частных примеров реализации модели зарядовых триплетов в рамках классического метода Монте-Карло рассмотрены особенности фазово-неоднородных состояний и их эволюция при изменении температуры и степени допирования, включая особую роль примесного потенциала в купратах/никелатах с неизовалентным замещением.

Ключевые слова: купраты, никелаты, теория эффективного поля, фазовая диаграмма, разделение фаз, метод Монте-Карло.

DOI: 10.21883/FTT.2022.09.52803.09NN

1. Введение

Сегодня отсутствует консенсус относительно теоретической модели, позволяющей в рамках единого сценария описать полную $T-x$ ($T-n$, $T-p$) фазовую диаграмму купратов, включая псевдощелевую фазу, фазу странного металла, механизм ВТСП, разнообразие статических и динамических фазовых состояний. Многочисленные экспериментальные данные (см., например, работу [1]), а также и ряд теоретических работ (см., например, работы Хирша [2]), показывают неприменимость представлений теории Бардина–Купера–Шриффера (БКШ) для ВТСП купратов. Однако неприменимость БКШ теории для описания ВТСП не умаляет роли электронно-колебательно-го взаимодействия в формировании необычных свойств купратов. Для родительских купратов характерны очень сильные эффекты электрон-решеточной релаксации и близость к „поляризационной катастрофе“ [3]. Прямые квантовохимические расчеты [4] показывают, что

электронно-колебательное (вибронное) взаимодействие приводит к существенной перенормировке адиабатической (термической) щели переноса заряда U_{th} по сравнению с оптической щелью U_{opt} , вплоть до возможности ее „переэкранировки“ с отрицательным знаком в родительских купратах с идеальной T' -структурой [5]. В результате реальная ситуация в допированных купратах с экранированными параметрами локальных и нелокальных корреляций предполагает формирование „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 $\text{Cu}^{1+,2+,3+}$), отличающихся не только зарядом, но также обычным спином ($s = 0$ для $[\text{CuO}_4]^{7-,5-}$ -центров и $s = 1/2$ для $[\text{CuO}_4]^{6-}$ -центра) и орбитальным состоянием (A_{1g} для $[\text{CuO}_4]^{7-,5-}$ -центров и B_{1g} для $[\text{CuO}_4]^{6-}$ -центра) [6–13].

Следуя спин-магнитной аналогии, предложенной Райсом и Снеддоном [14] для описания трех зарядо-

вых состояний (Bi^{3+} , Bi^{4+} , Bi^{5+}) иона висмута в $\text{BaBi}_{1-x}\text{Pb}_x\text{O}_3$, зарядовый триплет $[\text{CuO}_4]^{7-,6-,5-}$ можно формально связать с тремя состояниями псевдоспина $S = 1$ ($M = -1, 0, +1$, соответственно), ввести спин-псевдоспиновый („спин-зарядовый“) кватрлет локальных состояний $|SNs\mu\rangle$ ($|10\frac{1}{2}\mu\rangle$, $|1-100\rangle$, $|1100\rangle$) и использовать известные методы спиновой алгебры для „неквазичастичного“ описания системы сильнокоррелированных многоэлектронных центров со смешанной валентностью в „узельном“ (CuO_4 -кластер!) представлении. Сверхпроводимость в системе зарядовых триплетов будет связана с квантовым переносом локальных композитных бозонов — пар дырок, локализованных на CuO_4 -кластере и описываемых волновой функцией с симметрией $(d_{x^2-y^2})^2$ [13].

Недавние открытия аномальных свойств купратов и никелатов с T' -структурой [5,15], то есть без апексного кислорода, включая неожиданное обнаружение ВТСП в родительских составах, указывают на важную роль апексного кислорода, но главное, указывают на необходимость отказаться от общепринятого представления о родительском составе как об антиферромагнитном изоляторе Мотта–Хаббарда. Скорее всего, следует ввести более универсальное определение „родительской“ системы плоскостей $\text{CuO}_2/\text{NiO}_2$ с номинальной конфигурацией $3d^9$ для позиций Cu/Ni , или „половинным заполнением“, которая в зависимости от параметров „внеплоскостного“ потенциала и электрон-решеточной релаксации, может находиться в различных состояниях, от антиферромагнитного или немагнитного изолятора, ферми-металла до высокотемпературного сверхпроводника.

В данной работе в рамках предложенного нами ранее гамильтониана модели зарядовых триплетов [6–13] и теории эффективного поля мы рассматриваем фазовые диаграммы $\text{CuO}_2/\text{NiO}_2$ -плоскостей, подчеркивая особую роль эффекта разделения фаз и формирования наноскопической фазово неоднородной структуры. Используя классический метод Монте-Карло и компьютерное моделирование, мы рассмотрели конкретные примеры, иллюстрирующие структуру фазово неоднородного состояния в купратах/никелатах с неизовалентным замещением.

2. Эффективный спин-псевдоспиновый гамильтониан

Спиновая алгебра (псевдо)спиновых систем с $S = 1$ ($M_S = 0, \pm 1$) включает восемь независимых операторов (три дипольных и пять квадрупольных):

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

Вместо операторов повышения/понижения S_{\pm} и T_{\pm} меняющих проекцию псевдоспина на ± 1 , ниже мы будем

использовать комбинированные операторы

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

а точнее говоря, их обобщение — спин-псевдоспиновые операторы фермиевского типа \hat{P}_{\pm}^{ν} и \hat{N}_{\pm}^{ν} , которые с учетом $s = 1/2$ спинового состояния $[\text{CuO}_4]^{6-}$ -центра ($|10\rangle$) меняют не только локальное зарядовое (псевдоспиновое), но и спиновое состояния, действуя следующим образом на спин-псевдоспиновый кватрлет

$$\hat{P}_{+}^{\nu} |10; \frac{1}{2} - \nu\rangle = |11; 00\rangle; \hat{P}_{-}^{\nu} |11; 00\rangle = |10; \frac{1}{2} - \nu\rangle;$$

$$\hat{N}_{+}^{\nu} |1 - 1; 00\rangle = |10; \frac{1}{2} \nu\rangle; \hat{N}_{-}^{\nu} |10; \frac{1}{2} \nu\rangle = |1 - 1; 00\rangle.$$

Операторы \hat{P}_{\pm}^{ν} и \hat{N}_{\pm}^{ν} , подчиняющиеся антикоммутиационным перестановочным соотношениям, описывают переходы $[\text{CuO}_4]^{6-} \rightarrow [\text{CuO}_4]^{5-}$ и $[\text{CuO}_4]^{6-} \rightarrow [\text{CuO}_4]^{7-}$ соответственно и фактически являются операторами рождения/уничтожения электрона/дырки в многочастичном атомном состоянии „родительского“ $[\text{CuO}_4]^{6-}$ -центра.

Чисто псевдоспиновые операторы повышения/понижения S_{\pm}^2 меняют проекцию псевдоспина на ± 2 и описывают переходы $[\text{CuO}_4]^{7-} \leftrightarrow [\text{CuO}_4]^{5-}$, то есть являются операторами рождения/уничтожения дырочной 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-сверхпроводящего порядка.

Полный набор локальных операторов, действующих в пространстве спин-псевдоспинового кватрлета CuO_4 -центра должен включать еще и собственно спиновый оператор „родительского“ $[\text{CuO}_4]^{6-}$ -центра.

Эффективный гамильтониан системы зарядовых триплетов включает учет локальных и нелокальных корреляций, трех типов коррелированного одночастичного переноса, двухчастичного переноса, гейзенберговского спинового обмена и, вообще говоря, электронно-колебательного взаимодействия. Как и для обычных спин-магнитных систем, мы можем „отинтегрировать“ высокоэнергетические степени свободы и после проектирования на выбранный локальный кватрлет $|SMs\mu\rangle$ с учетом спиновой алгебры получить эффективный спин-псевдоспиновый гамильтониан $\text{CuO}_2/\text{NiO}_2$ -плоскости купрата/никелата в виде [6–13]

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

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

$$\hat{H}_{\text{kin}}^{(1)} = - \sum_{i < j} \sum_{\nu} \left[t_{ij}^{\nu} \hat{P}_{i+}^{\nu} \hat{P}_{j-}^{\nu} + t_{ij}^{\nu} \hat{N}_{i+}^{\nu} \hat{N}_{j-}^{\nu} + \frac{1}{2} t_{ij}^{\nu\nu} (\hat{P}_{i+}^{\nu} \hat{N}_{j-}^{\nu} + \hat{P}_{i-}^{\nu} \hat{N}_{j+}^{\nu}) + h.c. \right], \quad (3)$$

$$\hat{H}_{\text{kin}}^{(2)} = - \sum_{i < j} t_{ij}^b (\hat{S}_{i+}^2 \hat{S}_{j-}^2 + \hat{S}_{i-}^2 \hat{S}_{j+}^2), \quad (4)$$

$$\hat{H}_{\text{ex}} = \frac{1}{4} \sum_{i < j} J_{ij} \boldsymbol{\sigma}_i \boldsymbol{\sigma}_j, \quad (5)$$

где $\boldsymbol{\sigma} = 2\hat{P}_0\mathbf{s}$, $\hat{P}_0 = 1 - \hat{S}_z^2$ — оператор локальной спиновой плотности.

Спин-псевдоспиновый гамильтониан (1)–(5) содержит только слагаемые, не меняющие суммарный заряд в системе, то есть сохраняющие z -компоненту суммарного псевдоспина, что в обычной спин-магнитной системе означало бы сохранение z -компоненты намагниченности. Естественно, что энергетические параметры в таком гамильтониане являются эффективными величинами, которые нужно подбирать из сравнения с экспериментом, или на основе оценок в рамках той или иной микроскопической модели.

Первое слагаемое в (2), описывает локальные корреляционные эффекты ($2\Delta = U$), во втором слагаемом μ — химический потенциал, последний член в (2) описывает нелокальные межузельные корреляции. Гамильтониан (3) описывает три типа „одночастичного“ коррелированного переноса, слагаемое (4) — „двухчастичный“ транспорт, или перенос композитных бозонов, слагаемое (5) — гейзенберговский обмен для родительских $[\text{CuO}_4]^{6-}$ -центров.

В гамильтониане (1) мы фактически ограничились приближением „замороженной решетки“, тогда как, строго говоря, этот гамильтониан должен включать не только электронно-колебательное взаимодействие, но и примесный потенциал в купратах/никелатах с неизовалентным замещением, в целом играющий важную роль в формировании неоднородного электронного состояния.

Вводя „декартову“ форму псевдоспиновых операторов [16]

$$\hat{S}_{\pm}^2 = \frac{1}{2} ((\hat{S}_x^2 - \hat{S}_y^2) \pm i\{\hat{S}_x, \hat{S}_y\}) = \hat{B}_1 \pm i\hat{B}_2; \quad (6)$$

$$\hat{P}_{\pm}^v = \frac{1}{2} (\hat{P}_1^v \pm i\hat{P}_2^v); \quad \hat{N}_{\pm}^v = \frac{1}{2} (\hat{N}_1^v \pm i\hat{N}_2^v)$$

с эрмитовыми операторами $\hat{B}_{1,2}$, $\hat{P}_{1,2}^v$, $\hat{N}_{1,2}^v$ перепишем спин-псевдоспиновый гамильтониан \hat{H} в эквивалентной „векторной“ форме как

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = & \Delta \sum_i \hat{S}_{zi}^2 + V \sum_{\langle i,j \rangle} \hat{S}_{zi} \hat{S}_{zj} + J_s^2 \sum_{\langle i,j \rangle} \hat{\boldsymbol{\sigma}}_i \hat{\boldsymbol{\sigma}}_j \\ & - hs \sum_i \hat{\boldsymbol{\sigma}}_i - \mu \sum_i \hat{S}_{zi} - \frac{t_b}{2} \sum_{\langle ij \rangle} \hat{\mathbf{B}}_i \hat{\mathbf{B}}_j - \frac{t_p}{2} \sum_{\langle ij \rangle} \hat{\mathbf{P}}_i^v \hat{\mathbf{P}}_j^v \\ & - \frac{t_n}{2} \sum_{\langle ij \rangle} \hat{\mathbf{N}}_i^v \hat{\mathbf{N}}_j^v - \frac{t_{pn}}{4} \sum_{\langle ij \rangle} (\hat{\mathbf{P}}_i^v \hat{\mathbf{N}}_j^v + \hat{\mathbf{N}}_i^v \hat{\mathbf{P}}_j^v), \quad (7) \end{aligned}$$

где мы ограничились учетом взаимодействия ближайших соседей, $\hat{\boldsymbol{\sigma}} = (\hat{\sigma}_x, \hat{\sigma}_y, \hat{\sigma}_z)$, $\hat{\mathbf{B}} = (\hat{B}_1, \hat{B}_2)$, $\hat{\mathbf{P}}^v = (\hat{P}_1^v, \hat{P}_2^v)$, $\hat{\mathbf{N}}^v = (\hat{N}_1^v, \hat{N}_2^v)$.

Без учета нелокальных корреляций, то есть при $V_{ij} = 0$, спин-псевдоспиновый гамильтониан нашей модели (1)–(5) формально эквивалентен сумме гамильтонианов (7.8) и (7.15) из книги Н. Плакиды [17], записанных в терминах X -операторов Хаббарда, но полученных в рамках довольно спорной микроскопической модели ($U_d \rightarrow \infty, \dots$). Гамильтониан локального электронно-колебательного (pseudospin-lattice) взаимодействия с основными модами смещений кластера $\text{CuO}_4/\text{NiO}_4$ симметрии A_{1g} , B_{1g} , B_{2g} представлен в работе [13].

3. Фазовые состояния и фазовые диаграммы модели зарядовых триплетов

Достаточно сложная структура локального Гильбертова пространства (квартет!) с большим числом локальных параметров порядка и эффективного спин-псевдоспинового гамильтониана (1)–(5) или (7) указывают на большое число возможных фазовых состояний модели „зарядовых триплетов“. Тот или иной дальний порядок в системе, устанавливаемый при понижении температуры, является результатом конкуренции и эволюции ближнего порядка, формируемого основными межцентровыми взаимодействиями. Так, в приближении ближайших соседей обменное взаимодействие отвечает прежде всего за формирование спин-антиферромагнитной диэлектрической фазы (AFMI) с локальным параметром ($\langle \sigma \rangle$), нелокальные корреляции (V) — за зарядовое упорядочение шахматного типа (CO, или CDW с $\mathbf{q} = (\pi, \pi)$) с локальным „псевдо-антиферромагнитным“ параметром $L_z = \langle S_{zA} \rangle - \langle S_{zB} \rangle$, двухчастичный перенос — за фазу бозонной сверхпроводимости (dBS) с d -симметричным параметром порядка ($\langle S_{\pm}^2 \rangle$), одночастичный перенос — за две когерентные металлические фазы Ферми-типа, дырочную (P) и электронную (N), характеризующиеся локальными параметрами ($\langle P_{\pm}^v \rangle$ и $\langle N_{\pm}^v \rangle$) соответственно [13]. Отметим, что локальные средние фермионных операторов типа $\langle P_{\pm}^v \rangle$ и $\langle N_{\pm}^v \rangle$ были впервые использованы в приближении среднего поля Кэрном и Праттом (Caron and Pratt [18]) для описания модели Хаббарда в реальном координатном, а не импульсном, как обычно, представлении. Металлические P - и N -состояния взаимодействуют и смешиваются благодаря PN (NP) вкладам в одночастичный транспорт (3), что приводит к необычным свойствам металлических фаз купратов/никелатов со специфическим сосуществованием электронных и дырочных носителей в купратах как с дырочным, так и с электронным допированием [19,20]. Здесь мы упомянули самые простые „монофазы“ с единственным отличным от нуля локальным параметром порядка. Но нужно помнить, что эти фазы „нелевского“ типа являются всего лишь некоторым классическим пределом реальных квантовых фаз основного состояния, проявление которых мы видим, в частности, в эффекте „квантового“ сокращения величины локального

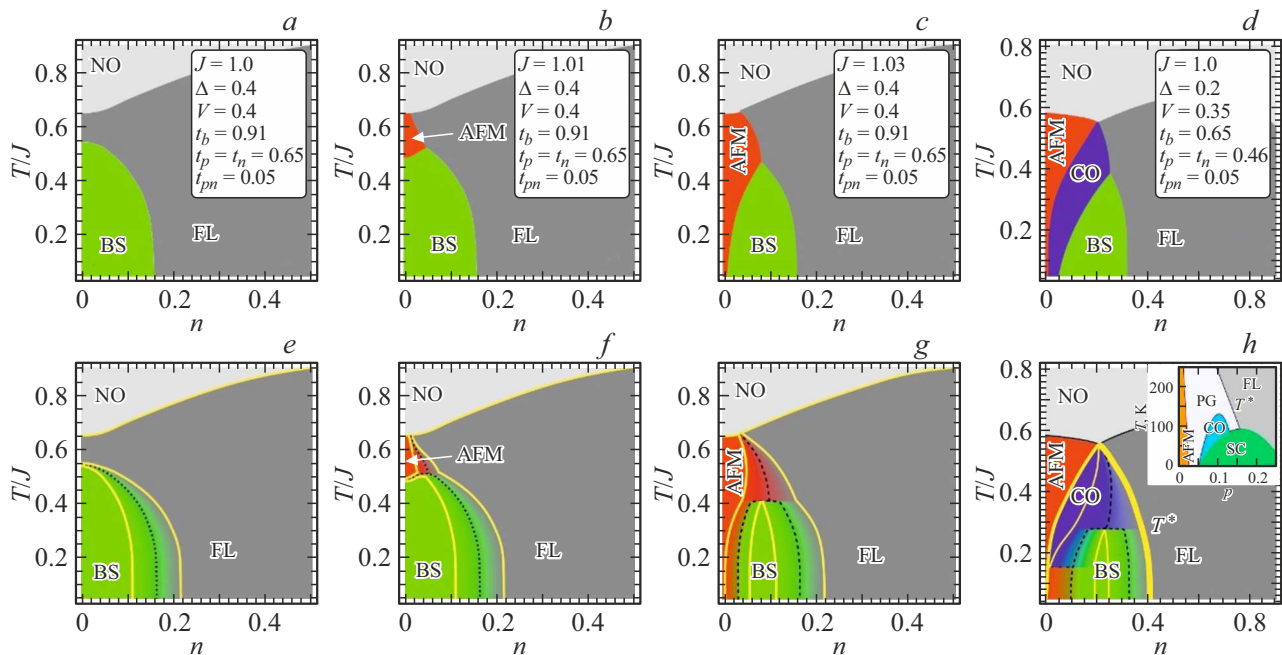


Рис. 1. Модельная 2D T - n -фазовая диаграмма купрата/никелата с дырочным допированием в предположении реализации „монофаз“ NO, AFM, BS, FL, CO, рассчитанная в приближении эффективного поля ($n = p$) при постоянных значениях параметров гамильтониана (см. текст). Верхняя панель — фазовые диаграммы без учета возможного сосуществования „соседних“ фаз; нижняя панель — фазовые диаграммы с учетом фазового расслоения (phase separation). Черные пунктирные и сплошные кривые — линии фазовых переходов первого и второго рода соответственно, штриховые линии на диаграммах нижней панели указывают на границу областей с одинаковой объемной долей сосуществующих фаз, желтые кривые указывают на линии фазовых переходов „третьего“ рода, то есть границы областей со 100% объемной долей. Вставка на диаграмме h — типичная фазовая диаграмма купрата с дырочным допированием.

параметра порядка, хорошо известного для квантовых магнетиков. Однако наряду с полуклассическими фазами „неелевского“ типа в $\text{CuO}_2/\text{NiO}_2$ плоскостях купратов/никелатов возможно формирование чисто квантовой немагнитной диэлектрической фазы как системы квантовых электронно-дырочных (EH) димеров типа RVB-фазы Андерсона, устойчивость которой будет поддерживаться за счет эффектов электрон-решеточной релаксации [11].

Спин-псевдоспиновая структура эффективного гамильтониана позволяет использовать для анализа фазовых состояний и фазовых диаграмм модели зарядовых триплетов методы, хорошо известные для типичных спин-магнитных систем, прежде всего метод эффективного поля, который позволяет точно учесть локальные корреляции, а все межзельные взаимодействия в рамках приближения молекулярного поля (MFA), типичного для спин-магнитных систем [12,13,21]. Простая теория эффективного или среднего поля в обычном координатном представлении, как всегда, является хорошей отправной точкой для физически ясного полуклассического описания сильно коррелированных электронных систем, прежде всего, спиновых или псевдоспиновых систем.

Анализ полуклассических фазовых состояний полной модели зарядовых триплетов в рамках приближения эффективного поля проведен недавно в работах [12,13]

с последующим построением Максвелла, что позволяет численно найти границы областей разделения фаз, в частности линии фазовых переходов „третьего рода“ и построить фазовые диаграммы $\text{CuO}_2/\text{NiO}_2$ -плоскости („2D-диаграммы“) при различных энергетических параметрах модели пока без учета их зависимости от степени допирования. На рис. 1 (верхняя панель) приведены несколько вариантов „монофазовых“ диаграмм для плоскостей $\text{CuO}_2/\text{NiO}_2$, полученных в рамках двухподрешеточной модели с взаимодействием ближайших соседей. Различному цветом выделены фазы, соответствующие минимуму свободной энергии.

Фазовая диаграмма, представленная на рис. 1, a , рассчитана для достаточно произвольно выбранных параметров модели (см. вставку), для соотношения которых характерно полное подавление фаз AFM и CO в пользу фаз BS и FL, формирующих основное состояние плоскостей $\text{CuO}_2/\text{NiO}_2$ при $0 \leq n \leq 0.16$ и $n > 0.16$ соответственно. Такие фазовые диаграммы без признаков дальнего порядка AFM и CO оказываются типичными для купратов с идеальной или почти идеальной T' -структурой [5], а также, возможно, и никелатов, в структуре которого также отсутствует апексный кислород [15]. Однако при выбранных параметрах энергии фаз AFM и BS оказываются близкими, так что рост обменного интеграла всего лишь на 1% приводит к

появлению AFMI фазы вначале на небольшом участке фазовой диаграммы (рис. 1, *b*), а при росте на 3% AFMI фаза формирует основное состояние системы в области малых концентраций допирования (рис. 1, *c*). При двукратном уменьшении параметра локальных корреляций система обнаруживает последовательную AFMI-CO-BS-FL трансформацию основного состояния с фазовой диаграммой типичной для многих дырочно-допированных купратов (рис. 1, *d*).

Однако упорядоченные однородные фазы оказываются неустойчивыми относительно разделения фаз (PS). В результате численной реализации построения Максвелла [21–23] при тех же параметрах модельного гамильтониана, что и выше, мы обнаружили, что фазовое расслоение действительно наблюдается в области сосуществования фаз AFMI-FL, AFMI-BS, CO-BS, CO-FL и BS-FL, разделенных линиями фазового перехода первого рода, но отсутствует в области сосуществования фаз AFMI-CO. Сосуществование фаз AFMI и CO означает возможность образования однородной смешанной фазы, такой как волна спин-зарядовой (спин-псевдоспиновой) плотности, хотя, скорее всего, будут наблюдаться и эффекты, характерные для области сосуществования соответствующих „монофаз“. Фазовая диаграмма для нашего модельного купрата, построенная с учетом фазового расслоения и представленная на нижней панели рис. 1, существенно отличается от „наивной“ фазовой диаграммы (верхняя панель рис. 1), полученной без учета фазового расслоения. Желтым цветом на нижней панели выделены линии фазовых переходов „третьего“ рода, то есть границы областей со 100% объемной долей, штриховые линии указывают на границы областей с одинаковой объемной долей сосуществующих „монофаз“. Конкретная форма доменов в PS-состоянии определяется, в частности, дальнедействующим кулоновским взаимодействием и поверхностной энергией, то есть энергией межфазных границ.

Вывод о „глобальном“ характере электронного разделения фаз в CuO_2 плоскостях имеет принципиальное значение как в целом для понимания физики нормального и сверхпроводящего состояния купратов, так и в частности для объяснения самого механизма ВТСП. Так, вслед за авторами работы [24], мы можем утверждать, что сверхпроводимость купратов не связана напрямую с тем или иным спариванием допированных дырок или электронов. Допированные носители всего лишь формируют нормальную металлическую FL-фазу. Сверхпроводящее состояние купратов с d -симметрией параметра порядка формируется „дырочными“ локальными композитными бозонами, имеющими $d_{x^2-y^2}^2$ -симметрию. Формально все „монофазы“ — AFMI, CO, BS, и FL являются возможными фазовыми состояниями родительских купратов, причем если для купратов с T -структурой основной является AFMI-фаза, то для купратов с идеальной T' -структурой основной является сверхпроводящая BS-фаза [5,25].

Сверхпроводящий переход в PS-состоянии будет иметь двухступенчатый характер с образованием при $T > T_c$ изолированных BS-доменов без фазовой когерентности и последующим перколяционным переходом с фазовой синхронизацией BS-доменов за счет джозефсоновского взаимодействия при более низкой температуре T_c , когда джозефсоновская связь между BS-доменами будет порядка тепловой энергии.

О тенденции к фазовому расслоению как универсальной особенности допированных купратов свидетельствует большое число экспериментальных фактов (см., например, статьи [24,26–28] и ссылки в них). Так, сосуществование областей нормальной фазы со сверхпроводящим конденсатом согласуется с измерениями избыточной теплопроводности и теплоемкости [20]. К сожалению, несмотря на эти свидетельства, большинство теоретических подходов к описанию нормального и сверхпроводящего состояния купратов основано на предположении однородных фаз.

Все „монофазы“ AFMI, CO, и BS, характерные наличием специфических энергетических щелей, отделены от 100% когерентной металлической ферми-жидкостной FL-фазы линией фазового перехода „третьего рода“ $T^*(p)$, которая является основным кандидатом для температуры „псевдощели“, определяющей границу „псевдощелевой“ фазы. Реальная неоднородная электронная структура псевдощелевой фазы определяется сложной конкуренцией „монофаз“ неслеевского типа с отличными от нуля локальными параметрами порядка и квантовых фаз типа системы электронно-дырочных димеров [11].

PS-модель предсказывает появление нескольких характерных температур перколяционных переходов внутри псевдощелевой фазы, которые будут проявляться в особенностях температурного поведения различных термодинамических величин [29].

4. Компьютерное моделирование фазовой неоднородности в $\text{CuO}_2/\text{NiO}_2$ плоскостях купратов/никелатов

Теория эффективного поля и построение Максвелла дают всего лишь полуколичественную информацию относительно положения областей разделения фаз и объемных долей фаз в зависимости от температуры и степени допирования, но не дают никакой информации относительно реальной структуры фазово-неоднородного состояния, которая, скорее всего, будет определяться такими факторами, как дефектность, размеры и форма образца. Ниже для иллюстрации мы рассмотрим несколько частных вариантов полной модели зарядовых триплетов. Анализ частных вариантов таких частных вариантов как атомный предел, предел больших отрицательных U , „бесспиновый“ предел, в рамках приближения молекулярного поля и построения Максвелла, классического

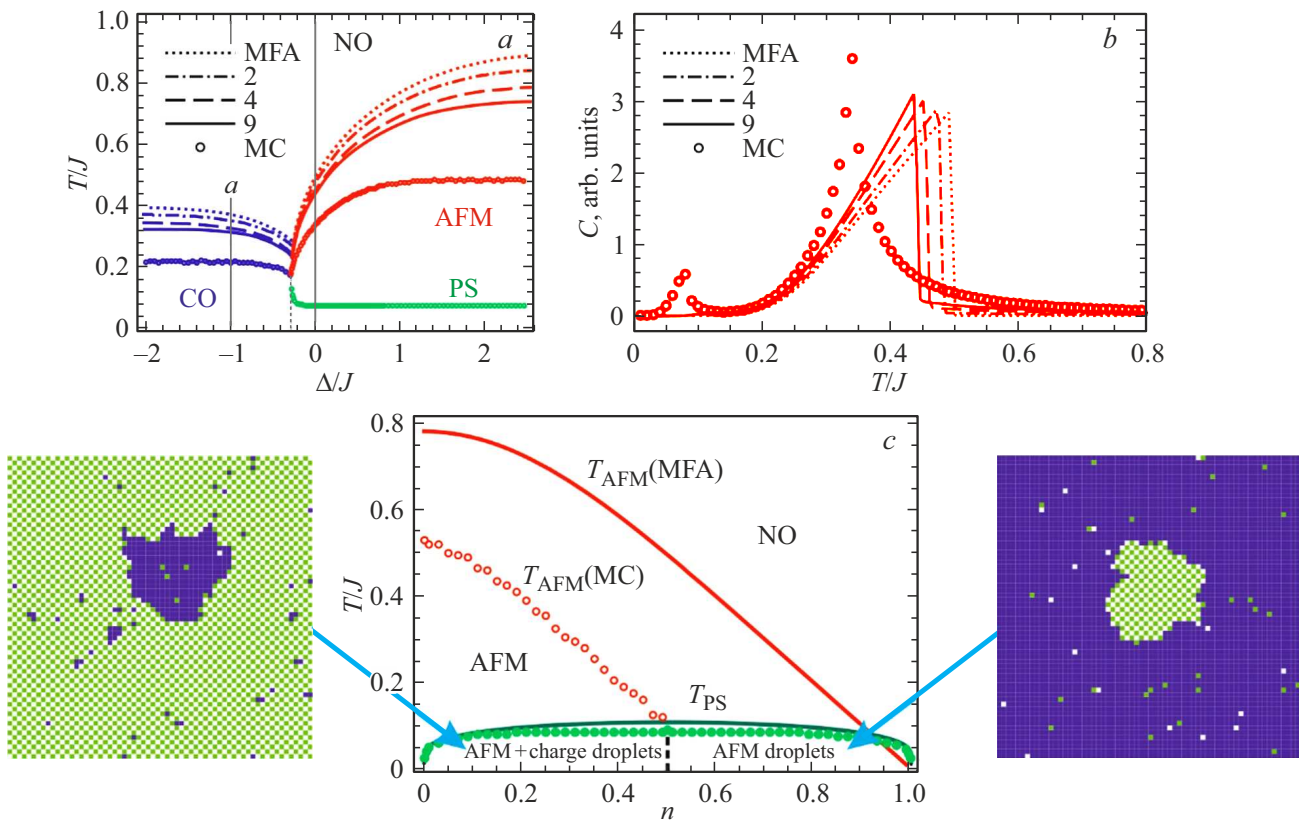


Рис. 2. Верхняя панель (a): фазовая T – D -диаграмма для атомного предела при $n = 0.1, J = 0.25, V = 0.1$, полученная с помощью моделей MFA, кластерных моделей Бете и расчетов классическим методом Монте-Карло. Верхняя панель (b): температурная зависимость удельной теплоемкости, полученная с помощью моделей MFA, кластерных моделей Бете и расчетов классическим методом Монте-Карло. Нижняя панель: T – n фазовая диаграмма в пределе сильного обмена. Открытые кружки обозначают результаты Монте-Карло для максимумов восприимчивости при АФМ-упорядочении, а сплошные кружки — максимумы теплоемкости при PS-переходе. Сплошными линиями показаны значения критических температур T_{AFM} и T_{PS} , рассчитанные в приближении среднего поля.

и квантового Монте-Карло позволяет продемонстрировать формирование и особенности разделения фаз, структуру доменных границ, как правило являющихся центрами формирования новых фазово-неоднородных состояний.

4.1. Атомный предел

Атомный предел, в котором мы пренебрегаем как одно-, так и двухчастичным транспортом, достаточно подробно рассматривался нами в серии работ [30–35] в рамках упрощенной двухподрешеточной модели и изинговского обменного взаимодействия с использованием приближения молекулярного поля, модели кластеров Бете и классического метода Монте-Карло. Для иллюстрации на рис. 2 в пределе сильного обмена представлены расчетные фазовые T – Δ (рис. 2, a) и T – n (рис. 2, нижняя панель) диаграммы, а также температурная зависимость удельной теплоемкости (рис. 2, b). Как приближение молекулярного поля, так и метод Монте-Карло, указывают на низкотемпературный фазовый переход „третьего рода“ в PS-состояние с раз-

делением фаз AFMI-CO. На нижней панели рис. 2 представлены примеры структуры PS-состояния в области малых („CO-капли“ в AFMI-матрице) и больших („AFMI-капли“ в CO-матрице) концентраций допирования, полученные в результате расчетов методом Монте-Карло.

4.2. Предел больших отрицательных $U = 2\Delta$

В пределе больших отрицательных $U = 2\Delta \rightarrow \infty$ локальное Гильбертово пространство сводится к псевдоспиновому дублету $M_S = \pm 1$, а система зарядовых триплетов сводится к системе электронных и дырочных центров, эквивалентной известной системе локальных (hard-core) бозонов [36], которая в зависимости от параметров модели (t_b и V) может находиться в упорядоченных состояниях CO и BS. Очевидно, что исследование конкуренции сверхпроводимости и зарядового упорядочения представляет особый интерес для ВТСП купратов. Мы использовали высокопроизводительные параллельные вычисления на графических картах NVIDIA методом нелинейных сопряженных гради-

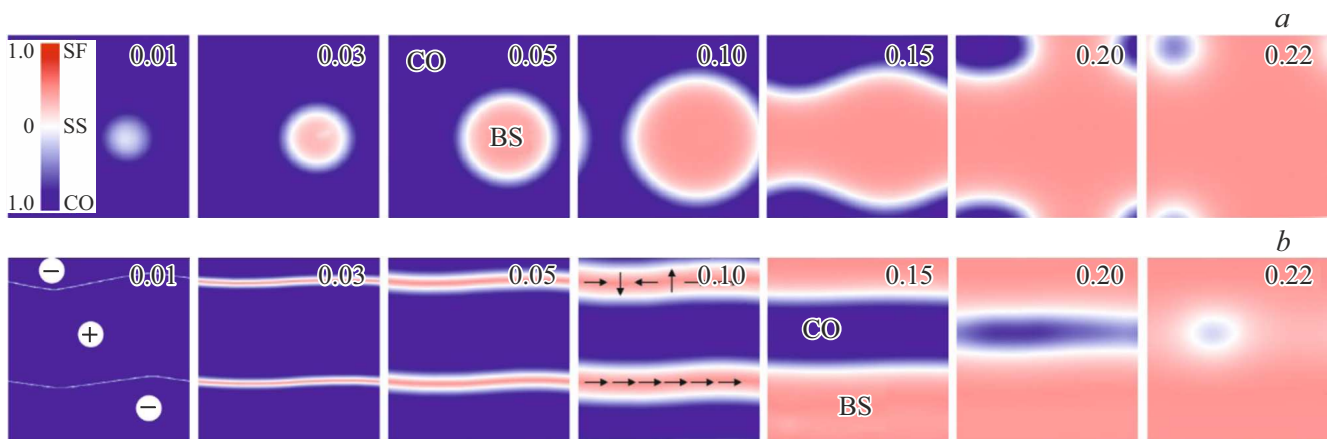


Рис. 3. Два сценария эволюции конфигурации основного состояния системы hc -бозонов с ростом допирования в области разделения фаз. В правых верхних углах отдельных панелей указано отклонение от половинного заполнения n . *a*) Зарождение и рост топологических дефектов (капель), которые могут вместить все допированные бозоны. *b*) Уширение доменных границ страйп-подобной фазы CO и возникновение в них нитевидной BS фазы за счет локализации допированных бозонов внутри доменных границ. Знаки „плюс“ и „минус“ указывают на разные CO -домены. При хорошо выраженном разделении фаз возникает системы почти параллельных доменов фаз CO и SF , разделенных доменными границами „суперсолид“ фазы. Ориентация фазового угла φ внутри доменных стенок схематически показана для $n = 0.1$.

ентов и методом Монте-Карло, чтобы непосредственно наблюдать формирование конфигурации основного состояния двумерной системы локальных бозонов с понижением температуры и ее эволюции с отклонением от половинного заполнения [37,38]. Систематические исследования на больших квадратных решетках показали, что в отсутствие допирования ($n = 0$) понижение температуры приводит как к формированию устойчивой однородной CO -фазы, так и относительно устойчивой доменной структуры CO -фазы со страйп-подобными доменными границами, ориентированными преимущественно вдоль главных осей решетки. Антифазные доменные границы в CO -фазе фактически представляют собой области „филаментарной“ сверхпроводимости [37,38], причем наряду с простым однородным („ферромагнитным“) распределением фазы параметра порядка BS -фазы в центре границы они могут иметь необычную многодоменную топологическую структуру с высокой плотностью 2π -границ, разделяющих одномерные фазовые домены. Эволюция как однородных, так и страйп-подобных конфигураций основного состояния системы локальных бозонов при допировании показана на рис. 3, *a, b*. Для исходного однородного состояния небольшое отклонение от половинного заполнения при $n \leq 0.01$ практически не приводит к видимым эффектам, слегка нарушая остаточную неоднородность. Однако при $n \approx 0.01$ наблюдается внезапное зарождение довольно крупных топологических дефектов (капель), имеющих главным образом цилиндрическую форму, и состоящих из BS -ядра и кольцеобразной границы со структурой „суперсолид“ (supersolid [36]) фазы. Эти капли могли вместить все допированные бозоны, сохраняя тем самым однородную окружающую CO -фазу.

С увеличением допирования мы приходим к хорошо выраженному разделению фаз с растущей объемной долей больших дефектов, изменением их формы и их слиянием вплоть до полного фазового перехода CO - BS вблизи критического значения $n_{cr} \approx 0.22$. Эволюция страйп-подобной CO -фазы с нитевидной сверхтекучестью при отклонении от половинного заполнения идет по другому сценарию, поскольку допированные бозоны локализуются в центре узких доменных стенок, что приводит к их равномерному уширению вплоть до образования доменов BS -фазы. Интересно, что структура конечной BS -фазы в этом случае зависит от исходной топологической структуры фазового параметра BS -фазы (φ) в одномерных доменных границах. На рис. 3, *b* представлен вариант начального состояния с двумя одномерными доменными стенками с равномерным распределением фазового параметра BS -фазы для нижней стенки и с доменной 2π -границей, разделяющей одномерные фазовые домены для верхней стенки. Ориентация фазового угла φ внутри доменных стенок схематично показана на рис. 3, *b* для $n = 0.1$. С отклонением от половинного заполнения в хорошо выраженном режиме разделения фаз мы приходим к системе почти параллельных доменов CO - и SF -фаз, разделенных доменными стенками со структурой „суперсолид“ фазы. Однако регулярная доменная структура становится все более и более неустойчивой вплоть до предельных концентраций допирования с образованием BS -фазы с топологическими дефектами. Отметим, что в обоих рассмотренных случаях фазовое разделение формируется скорее по сценарию, типичному для фазовых переходов первого рода в системах с зародышами „новой“ фазы.

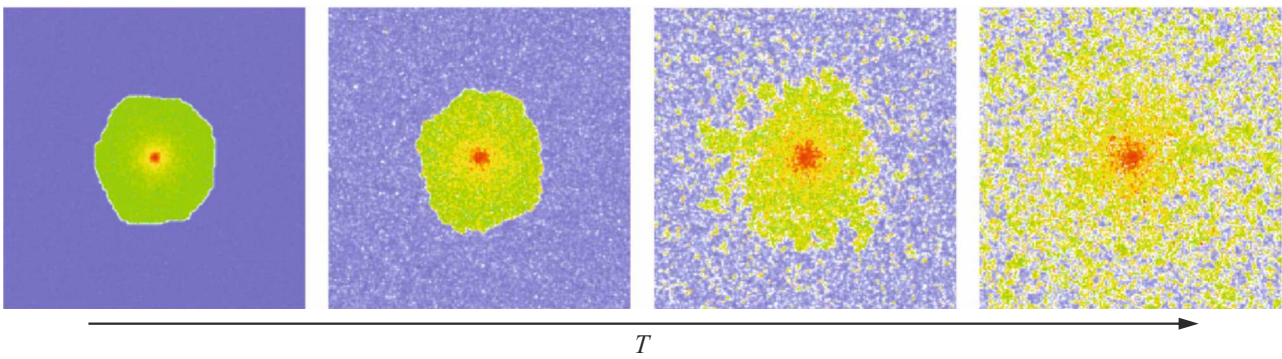


Рис. 4. Иллюстрация формирования цилиндрического домена сверхпроводящей BS-фазы на „внеплоскостном“ примесном потенциале в родительском купрате/никелате с основным AFMI состоянием.

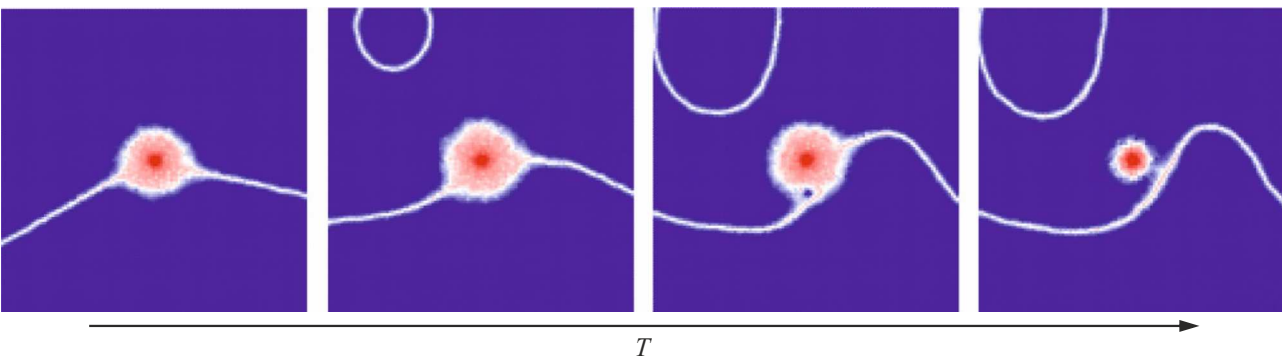


Рис. 5. Иллюстрация пиннингования доменной границы CO-фазы на „внеплоскостном“ примесном потенциале в родительском купрате/никелате с основным CO-состоянием.

4.3. Особенности формирования фазово неоднородных состояний в купратах/никелатах с неизовалентным замещением

Очевидно, что как фазовые 2D-, так и особенно, 3D-диаграммы реальных объемных (bulk) купратов/никелатов с „неизовалентным“ замещением ($\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$, $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$, ...) будут существенно модифицироваться с учетом примесного „внеплоскостного“ кулоновского потенциала, как некоторого „внешнего“ инициатора электронной неоднородности.

Предварительные модельные расчеты, проведенные нами классическим методом Монте-Карло на больших квадратных решетках, показывают возможность формирования областей локальной сверхпроводимости вблизи таких примесей даже в исходной антиферромагнитной диэлектрической матрице. Рис. 4 иллюстрирует формирование/разрушение цилиндрического домена BS-фазы при понижении/повышении температуры в „родительской“ антиферромагнитной CuO_2 — плоскости модельного купрата типа $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ с учетом „внеплоскостного“ кулоновского потенциала, создаваемого отдельным ионом Sr^{2+} . Для упрощения мы пренебрегли одночастичным транспортом, полагая $t_p = t_n = t_{pn} = 0$. Выбор остальных параметров модели: $J = 1$, $V = 0.1$,

$\Delta = 0.02$, $t_b = 0.55$ соответствовал основному AFMI состоянию CuO_2 — плоскости в отсутствии примесного потенциала.

Неизовалентные примеси могут служить центрами пиннингования различных топологических дефектов типа скирмионов или цилиндрических доменов (bubbles) [8], а также доменных границ. Рис. 5 иллюстрирует процесс эволюции разветвленной доменной структуры CO-фазы системы зарядовых триплетов с параметрами $J = 1$, $V = 0.3$, $\Delta = 0.02$, $t_b = 0.55$, $t_p = t_n = t_{pn} = 0$ при наличии „внеплоскостного“ кулоновского потенциала. Процесс постепенного „вымораживания“ доменных границ при понижении температуры останавливается при пиннинговании ближайшей доменной границы на примесном потенциале. Обратим внимание, что доменные границы CO-фазы представляют области филаментарной BS-фазы (сверхпроводимости), а область в центре примесного потенциала представляет собой цилиндрический домен BS-фазы.

5. Заключение

Мы развиваем сценарий формирования электронной структуры ВТСП купратов/никелатов, в основе которого лежит описание зарядовой степени свободы $\text{CuO}_2/\text{NiO}_2$ -

плоскостей в рамках „неквазичастичной“ модели зарядовых триплетов — кластеров типа $[\text{CuO}_4]^{7-,6-,5-}$ (номинально $\text{Cu}^{1+,2+,3+}$ -центров) в купратах с использованием $S = 1$ псевдоспинового формализма. Эффективный спин-псевдоспиновый гамильтониан, учитывающий основные локальные и нелокальные корреляции, одно- и двухчастичный транспорт, а также спиновый обмен, позволяет использовать все методы анализа, хорошо известные для спин-магнитных систем, в частности теорию эффективного поля с точным учетом локальных корреляций и приближением молекулярного поля для учета межузельных взаимодействий.

Основным состоянием родительских систем может быть не только антиферромагнитный изолятор (AFMI), но и бозонный сверхпроводник (BS), немагнитный зарядово-упорядоченный изолятор (CO), необычный Ферми-металл, а также и квантовый изолятор типа системы электронно-дырочных димеров. Типичное состояние допированного купрата/никелата, в частности „гайневная“ псевдощелевая фаза, является результатом фазового расслоения. Сверхпроводимость купратов/никелатов не является следствием спаривания допированных дырок или электронов, а является результатом конденсации дырочных композитных бозонов, тогда как основные особенности нормального состояния могут быть связаны как с электронно-дырочной природой необычной ферми-жидкостной фазы, так и с особенностями фазового разделения. Глобальный характер электронного разделения фаз в $\text{CuO}_2/\text{NiO}_2$ -плоскостях позволяет понять и объяснить многие принципиальные особенности физики нормального и сверхпроводящего состояния купратов/никелатов, включая механизм формирования ВТСП и псевдощелевой фазы.

На ряде частных примеров реализации модели зарядовых триплетов в рамках классического метода Монте-Карло мы рассмотрели особенности фазово-неоднородных состояний и их эволюцию при изменении температуры и степени допирования, включая особую роль примесного потенциала в купратах/никелатах с неизовалентным замещением.

Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке проекта FEUZ-2020-0054 Министерства образования и науки Российской Федерации.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] X. Vozovic, J. He, A. Wu, T. Bollinger. *Nature* **536**, 309 (2016).
- [2] J.E. Hirsch. *Physica Scripta*, **80**, 3, 035702 (2009).

- [3] B.P.P. Mallett, T. Wolf, E. Gilioli, F. Licci, G.V.M. Williams, A.B. Kaiser, N. Suresh, J.L. Tallon, N.W. Ashcroft. *Phys. Rev. Lett.* **111**, 237001 (2013).
- [4] S. Larsson. *Physica C* **460-462**, 1063 (2007).
- [5] M. Naito, Y. Krockenberger, A. Ikeda, H. Yamamoto. *Physica C* **523**, 28 (2016).
- [6] A.S. Moskvin. *Phys. Rev. B* **84**, 075116 (2011).
- [7] A.S. Moskvin. *J. Phys.: Condens. Matter* **25**, 085601 (2013).
- [8] A.S. Moskvin, Y.D. Panov. *J. Supercond. Nov. Magn.* **32**, 61 (2019).
- [9] А.С. Москвин, Ю.Д. Панов. *ФТТ* **61**, 1603 (2019).
- [10] A.S. Moskvin. *Phys. Met. Metallogr.* **120**, 1252 (2019).
- [11] A.S. Moskvin, Y.D. Panov. *Phys. Solid State* **62**, 1554 (2020).
- [12] A.S. Moskvin, Y.D. Panov. *Condens. Matter*, **6**, 24 (2021).
- [13] A.S. Moskvin, Y.D. Panov. *JMMM* **6**, 24 (2022).
- [14] T.M. Rice, L. Sneddon. *Phys. Rev. Lett.* **47**, 689 (1981).
- [15] D. Li, K. Lee, B.Y. Wang et al. *Nature (London)*, **572**, 624 (2019).
- [16] Yu.D. Panov. *Phys. Metals Metallogr.* **120**, 1276 (2019).
- [17] Nikolay M. Plakida. *High-Temperature Cuprate Superconductors. Experiment, Theory, and Applications*, Springer, Berlin–Heidelberg–N.Y.–Hong Kong–London Milan–Paris–Tokyo 2011.
- [18] L.G. Caron, G.W. Pratt. *Rev. Mod. Phys.* **40**, 802 (1968).
- [19] N. Luo, G.H. Miley. *J. Phys. Condens. Matter* **21**, 025701 (2009).
- [20] D.R. Harshman, J.D. Dow, A.T. Fiory. *Phil. Mag.* **91**, 818 (2011).
- [21] K. Kapcia, S. Robaszkiewicz, R. Micnas. *J. Phys.: Condens. Matter* **24**, 215601 (2012).
- [22] E. Arrigoni, G.C. Strinati. *Phys. Rev. B* **44**, 7455 (1991).
- [23] A.L. Rakhmanov, K.I. Kugel, A.O. Sboychakov. *J. Supercond. Nov. Magn.* **33**, 2405 (2020).
- [24] D. Pelc, P. Popcevic, M. Pozek, M. Greven, N. Bariusic. *Sci. Adv.* **5** eaau4538 (2019).
- [25] T. Adachi, T. Kawamata, Y. Koike. *Condens. Matter*, **2**, 23 (2017).
- [26] V.Z. Kresin, Yu.N. Ovchinnikov, S.A. Wolf. *Phys. Rep.* **431**, 231 (2006).
- [27] E.V.L. de Mello, E.S. Caixeiro. *Phys. Rev. B* **70**, 224517 (2004).
- [28] E.M. Motoyama G. Yu, I.M. Vishik, O.P. Vajk, P.K. Mang, M. Greven. *Nature* **445**, 186 (2007).
- [29] V. Sacksteder. *J. Supercond. Nov. Magn.* **33**, 43 (2020).
- [30] Yu.D. Panov, K.S. Budrin, A.A. Chikov, A.S. Moskvin. *Письма в ЖЭТФ* **106**, 242 (2017).
- [31] Y.D. Panov, A.S. Moskvin, A.A. Chikov, K.S. Budrin. *J. Low Temp. Phys.* **187**, 646 (2017).
- [32] A.A. Chikov, Y.D. Panov, A.S. Moskvin, K.S. Budrin. *Acta Phys. Pol. A* **133**, 432 (2018).
- [33] Y.D. Panov, V.A. Ulitko, K.S. Budrin, A.A. Chikov, A.S. Moskvin. *J. Magn. Magn. Mater.* **477**, 162 (2019).
- [34] Y.D. Panov, K.S. Budrin, V.A. Ulitko, A.A. Chikov, A.S. Moskvin. *J. Supercond. Nov. Magn.* **32**, 1831 (2019).
- [35] Ю.Д. Панов, А.С. Москвин, В.А. Улитко, А.А. Чиков. *ФТТ* **61**, 1676 (2019).
- [36] R. Micnas, J. Ranninger, S. Robaszkiewicz. *Rev. Mod. Phys.* **62**, 113 (1990).
- [37] A.S. Moskvin, Y.D. Panov, F.N. Rybakov, A.B. Borisov. *J. Supercond. Nov. Magn.* **30**, 43 (2017).
- [38] А.С. Москвин, Ю.Д. Панов, Ф.Н. Рыбаков, А.Б. Борисов, *ФТТ* **59**, 2107 (2017).

Редактор Т.Н. Василевская