

# Optimalni model čvrste veze u kupratima

Josip Kordić

Mentor: prof. dr. sc. Denis Sunko

Fizički odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet, Bijenička 32, Zagreb\*

(Dated: 24. siječnja 2021.)

Razmotrena je konstrukcija TBA za  $\text{CuO}_2$  ravnine s naglaskom na kemijsku realističnost i interpretaciju parametara modela. U 4-vrpčani model osim uobičajenih orbitala  $3d_{x^2-y^2}$  i  $O_{a/b}$   $2p_{x/y}$  uključena je i efektivna  $4s$  orbitala kojom se ravnina vezuje na treću dimenziju. U ovom je modelu shvaćena promjena dimenzionalnosti na dijagonali (2D karakter) i rubu (3D karakter) BZ.

## I. UVOD

Kupratni supravodiči su trenutno jedni od najistraživanijih viskotemperaturnih supravodiča. U svrhu objašnjenja mehanizma supravodljivosti i ostatka faznog dijagrama kuprata problemu se pristupa modelima koji mogu obuhvatiti kemijska i fizikalna svojstva materijala. Kuprati koji pokazuju fenomen supravodljivosti posjeduju strukturne sličnosti te se opisuju na temelju istih modela.

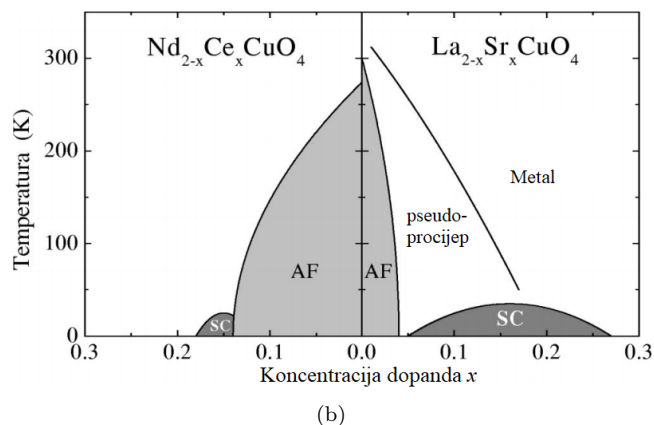
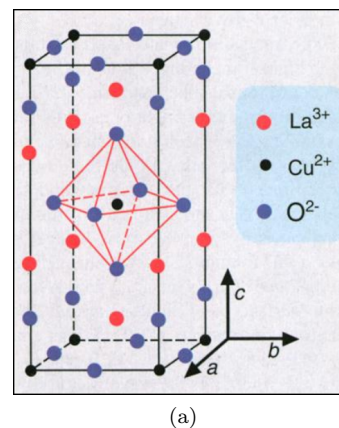
U nekim pristupima kupratu oslanja se na 1-vrpčani i 3-vrpčani TBA model s popravkom  $U$  za prisutne jake korelacije, tzv. Hubbard i Emery model. Parametri ovih modela uspješno su povezani s opširnijim modelima više vrpce<sup>1</sup>, međutim, postavlja se pitanje koje uvide u razumijevanju kuprata ispuštamo ovom simplifikacijom.

## II. STRUKTURA I SVOJSTVA KUPRATNIH SUPRAVODIČA

Kuprati se strukturno sastoje od slojeva bakrovog oksida  $\text{CuO}_2$ , koji imaju ključnu ulogu u vodljivosti materijala. Slojevi  $\text{CuO}_2$  su razdvojeni odvajajućim grupama, ovisno o kupratu. U ravnini jedinična ćelija je približno kvadratna, a u 3D prepoznatljiv je oblik oktaedra, Slika 1 (a).

Atome među slojevima možemo zamjenjivati, npr. La i Sr u supravodiču p-tipa  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  (LSCO). Ovine dopiramo materijal šupljinama i mijenjamo koncentraciju naboja u  $\text{CuO}_2$  ravninama. Visokotemperaturna vodljivost je primijećena za raspon vrijednosti  $x$ , mjeri dopiranja, gdje  $x = 0$  odgovara osnovnom materijalu  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ . Dok je za vođenje odgovorna  $\text{CuO}_2$  ravnina, ključna promjena koncentracije naboja u sloju postiže se izvanravninskim dopiranjem.

Nedopirani materijal pokazuje izolatorska svojstva Mottovog izolatora i za niže temperature je antiferomagnet. Dopiranjem se razbija antiferomagnetski red i kuprat postaje vodič ili supravodič, ovisno o temperaturi i dopiranju. Za većinu kuprata fazni dijagram u ovisnosti o dopiranju i temperaturi karakteriziran je Slikom 1 (b).



Slika 1: Struktura kuprata i fazni dijagram;(a), primjer LSCO za tipičnu strukturu s  $\text{CuO}_2$  ravninom, Cu atomom u oktaedru atoma O ravnine i apikalnih O, i odvajajuća grupa (za LSCO La ili Sr)<sup>2</sup>;(b),tipični fazni dijagram supravodiča n- i p- tipa<sup>3</sup>.

## III. ELEKTRONSKA STRUKTURA

ARPES mjerenja daju nam na uvid izgled Brillouinove zone materijala, primarno 2D elektronsku strukturu  $\text{CuO}_2$  ravnine. Pojedina područje BZ pokazuju različita ponašanja ovisna o dopiranju. Oko nodalne  $(\pi/2, \pi/2)$  točke pojavljuje se tzv. Fermijev luk, dok oko antinodalne  $(\pi, 0)$  točke zone pojavljuje se energetski (pseudo-)procijep<sup>4</sup>.

\* jkordic@dominis.phy.hr

Svi modeli čvrste veze u nedopiranom kupratu na nižim temperaturama daju jednu polupopunjenu vodljivu vrpcu, što nije u skladu s izolatorskim svojstvima. Neuspjeh potiče od jakih Coulomb korelacija koje elektronsku vrpcu cijepa na nižu popunjenu, i nižu praznu. Korekcija za jake korelacije  $U$  uzima se u obzir u DFT+ $U^5$  izračunu koji ukazuje na najaktivnije orbitale u  $\text{CuO}_2$  ravnini i van ravnine.

Izdvajaju se bakrove  $3d_{x^2-y^2}$ ,  $3d_{3z^2-1}$  i  $4s$  orbitale i kisikove  $O_{a/b} 2p_{x/y}$  orbitale u ravnini. U  $z$ -smjeru ravnina se veže na apikalne  $O_c 2p_z$  orbitale koji pokazuju daljnje navezivanje na orbitale između ravnina, npr. La ili Sr. Nedopirani materijal na niskim temperaturama je konfiguracije  $\text{Cu}^{2+} 3d^9$ , i  $\text{O}^{2-} 2p^6$  za atome  $\text{CuO}_2$  ravnine<sup>6</sup>.

#### IV. MODELI ČVRSTE VEZE

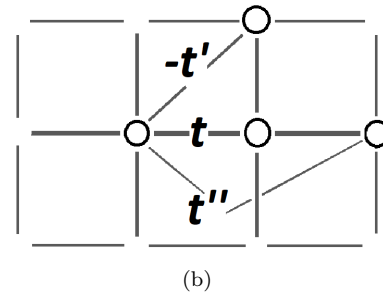
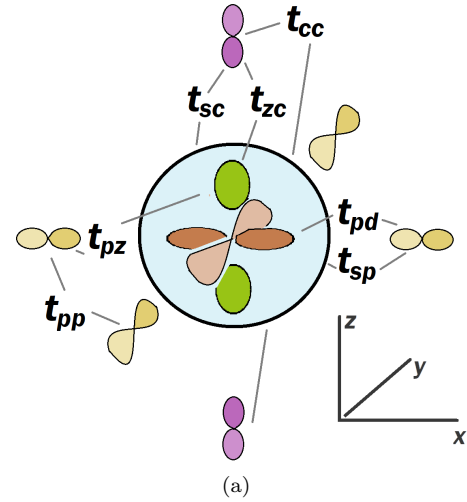
Od ponuđenih orbitala moguće je krenuti konstruirati modele čvrste veze, krenuvši s najpotpunijim 6-vrpčanim modelom.

U ravnini su ekskluzivno aktivne  $3d_{x^2-y^2}$  i  $O_{a/b} 2p_{x/y}$  orbitale, u ravnini i  $z$ -smjeru  $3d_{3z^2-1}$  i  $4s$  te u  $z$ -smjeru  $O_c 2p_z$ . Integrali preskoka su naznačeni na Slici 2 (a). Model uračunava samo prve susjede ( $t_{pp}$  je zanemariv). Ovisnost o  $z$ -smjeru ulazi u model kroz preskoke  $t_{cc}$  apikalnih kisika udaljenih za  $c$  od ravnine na orbitale između ravnina. Ovisnost u  $z$ -smjeru je  $\epsilon(\vec{k}) \sim t_{cc} \cos(ck_z/2)$ . Ovakvo modeliranje je kemijski realistično, međutim, za promatranje  $\text{CuO}_2$  ravnina nosi nepotrebnu 3D ovisnost.

Efektivni učinak  $3d_{3z^2-1}$ ,  $4s$  i  $O_c 2p_z$  orbitala projiciranih na ravninu je simetričan, simetrije  $4s$  orbitale. Stoga je moguće konstruirati efektivnu  $4s$  orbitalu. I dalje kemijski realističan 4-vrpčani model simulira  $z$ -smjer pomoću efektivne  $4s$  orbitale. Sama najviša vrpca je nepopunjena i energija značajno od Fermijeve, ali svojim položajem utječe na karakteristike nižih vrpca.

Daljnijim izuzimanjem ispušta se efektivna  $4s$  orbitala. Odbacivanje ove orbitale onemogućava posredni preskok između orbitala kisika  $2p_{x/y} - 4s - 2p_{x/y}$  i potrebno je povećati parametar preskoka  $t_{pp}$  na kemijski nesrazmjernu veličinu kako bi se model uskladio s eksperimentalnim rezultatima<sup>7</sup>. Preskok povezuje i druge i treće najbliže susjede kisika.

Konačno, u 1-vrpčanom modelu, prelazi se u shematski opis s jednom  $3d_{x^2-y^2}$  orbitalom po jediničnoj ćeliji. Kako bi se model mogao prilagoditi na eksperiment, potrebni su značajni preskoci među drugim i trećim najbližim susjedom, značajni  $t'$ , odnosno  $t''$ , Slika 2 (b). Preklopi su kemijski i kvantitativno nerealistični. Nadalje, za opis elektronski dopiranih kuprata potrebno je mijenjati predznak parametra  $t'$ , što je posljedica zanezarenih popunjenih  $2d$  orbitala<sup>8</sup>. Kako strukturni preklon mijenja predznak dopiranjem radi se i o kvalitativnom odmaku od fundamentalne kemije.



Slika 2: Parametri modela čvrste veze; (a), 6 orbitala: žuta  $O_{a/b} 2p_{x/y}$  energije  $\epsilon_p$ , smeđa  $3d_{x^2-y^2}$  energije  $\epsilon_d$ , plava  $4s$  energije  $\epsilon_s$ , zelena  $3d_{3z^2-1}$  energije  $\epsilon_z$ , ljubičasta  $O_c 2p_z$  energije  $\epsilon_c$ , i integrali preskoka; (b), Parametri modela jedne vrpce, preskok  $t, t', t'' \dots$  za prve, odnosno naredne susjede, karakter  $3d_{x^2-y^2}$  očituje se negativnim predznakom na  $t'$ .

#### V. ANALIZA I DISKUSIJA

Najmanji kemijski realističan model s četiri vrpce pokriva ravninske i izvanravninske efekte.

Hamiltonijan 4-vrpčanog modela u  $\mathbf{k}$ -prostoru dan je  $s^9$  (konstanta rešetke  $a = 1$ ):

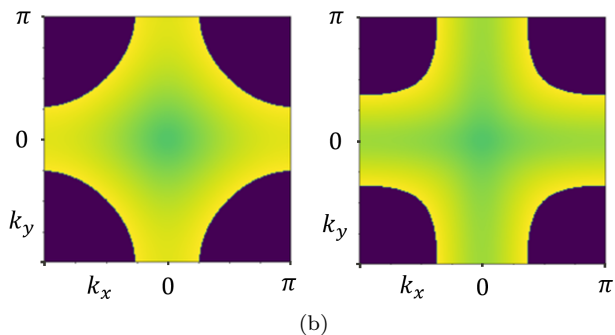
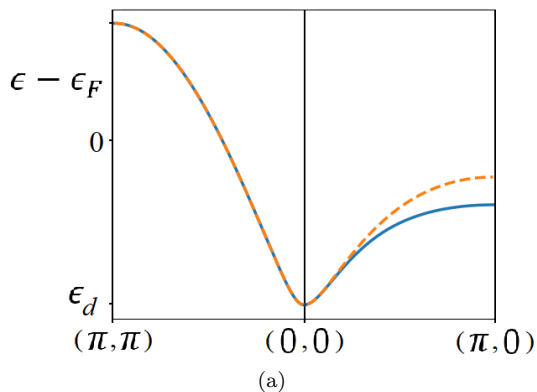
$$\begin{array}{cccc}
 d, \mathbf{k} & s, \mathbf{k} & x, \mathbf{k} & y, \mathbf{k} \\
 \epsilon_d & 0 & 2t_{pd} \sin k_x / 2 & -2t_{pd} \sin k_y / 2 \\
 0 & \epsilon_s & 2t_{sp} \sin k_x / 2 & 2t_{sp} \sin k_y / 2 \\
 2t_{pd} \sin k_x / 2 & 2t_{sp} \sin k_x / 2 & \epsilon_p & 0 \\
 -2t_{pd} \sin k_y / 2 & 2t_{sp} \sin k_y / 2 & 0 & \epsilon_p
 \end{array} \quad (1)$$

gdje su  $\epsilon_d$ ,  $\epsilon_s$  i  $\epsilon_p$  energije orbitala. Realistične vrijednosti parametara su  $\epsilon_s - \epsilon_d = 4 - 16$  eV,  $t_{sp} = 2$  eV, te  $\epsilon_d - \epsilon_p = 1$  eV i  $t_{pd} = 1.5$  eV<sup>1</sup>. Energetski, efektivna  $4s$  orbitala je udaljena od ostalih, ali je slabo lokalizirana te su preklopi značajni.

Uvedemo li pokrate  $u \equiv \frac{1}{2}(\cos k_x + \cos k_y)$  i  $v \equiv \frac{1}{2}(\cos k_x - \cos k_y)$  te  $s(\epsilon) \equiv (\epsilon_d - \epsilon)(\epsilon_p - \epsilon)/(2t_{pd})^2$  i  $d(\epsilon) \equiv (\epsilon - \epsilon_s)(\epsilon_p - \epsilon)/(2t_{sp})^2$  sekularni polinom hamiltonijana glasi:

$$[1 - u - d(\epsilon)][1 - u + s(\epsilon)] = v^2 \quad (2)$$

Za  $k_x = k_y$ , tj.  $v^2 = 0$ , polinom se trivijalno faktorizira. Fermijeva energija prolazi vrpcom koja nema ovisnosti o parametrima  $\epsilon_s$  i  $t_{sp}$ . Stoga, duž dijagonale zone vrijedi  $\epsilon(k_x = k_y) \neq f(\epsilon_s, t_{sp})$ , dok, naprotiv, antinodalno područje ima najveću primjesu  $4s$  orbitale, Slika 3 (a). Ovo znači da u prostoru valnih funkcija dijagonala BZ je okomita na  $4s$ , tj. z-smjer, a prema rubu zone izrazito ovisna o  $4s$ . Elektronska struktura na dijagonali je suštinski 2D i zaštićena je od izvanravninskih Coulomb efekata, uvedenih preko efektivne  $4s$  orbitale.



Slika 3: Utjecaj  $4s$  efektivne orbitale za Brillouinovu zonu u 4-vrpčanom TBA;(a), Elektronska struktura dijagonale i ruba zone za  $\epsilon_s - \epsilon_d = 4$  eV (plava linija) i 7 eV (narančasta linija);(b), Fermijeva površina za  $\epsilon_s - \epsilon_d = 4$  eV (lijevo) te  $\epsilon_s - \epsilon_d = 12$  eV (desno).

Sama BZ i Fermijeva površina mijenja karakter oko nodalnog područja promjenom parametra  $\epsilon_s$ , Slika 3 (b), slično promjeni BZ kod dopiranja YBCO-a<sup>4</sup>. Parametar  $\epsilon_s$   $4s$  orbitale može se shvatiti kao ključna spona u materijalu. Razmatranje se nastavlja na pojave Fermijevih lukova na dijagonali BZ i procijepa u antinodalnom području, što ukazuje na efekte dimenzionalnosti. Trodimenzionalno izolatorsko stanje koje se inače proteže cijelo

lom zonom nema utjecaja na nodalnom području zone gdje ravnina ostaje s energetskim procijepom. Nudi se mogućnost da se pojava Fermijevih lukova razmatra kao jednostavni kinematski efekt elektrona na dijagonali, naročito s mogućnošću da supravodljivost počinje u Fermijevoj tekućini na lukovima.

Direktno utjecanje na efektivnu  $4s$  orbitalu može se postići i micanjem apikalnih kisika, što pokazano utječe na svojstva kuprata<sup>10</sup>.

## VI. ZAKLJUČAK

Razmotreni su neki modeli čvrste veze i njihovi efekti u elementarnom razmatranju elektronske strukture kuprata. Važni efekti dopiranja i micanja apikalnog kisika suštinski su trodimenzionalni. Jednostavnim uključivanjem jedne efektivne Cu  $4s$  orbitale njihov utjecaj se može kvantificirati i parametrizirati s  $\epsilon_s$  na CuO<sub>2</sub> ravnini izbjegavajući i nekemijsko i nefizikalno modeliranje. 4-vrpčani model se u dijagonalnom smjeru faktorizira i vodljiva vrpca je na njoj neovisna o  $4s$  orbitali. Promjena karaktera BZ i pojava Fermijevih lukova na dijagonali BZ i pseudo-procijepa prema rubu BZ shvaćaju se kao dimenzionalni efekti valne funkcije elektrona koja je na dijagonali okomita na  $4s$  orbitalu i treću dimenziju. 4-vrpčani model čvrste veze daje prirodnu podlogu za daljnji razvoj modificiranih modela i jasniju interpretaciju parametra modela od 1-vrpčanog i 3-vrpčanog modela.

## ZAHVALE

Zahvaljujem prof. Denisu Sunku na mentorstvu i savjetu u izradi ovog seminarskog rada.

## VII. LITERATURA

<sup>1</sup>Andersen, O. K., Liechtenstein, A. I., Jepsen, O., & Paulsen, F. (1995). LDA energy bands, low-energy hamiltonians,  $t'$ ,  $t''$ ,  $t_{\perp}(k)$ , and  $J_{\perp}$ . Journal of Physics and Chemistry of Solids, 56(12), 1573-1591.

<sup>2</sup>Orenstein, J., & Millis, A. J. (2000). Advances in the physics of high-temperature superconductivity. Science, 288(5465), 468-474.

<sup>3</sup>Damascelli, A., Hussain, Z., & Shen, Z. X. (2003). Angle-resolved photoemission studies of the cuprate superconductors. Reviews of modern physics, 75(2), 473.

<sup>4</sup>Razzoli, E., Sassa, Y., Drachuck, G., Månsson, M., Keren, A., Shay, M., ...& Shi, M. (2010). The Fermi surface and band folding in La<sub>2-x</sub>Sr<sub>x</sub>CuO<sub>4</sub>, probed by angle-resolved photoemission. New Journal of Physics, 12(12), 125003.

<sup>5</sup>Lazić, P., & Sunko, D. K. (2015). Fermi arcs and pseudo-gap emerging from dimensional crossover at the Fermi surface in La<sub>2-x</sub>Sr<sub>x</sub>CuO<sub>4</sub>. EPL (Europhysics Letters), 112(3), 37011.

<sup>6</sup>Pelc, D., Požek, M., Despoja, V., & Sunko, D. K. (2015). Mechanism of metallization and superconductivity suppression in  $YBa_2(Cu_{0.97}Zn_{0.03})_3O_6$ . 92 revealed by  $67Zn$  NQR. *New Journal of Physics*, 17(8), 083033.

<sup>7</sup>Sunko, D. K., & Barišić, S. (2007). Electronic pseudogap of optimally doped high-temperature  $Nd_{2-x}Ce_xCuO_4$  superconductors. *Physical Review B*, 75(6), 060506.

<sup>8</sup>Kyung, B., Hankevych, V., Daré, A. M., & Tremblay, A. M. (2004). Pseudogap and spin fluctuations in the normal state of the electron-doped cuprates. *Physical review letters*,

93(14), 147004.

<sup>9</sup>Pavarini, E., Dasgupta, I., Saha-Dasgupta, T., Jepsen, O., & Andersen, O. K. (2001). Band-structure trend in hole-doped cuprates and correlation with  $T_{cmax}$ . *Physical review letters*, 87(4), 047003.

<sup>10</sup>Adachi, T., Mori, Y., Takahashi, A., Kato, M., Nishizaki, T., Sasaki, T., ... & Koike, Y. (2013). Evolution of the Electronic State through the Reduction Annealing in Electron-Doped  $Pr_{1.3-x}La_{0.7}Ce_xCuO_{4+\delta}$  ( $x = 0.10$ ) Single Crystals: Antiferromagnetism, Kondo Effect, and Superconductivity. *Journal of the Physical Society of Japan*, 82(6), 063713.