

Antiferromagnétisme et champs cristallins dans les oxydes de cuivre supraconducteurs

Vinay AMBEGAOKAR, Pierre-Gilles de GENNES et André-Marie SÉGUIN-TREMBLAY

Résumé — Les perovskites modifiées (oxydes mixtes de terre rare, alcalinoterreux et cuivre) montrant parfois une supraconductivité à point de transition T_c élevé, sont en général, pour la composition stœchiométrique, des isolants antiferromagnétiques. Il est démontré ici que le modèle de De Gennes à deux orbitales dégénérées par site de cuivre n'a un fondamental antiferromagnétique que si l'effet des champs cristallins est inclus (soit dans l'énergie sur un site soit dans les intégrales de transfert). Autrement, l'interaction d'échange J_{II} correspondant à la règle de Hund, mène à un fondamental ferromagnétique. On fait remarquer que l'état antiferromagnétique est favorisé même pour des champs cristallins beaucoup plus faibles que l'interaction d'échange de Hund J_{II} .

Antiferromagnetism and crystal field effects in superconducting copper oxides

Abstract — Some modified perovskites (mixed oxides of copper, rare earths, and alkaline earths) show a high superconducting transition temperature T_c . They seem to be antiferromagnetic insulators when stoichiometric. We show here that the De Gennes model, with two degenerate orbitals per copper atom, has an antiferromagnetic ground state only if crystal fields are included (either in the site energies or in the hopping integrals). If not, the intraatomic exchange coupling J_{II} — leading to Hund's rule — imposes a ferromagnetic ground state. We show that antiferromagnetism prevails even when the crystal field is much smaller than J_{II} .

I. INTRODUCTION. — Un modèle pour la supraconductivité des oxydes de cuivre à valence mixte [1] a été récemment proposé par De Gennes [2]. Ce modèle est basé sur une analogie avec les manganites de terre rare [3] où l'on observe un mécanisme de double échange [4]. Bien qu'il soit suffisant pour la théorie des manganites de considérer phénoménologiquement des spins localisés interagissant avec des porteurs communs, il est nécessaire pour comprendre la supraconductivité que ces deux types d'électrons soient décrits par un seul hamiltonien sous-jacent. Le modèle de De Gennes suppose que chaque cuivre porte un ou deux trous d et qu'à chaque site de cuivre sont associées deux orbitales d , ce qui est consistant avec la dégénérescence des orbitales $d(d_{x^2-y^2}$ et $d_{3z^2-r^2})$ dans un environnement d'oxygènes formant un octaèdre régulier [5].

L'hamiltonien a donc la forme suivante,

$$(1) \quad H = \sum_i \frac{1}{2} U n_i^2 - \sum_i (J_H S_{i1} \cdot S_{i2} + \Delta U n_{i1} n_{i2}) + \frac{1}{2} \sum_{ij} b_{\mu\nu} (\psi_{i\mu}^+ \psi_{j\nu} + \text{h. c.})$$

où i est un indice de site (atomes Cu), μ un indice d'orbitale ($\mu = 1, 2$) et α un indice de spin (les porteurs ne changent pas leur orientation de spin quand ils passent d'un cuivre à l'autre). n_i est le nombre total de trous et le spin sur le site i , alors que $n_{i\mu}$ et $S_{i\mu}$ sont respectivement le nombre total de trous et le spin sur le site i dans l'orbitale μ . Le terme J_H représente l'énergie qui mène à la règle de Hund : l'état de spins parallèles sera favorisé lorsque deux trous occupent le même site. Le terme ΔU , de l'ordre de J_H , fait qu'il est énergétiquement favorable pour deux trous de spin antiparallèle sur le même site d'occuper deux orbitales différentes plutôt que la même.

Comme le composé stœchiométrique est isolant à bande demi-remplie, on doit supposer que $b_{\mu\nu} \ll U$. On dérive alors un hamiltonien effectif dans le sous-espace où chaque site est occupé par un seul trou. A l'ordre dominant, cet hamiltonien tient compte des excitations virtuelles où un trou saute sur un site déjà occupé pour revenir ensuite à son

Note présentée par Pierre-Gilles de GENNES.

site original. Dans le modèle considéré par De Gennes, l'énergie de Hund J_H est tellement grande que deux électrons sur le même site ne peuvent qu'avoir des spins parallèles. Deux électrons situés sur des sites adjacents ne pourront donc gagner d'énergie d'échange par sauts virtuels que si leurs spins sont parallèles. Le fondamental du composé stœchiométrique dans ce modèle est donc ferromagnétique, ce qui est contraire à l'expérience [6].

Dans le présent article, nous considérons d'abord le cas $b_{12}=b_{21}=0$, et $b_{11}=b_{22}=b \ll J_H \ll U$, qui devrait être une hiérarchie d'énergies physiquement acceptable. En considérant encore les sauts virtuels, on voit immédiatement que le fondamental de ce modèle est ferromagnétique. Cependant, en ajoutant un champ cristallin qui lève la dégénérescence des deux orbitales de cuivre, on démontre dans ce qui suit qu'il est possible d'obtenir un fondamental antiferromagnétique, et ce même si le champ cristallin est beaucoup plus petit que l'énergie de Hund J_H . Le champ cristallin discuté ici proviendrait par exemple de la distortion des octaèdres d'oxygène entourant les cuivres qui est observée expérimentalement [7]. On retrouve aussi le fondamental antiferromagnétique si $b_{11} \neq b_{22}$.

II. ANTIFERROMAGNÉTISME ET CHAMP CRISTALLIN DANS LE COMPOSÉ STœCHIOMÉTRIQUE. — Dans la limite où l'interaction de Coulomb intrasite U est élevée, il est avantageux de travailler dans le sous-espace des états où chaque site est occupé par un ou deux trous [8]. Soit P l'opérateur qui projette dans ce sous-espace, et $Q=1-P$. Comme d'habitude, l'hamiltonien effectif dans ce sous-espace s'écrit.

$$(2) \quad H_{\text{eff}} = PHP - PHQ \frac{1}{QHQ - E} QHP.$$

Le terme de saut est le seul dans le hamiltonien qui connecte l'espace des états projetés par P et celui des états où il peut y avoir un ou plusieurs sites sans trou. C'est donc le seul terme qui apparaît dans PHQ . A l'ordre dominant, à cause du dénominateur d'énergie, on ne garde dans les états virtuels que ceux qui ont un seul site sans trou. Dans le composé stœchiométrique, où tous les sites de l'espace P sont occupés par un trou, il suffit donc de considérer une seule paire de sites ij pour déduire l'hamiltonien effectif complet.

Nous définissons d'abord un pseudo-spin $1/2$ dans l'espace des deux orbitales d dégénérées, adoptant en plus la convention qu'une orbitale 1 occupée correspond à une projection $-1/2$ dans la direction z de ce pseudo-spin. Nous travaillons dans la base où le spin total S des deux sites ij ainsi que leur pseudo-spin total L sont des bons nombres quantiques : $\langle LM_L SM_S; n_i n_j |$. Dans cette base, PHP et QHQ sont aussi diagonaux. A l'ordre dominant, $E=U$ dans le dénominateur d'énergie de l'équation (2). Les calculs sont grandement simplifiés si on remarque que les états intermédiaires du type $\langle LM_L SM_S; 20 |$ avec $L=1$, $S=1$ ou $L=0$, $S=0$ sont interdits par le principe de Pauli. Ceci veut dire que les dix états correspondants ne sont pas modifiés par le terme de saut et leur énergie demeure $PHP=U$. Comme l'opérateur de saut conserve L , M_L , S , et M_S dans l'espace des six états qui restent, on obtient facilement les niveaux d'énergie suivants pour la paire de sites ij :

$$(3a) \quad H_{\text{eff}} |1, M_L = \pm 1, 0, 0; 11\rangle = U - \frac{4b^2}{U} |1, M_L = \pm 1, 0, 0; 11\rangle$$

$$(3b) \quad H_{\text{eff}} |1, 0, 0, 0; 11\rangle = U - \frac{4b^2}{U - \Delta U + 3J_H/4} |1, 0, 0, 0; 11\rangle$$

$$(3c) \quad H_{\text{eff}} |0, 0, 1, M_s = -1, 0, 1; 11\rangle = U - \frac{4b^2}{U - \Delta U - J_H/4} |0, 0, 1, M_s = 1, 0, 1; 11\rangle.$$

Le dernier état de spin est triplet et correspond au fondamental, donc à une interaction effective ferromagnétique.

Rajoutons maintenant champ cristallin diagonal, c'est-à-dire pour la paire de sites ij considérée,

$$(4) \quad H_{\text{cd}} = -\Delta\epsilon (n_{i1} + n_{j1}).$$

Dans le sous-espace qui nous intéresse, $L=1, S=0$ et $L=0, S=1$, cet opérateur est diagonal et a pour éléments de matrice,

$$(5) \quad \langle LM_L SM_s; 11 | H_{\text{cd}} | LM_L SM_s; 11 \rangle = -\Delta\epsilon (1 - M_L).$$

Il est donc facile de voir que l'énergie des états des équations (3b) et (3c) est abaissée de $\Delta\epsilon$. Par contre, l'état $M_L=1$ de l'équation (3a) n'est pas modifié alors que l'état $M_L=-1$ baisse de $2\Delta\epsilon$. Il est donc possible que ce dernier état singulet devienne le fondamental, c'est-à-dire que l'état-singulet devienne le fondamental, c'est-à-dire que l'état antiferromagnétique soit favorisé, à condition que

$$(6) \quad \Delta\epsilon > \frac{J_H^2}{U} \left[\frac{1}{1 - (\Delta U + J_H/4)/U} - 1 \right].$$

Comme ΔU est de l'ordre de J_H , dans la limite $J_H \ll U$, ceci prend la forme physiquement plus claire,

$$(7) \quad \Delta\epsilon > (b^2/U) (J_H/U).$$

Pour que notre approche perturbative s'applique, il faut aussi que $\Delta\epsilon \ll J_H$ et $\Delta\epsilon \ll b^2/U$. Il n'est pas clair que le singulet demeure le fondamental si la condition $\Delta\epsilon > b_{12}$ est violée. Il est à noter cependant qu'on peut avoir $\Delta\epsilon > b$ ou $\Delta\epsilon < b$ sans affecter l'ordre des niveaux.

Finalement, considérons un champ cristallin hors-diagonal. Pour la paire ij , nous avons,

$$(8) \quad H_{\text{ch}} = \Delta b \left(\sum_{\alpha} \psi_{i1\alpha}^+ \psi_{j1\alpha} + \text{h. c.} \right)$$

Bien que cet opérateur de saut ne conserve pas L , il est diagonal pour les autres nombres quantiques M_L, S , et M_s . Ne gardant que les termes d'ordre $b \Delta b$ qui modifient l'énergie des six états les plus bas, i.e. ceux de l'équation (3), on obtient les résultats suivants. Le numérateur b^2 est remplacé par $b^2 + b \Delta b$ pour les états des équations (3b) et (3c). Par contre l'état $M_L = +1$ de l'équation (3a) n'est pas modifié alors que b^2 doit être remplacé par $b^2 + 2b \Delta b$ pour l'état $M_L = -1$. Ce dernier état de spin singulet est le fondamental si,

$$(9) \quad 1 + 2\Delta b/b > \left[\frac{1 + \Delta b/b}{1 - (\Delta U + J_H/4)/U} \right].$$

Dans la limite $\Delta U \sim J_H$ et $J_H \ll U$, ce résultat s'écrit plus simplement,

$$(10) \quad \Delta b/b > J_H/U.$$

Notons en terminant qu'à l'ordre où nous avons travaillé, le spectre d'énergie en présence du champ cristallin hors-diagonal obéit à l'invariance exacte suivante : $b \rightarrow b \mp \Delta b$, $\Delta b \rightarrow -\Delta b$, $M_L \rightarrow -M_L$.

III. CONCLUSION. — Nous avons démontré qu'un modèle de Hubbard à deux orbitales par site et énergie d'échange de type Hund intrasite n'a un fondamental antiferromagnétique dans le composé stœchiométrique que si la dégénérescence des orbitales d est levée par un champ cristallin (diagonal ou non diagonal). Il n'est cependant pas nécessaire que ce champ cristallin soit très élevé car la contribution de l'énergie de Hund J_H est réduite puisqu'elle vient d'une excitation virtuelle. Pour être plus spécifique, lorsque b_{12} ($=b_{21}$) $\ll b_{11}$ ($=b_{22}=b$) $\ll J_H \ll U$, un champ cristallin diagonal $\Delta\varepsilon \ll J_H$ doit satisfaire $\Delta\varepsilon \gg b_{12}$ et $b^2 J_H/U^2 < \Delta\varepsilon < b^2/U$. Un champ cristallin hors-diagonal satisfaisant $\Delta b \gg b_{12}$ et $\Delta b/b > J_H/U$ donnera aussi un antiferroaimant. Pour les deux types de champs cristallins considérés, il est à noter que si on ne garde que le fondamental et le premier état excité, qui est un triplet de spin, on peut écrire un hamiltonien de spin effectif dont l'énergie d'échange antiferromagnétique sera cependant plus petite que pour le modèle de Hubbard à une seule bande où on obtient $4b^2/U$.

Dans le composé à valence mixte, lorsque deux trous occupent le même site, l'énergie de Hund favorisera l'alignement de leurs spins. L'analyse du double échange qui résulte [4] sera cependant compliquée par l'existence de nombreux niveaux quasi dégénérés.

V. A. est subventionné par la National Science Foundation (NSF) des États-Unis, sous le contrat n° DMR 84-175-55. A.-M.S.T. est subventionné par le Conseil de recherches en sciences naturelles et en génie du Canada, et par la NSF des États-Unis sous le contrat n° DMR 85-166-16 administré par le Material Science Center de l'Université Cornell (Rapport n° 6119).

Note reçue le 22 juin 1987, acceptée le 29 juin 1987.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] (a) J. G. BEDNORZ et coll., K. A. MÜLLER, *Z. Phys. B*, 64, 1986, p. 189; (b) C. W. CHU et coll., *Phys. Rev. Lett.*, 58, 1987, p. 405-407; (c) R. J. CAVA, R. B. VAN DOVER, B. BATLOGG et E. A. RIETAMN, *Phys. Rev. Lett.*, 58, 1987, p. 408-410.
- [2] P. G. DE GENNES, *C.R. Acad. Sci. Paris*, 305, série II, 1987, p. 345-348.
- [3] G. H. JONKER et J. H. VAN SANTEN, *Physica*, 16, 1950, p. 337-349; J. H. VAN SANTEN et G. H. JONKER, *Physica*, 16, 1950, p. 599-600.
- [4] (a) C. ZENER, *Phys. Rev.*, 82, 1951, p. 403-405; (b) P. W. ANDERSON et H. HASEGAWA, *Phys. Rev.*, 100, 1955, p. 675-681; (c) P. G. DE GENNES, *Phys. Rev.*, 118, 1960, p. 141-154.
- [5] J. LABBÉ et J. BOK, *Europhys. Lett.* (à paraître).
- [6] Y. YAMAGUCHI, H. YAMAUCHI, M. OHASHI, H. YAMAMOTO, N. SHIMODA, M. KIKUCHI et Y. SYONO, *Jap. J. Appl. Phys.*, 26, 1987, L447-L448.
- [7] (a) S. UCHIDA, H. TAKAGI, K. KITAZAWA et S. TANAKA (à paraître); (b) H. TAKAGI, S. UCHIDA, K. KITAZAWA et S. TANAKA (à paraître).
- [8] J. E. HIRSCH, *Phys. Rev. Lett.*, 54, 1985, p. 1317-1320.

V. A. : Laboratory for Atomic and Solid State Physics and Material Science Center,
Cornell University, Ithaca, NY 14853-2501 U.S.A.;

P. G. de G. : École de Physique et Chimie, 10, rue Vauquelin, 75005 Paris;

A.-M. S. T. : Laboratory for Atomic and Solid State Physics and Material Science Center,
Cornell University, Ithaca, NY 14853-2501 U.S.A.