

© 1992

О НЕФОНОННОЙ СВЕРХПРОВОДИМОСТИ КУБИЧЕСКИХ МОНОКАРБИДОВ И МОНОНИТРИДОВ

Р. О. Зайцев, Ю. В. Михайлова

Изучается фазовая диаграмма соединений MC и MN со структурой B1. В рамках простейшей модели Эмери удается определить электронную структуру элементарных возбуждений, а также их парциальные амплитуды рассеяния, относящиеся к уровню Ферми. Получено приближенное выражение константы БКШ, с помощью которого удается найти области существования сверхпроводящего состояния, что позволяет произвести сравнение с экспериментом.

Электронные свойства соединений типа B1, содержащие в своем составе переходный металл, удобно характеризовать числами n_p и n_d ; n_p — степень недозаполнения $2p^6$ -оболочки углерода, азота или кислорода, n_d — степень недозаполнения t_{2g}^6 -оболочки переходного элемента. Все металлические свойства изучаемых соединений существенно определяются суммарной величиной $n_p + n_d$. Температура сверхпроводящего перехода T_c имеет достаточно высокие значения для группы соединений с $n_p + n_d = 4$ и 5. Так, NbN имеет $T_c = 18.8$, а NbC имеет $T_c = 11.1$. Соединения с $n_p + n_d = 3$ и 6, например VO и TiC, вообще несверхпроводники. Однако соединение ScC, у которого $n_p + n_d = 7$, имеет $T_c = 9$ К. Таким образом, в зависимости от суммарного числа дырок температура сверхпроводящего перехода имеет весьма резкий максимум (см. рис. 1, взятый из обзора [1]). Согласно Маттиасу [2], это явление невозможно объяснить в рамках сильно меняющегося электрон-фононного взаимодействия. Точно так же затруднительно объяснить большое значение $2\Delta_0/T_c = 4.43$ (вместо 3.53 по теории БКШ), измененное в NbN. Эти обстоятельства указывают на возможность осуществления нефононного механизма сверхпроводимости, как это имеет место для ВТСП купратов.

В изучаемых системах с решеткой типа NaCl расстояние металл-неметалл (2 \AA) примерно такое же, как и в слоях CuO_2 ВТСП соединений лантана и иттрия. По этой причине для расчета электронной структуры будет использован гамильтониан Эмери [3] с единственным интервалом перескока t

$$\begin{aligned}
 H = & t \sum_{\alpha, k, r, r', \sigma} (\hat{p}_{\alpha r}^+ (\lambda) \hat{a}_{r' \sigma} (\lambda) + \text{h. c.}) + \\
 & + \varepsilon_p \sum_{\alpha, r, \sigma} \hat{p}_{\alpha r}^+ (\lambda) \hat{p}_{\alpha r} (\lambda) + \varepsilon_d \sum_{k, r, \sigma} \hat{d}_{\alpha r}^+ (\lambda) \hat{d}_{\alpha r} (\lambda).
 \end{aligned}
 \tag{1}$$

Здесь ε_p и ε_d — энергии p - и d -дырочных возбуждений; σ — спиновый индекс; $\alpha = x, y, z$ — три типа p -состояний; $k = 1$ — (xy) , $k = 2$ — (yz) , $k = 3$ — (xz) — t_{2g} -состояния в кубическом кристалле.

Предполагая, что энергия Хаббарда есть наибольший энергетический параметр, будем считать ее бесконечной как для p -, так и для d -атомных состояний.

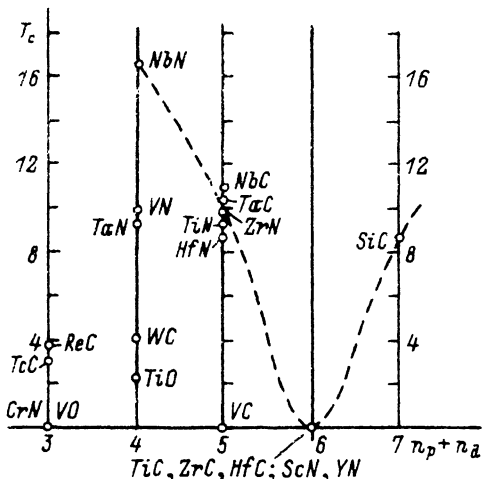


Рис. 1. Температура сверхпроводящего перехода T_c для соединений типа В1 в зависимости от суммарного числа дырок.

Штриховая кривая соответствует гипотетическому множеству бинарных твердых растворов. Рисунок взят из обзора [1].

1. Уравнение состояния

Обозначим через $n_{p,d}^{(k)}$ среднее число дырок в $2p^6$ - или t_{2g}^6 -оболочке, заключенное в интервале $k < n_v^{(k)} < 1 + k$, где $d = [n_v^{(k)}]$ — целая часть числа $n_v^{(k)}$, $v = p$ или d . Пусть $R_n^{(v)}$ — кратность выражения n -дырочного основного состояния, которое определим по правилу Хунда. В кристаллическом поле кубической симметрии имеем

$$R_0 = R_6 = 1, R_1 = R_5 = 6, R_2 = R_4 = 9, R_3 = 4. \quad (2)$$

Соотношение $R_n = R_{6-n}$ отражает частично-дырочную симметрию p - или t_{2g} -оболочки.

При описании электронной системы в рамках нуль-петлевого приближения «Хаббард I» [4] в уравнение состояния входят усредненные факторы Гутцвиллера $f_v^{(k)}$, или так называемые концевые множители. Согласно [5], при бесконечной энергии Хаббарда внутри каждого интервала $k < n_v^{(k)} < 1 + k$ они линейно зависят от $n_v^{(k)}$, а на краях оказываются равными обратной кратности вырождения R_k^{-1} и R_{k+1}^{-1} . Таким образом,

$$f_v^{(k)} = \frac{1 + k - n_v^{(k)}}{R_k^{(v)}} + \frac{n_v^{(k)} - k}{R_{k+1}^{(v)}}. \quad (3)$$

Для любой шестиэлектронной оболочки имеем

$$f_v^{(k)}(n_v) = f_v^{(5-k)}(6 - n_k).$$

Уравнение состояния выражает средние числа заполнения и концевые множители через интеграл от функции распределения Ферми $n_F(\epsilon)$

$$n_\nu^{(k)} = k_\nu + R_{k+1}^{(\nu)} f_\nu^{(k)} \sum_{p, \lambda = \pm 1} a_p^{(\pm \lambda)}(k_p, k_d) n_F [\xi_p^{(\pm \lambda)}(k_p, k_d)]. \quad (4)$$

Здесь $k_\nu = [n_\nu]$, когда индекс ν пробегает значения p или d , происходит изменение знака перед λ у нормальной координаты $a_p^{(\lambda)}$.

Для простоты рассмотрения ниже используется сферическая модель, где спектр возбуждений $\xi_p^{(\lambda)}$ имеет всего две ветви $\lambda = \pm 1$, а выражение учитывается с помощью множителя R_{1+k}

$$\xi_p^{(\pm 1)} = \pm \left[\left(\frac{r}{2} \right)^2 + 2t^2 b_d^2 b_p^2 f_p f_d (1 - \varepsilon_p^2) \right]^{1/2} - \mu. \quad (5)$$

Для заданного целочисленного интервала $k_\nu < n_\nu < 1 + k_\nu$ коэффициенты b_ν^2 есть сумма квадратов генеалогических коэффициентов разложения операторов рождения или уничтожения по X -операторам Хаббарда [6].

С учетом правила Хунда в нашем случае имеем

$$b_0^2 = b_5^2 = 1, \quad b_1^2 = b_4^2 = 3, \quad b_2^2 = b_3^2 = 2. \quad (6)$$

Нормальные координаты выражаются через энергетическую разность $r = \varepsilon_p - \varepsilon_d$, которая для каждого целочисленного интервала по n_p и n_d считается заданным параметром

$$a_p^{(\pm)} = \frac{1}{2} \left[1 \pm \frac{r}{\sqrt{r^2 + 8t^2 b_p^2 b_d^2 f_p f_d (1 - \varepsilon_p^2)}} \right]. \quad (7)$$

Если в уравнениях (4) произвести интегрирование по ε_p с помощью затравочной функции распределения $\rho_0(\varepsilon) = \sum_p \delta(\varepsilon - \varepsilon_p)$, тогда, изменяя химпотенциал $\mu = -(\varepsilon_p + \varepsilon_d)/2$, получим траекторию на плоскости n_p и n_d . Точка пересечения этой кривой с линией электронейтральности $n_p + n_d = C$ определяет средние числа заполнения через безразмерную температуру T/t и безразмерную энергетическую разность $r/t = (\varepsilon_p - \varepsilon_d)/t$.

Полному отсутствию взаимодействия соответствует уравнение состояния (4), где $f_\nu^{(6)} = f_\nu^{(5)} = 1$, а все остальные концевые множители равны нулю. Для этого случая величина энергетической разности может быть взята из зонных расчетов [7].

2. Критерий сверхпроводимости

Возникновение куперовской неустойчивости определяется как условие появления особенности двухчастичной вершинной части $\Gamma_{\alpha\beta}$ для всевозможных пар Ферми-возбуждений α и β с нулевой суммарной энергией, импульсом и спином [8]. Задача сводится к рассмотрению условия разрешимости следующей одно-родной системы уравнений:

$$\Gamma_{\alpha\beta} = T \sum_{\omega, p} g_{\alpha\beta\omega} G_\omega^{\lambda\lambda'}(p) G_\omega^{\lambda'\lambda'}(-p) \Gamma_{\lambda'\nu}. \quad (8)$$

Здесь $G_{\alpha\beta}^{\alpha\beta}(p)$ — компоненты одночастичной функции Грина; $\xi_{\alpha\beta\lambda\nu}$ — неприводимая вершинная часть, которая в нуль-петлевом приближении совпадает с борновской амплитудой рассеяния.

В простейшем варианте модели Эмери, когда уровень Ферми проходит либо через верхнюю $\xi_p^{(+)}$, либо через нижнюю $\xi_p^{(-)}$ подзону, получаем обычное уравнение БКШ $T_c \propto \exp(-1/\lambda_3)$, где безразмерная константа λ_3 пропорциональна произведению плотности состояний $\rho_{\pm} = \sum_p \delta(\xi_p^{\pm})$ на эффективную константу g , имеющую размерность энергии

$$g = \frac{\varepsilon_p \varepsilon_d f_p f_d}{3\mu^2} \left\{ \gamma_d^{(k_d)} \frac{\varepsilon_p [b_d^{(k_d)}]^2}{f_d^{(k_d)} [b_p^{(k_p)}]^2} + \gamma_p^{(k_p)} \frac{\varepsilon_d [b_p^{(k_p)}]^2}{f_p^{(k_p)} [b_d^{(k_d)}]^2} \right\}. \quad (9)$$

Коэффициенты b_v^2 и f_v определены в предыдущем разделе, а $\gamma_v^{(k)}$ — сумма парциальных безразмерных амплитуд рассеяния. В нашей модели

$$\gamma_v^{(0)} = -\gamma_v^{(5)} = -1, \quad \gamma_v^{(1)} = -\gamma_v^{(4)} = -\frac{3}{2}, \quad \gamma_v^{(2)} = -\gamma_v^{(3)} = -\frac{2}{3}. \quad (10)$$

Соотношение $\gamma_v^{(k)} = -\gamma_v^{(5-k)}$ отражает свойство антисимметра амплитуды рассеяния относительно частично-дырочного преобразования. Для любых значений химпотенциала $\mu = -(\varepsilon_p + \varepsilon_d)/2$, дающего при $T=0$ конечную плотность состояний ρ_+ или ρ_- , произведение $\varepsilon_p \varepsilon_d$ всегда положительно (см. (5)). Поэтому условие сверхпроводимости совпадает с требованием положительной определенности выражения в фигурной скобке из (9).

В наиболее интенсивном случае $0 < n_p < 3$ и $3 < n_d < 6$ сверхпроводимость осуществляется при заполнении как верхней, так и нижней подзоны, но не для всех значений энергетической разности $r = \varepsilon_p - \varepsilon_d$. Для всех $0 \leq k_p \leq 2$, $3 \leq k_d \leq 5$ из условия существования сверхпроводимости $g > 0$ получаем

$$r \geq 2\mu f(n_p, n_d),$$

$$f = (1 - \kappa)/(1 + \kappa), \quad (11)$$

$$\kappa = -\frac{\gamma_p^{(k_p)} [b_p^{(k_p)}]^4 f_d^{(k_d)}}{\gamma_d^{(k_d)} [b_d^{(k_d)}]^4 f_p^{(k_p)}}. \quad (12)$$

Для области $3 \leq n_p \leq 6$, $0 \leq n_d \leq 3$ величина κ по-прежнему имеет положительный знак, однако сверхпроводимость осуществляется для всех

$$r < 2\mu f(n_p, n_d). \quad (13)$$

В результате подстановки химпотенциала из условия (11) или (13) в уравнение состояния (4) для каждого квадрата на фазовой плоскости (n_p, n_d) получим систему двух уравнений, зависящих от параметра r . Исключая его, получим фазовую кривую; см. правую половину рис. 2 $3 < n_d < 6$, которая получена интегрированием с полуэллиптической плотностью состояний $\rho_0(\varepsilon) = (2/\pi) \sqrt{1 - \varepsilon^2}$. Даже в этом простом случае задача определения фазовых кривых требует машинных вычислений.

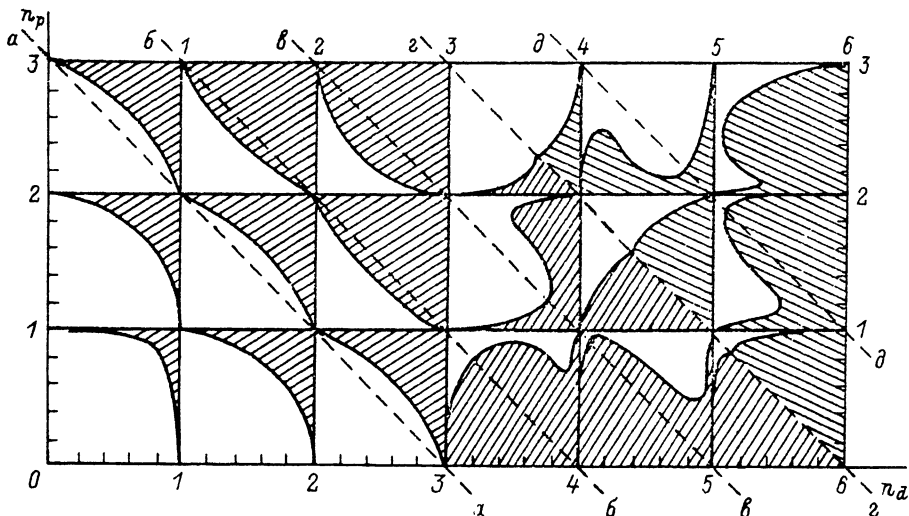


Рис. 2. Фазовая диаграмма соединений типа B1, рассчитанная при $T=0$ и для полуэллиптической затравочной плотности состояний.

Сверхпроводящие области заштрихованы. Вдоль штриховых прямых расположены группы соединений, имеющих заданное число дырок, приходящееся на одну ячейку. Значения $n_p + n_d$: а-3, б-4, в-5, г-6, д-7.

Фазовые кривые в левой части рис. 2 $0 < n_p, n_d < 3$ находим из следующих соображений. Согласно (9) и (10), для любой пары $0 < k_p, k_d < 2$ сверхпроводимость ($g > 0$) осуществляется для всех отрицательных ε_p и ε_d т. е. когда заполняется верхняя подзона $\xi_p^{(+)}$. В результате удастся получить уравнение фазовой кривой в явной форме. Учитывая, что $\alpha_p^{(+)} + \alpha_p^{(-)} = 1$, и предположив, что нижняя зона заполнена, а верхняя пуста, получаем фазовую кривую

$$\frac{n_p^{(k_p)} - k_p}{R_{k_p+1}^{(p)} f_p^{(k_p)}} + \frac{n_d^{(k_d)} - k_d}{R_{k_d+1}^{(d)} f_d^{(k_d)}} > 1. \quad (14)$$

Подставляя сюда концевые множители f_p и f_d из (3), находим, что фазовая кривая начинается в точке $(n_d = [n_d]; n_p = 1 + [n_p])$ и заканчивается в точке $(n_d = 1 + [n_d]; n_p = [n_p])$. Знак неравенства отвечает сверхпроводящей области.

Уравнения фазовых кривых (11)–(14) инвариантны относительно замены $p \leftrightarrow d$, так что в целом вся фазовая диаграмма симметрична относительно прямой $n_p = n_d$. Кроме того, вся фазовая диаграмма инвариантна относительно частично-дырочного преобразования $n_p \leftrightarrow 6 - n_p, n_d \leftrightarrow 6 - n_d$ или отражения в точке $n_p = n_d = 3$. Фазовая диаграмма также симметрична относительно прямой $n_p + n_d = 6$, что является следствием ($p \leftrightarrow d$) и частично-дырочной симметрии.

Фазовые кривые, относящиеся к $0 < n_p, n_d < 3$, имеющие положительную кривизну, ограничивают относительно небольшие сверхпроводящие области

$$a) 1 > n_p > 36(1 - n_d)/(36 - 35n_d), \quad 0 < n_d < 1,$$

$$b) 1 > n_p > 9(2 - n_d)/(17 - 18n_d), \quad 1 < n_d < 2,$$

$$c) 2 > n_p \geq 2(7n_d - 16)/(5n_d - 14), \quad 1 \leq n_d \leq 2,$$

$$d) 1 > n_p \geq 8(3 - n_d)/(18 - 5n_d), \quad 2 \leq n_d \leq 3. \quad (15)$$

Кривые с отрицательной кривизной ограничивают сверхпроводящую область, занимающую большую часть соответствующего квадрата

$$e) 2 > n_p \geq (6 - n_d)/n_d, \quad 2 \leq n_d \leq 3,$$

$$f) 3 > n_p \geq 6(19n_d - 30)/(65n_d - 114), \quad 2 \leq n_d \leq 3. \quad (16)$$

Три оставшиеся области можно получить из b), d) и e) с помощью замены $p \leftrightarrow d$

$$b') 2 > n_p \geq (18 - 17n_d)/(9 - 8n_d), \quad 0 \leq n_d \leq 1,$$

$$d') 3 > n_p \geq 6(4 - 3n_d)/(8 - 5n_d), \quad 0 \leq n_d \leq 1,$$

$$e') 3 > n_p \geq 6/(1 + n_d), \quad 1 \leq n_d \leq 2. \quad (17)$$

3. Сравнение с экспериментом

Фазовая диаграмма для всех $0 < n_p < 3$ и $0 < n_d < 6$ изображена на рис. 2. Заштрихованные области существования сверхпроводящей фазы при $T = 0$ получены с помощью критерия (11) и соотношений (15) — (16). Прямые линии, наклоненные под углом 135° , изображают так называемые линии электронейтральности, вдоль которых располагаются соединения MC, MO, MN со структурой B1.

На линии $n_p + n_d = 3$ лежат несверхпроводящие VO, CrN и два карбида с весьма низкой T_c : ReC (3.85) и TcC (3.4). Здесь и ниже в скобках указана T_c по шкале Кельвина. Как видно из рис. 2, линия электронейтральности проходит вне области сверхпроводящих состояний. Сверхпроводимость TcC и ReC, по-видимому, следует отнести за счет электрон-фононного взаимодействия.

Наибольший интерес представляет линия $n_p + n_d = 4$, на которой расположены соединения с наибольшей T_c (рис. 1): NbN (18.8), VN (10.0), TaN (9.5), а также TiO (2.5) и WC (4.2).

Как видно из рис. 2, в двух квадратах $2 < n_p < 3$ линия электронейтральности целиком проходит по сверхпроводящей области, в то время как для $0 < n_p < 0.83$ несверхпроводящая часть составляет 22% от сверхпроводящей.

На линии $n_p + n_d = 5$ находятся соединения с достаточно высокой T_c (рис. 1): ZrN (10.0), HfN (8.8), NbC (11.1) и TaC (10.35). Исключение представляет несверхпроводящий VC, который, по-видимому, имеет меньше, чем у NbC и TaC, значение безразмерного параметра r/t и поэтому находится при больших n_p . Согласно рис. 2, в этих условиях VC вполне может очутиться в несверхпроводящей фазе.

Линия электронейтральности $n_p + n_d = 6$ совпадает с одной из осей симметрии всей фазовой диаграммы.

Как видно на рис. 1, вдоль этой линии расположены только несверхпроводящие соединения ScN, YN, LaN, TiC, ZrC, HfC. Среди них есть полупроводники (ScN) и металлы (TiC) с весьма низкой плотностью состояний на уровне Ферми.

Согласно нашей модели, все состояния, лежащие на прямой $n_p + n_d = 6$, имеют уровень Ферми, проходящий внутри гибридной щели. Исключение представляют особые точки $A(n_d = 5\frac{1}{7}; n_p = \frac{6}{7})$, $B(4.4; 1.6)$, $C(3\frac{9}{13}; 2\frac{4}{13})$, для которых гибридная щель обращается в нуль, что при более строгом рассмотрении превратилось в размытую область с малой плотностью состояний. Как видно из рис. 1, на линии $n_p + n_d = 7$ находится сверхпроводящий ScC ($T_c = 9$ °K). Эта линия пересекает две сверхпроводящие области — большую для $1 < n_p < 1.97$ и малую для $2 < n_p < 2.21$, как это следует из рис. 2.

Таким образом, существование сверхпроводимости с достаточно высокой T_c для группы соединений с $n_p + n_d = 4$ и 5 находит свое объяснение на основании представления об отрицательной амплитуде $d-d$ -рассеяния в нижней дырочной $\xi_p^{(-)}$ -подзоне. Отсутствие сверхпроводимости в случае $n_p + n_d = 6$ объясняется тем, что для этого семейства уровень Ферми проходит внутри гибридной щели, что подтверждают зонные расчеты [7]. Соединение ScC переходит в сверхпроводящее состояние за счет отрицательной амплитуды $p-p$ -рассеяния. Осуществление сверхпроводимости в случае $n_p + n_d = 3$ представляется возможным только за счет взаимодействия через фононы.

Работа поддержана Научным советом по проблемам ВТСП и выполнена в рамках проекта № 91003 «Экстенд» по программе «высокотемпературная сверхпроводимость».

Список литературы

- [1] Тот Л. Карбиды и нитриды переходных металлов. М.: Мир, 1974.
- [2] Matthias V. T. // Phys. Rev. 1955. V. 97 N 1. P. 74—76.
- [3] Emery V. J. // Phys. Rev. Lett. 1987. V. 58. N 26 P. 2794—2797.
- [4] Hubbard J. // Proc. Roy. Soc. 1965. V. A281. № 1386. P. 401—419.
- [5] Зайцев Р. О. // ЖЭТФ. 1976. Т. 70 С. 1100.
- [6] Зайцев Р. О. // ФТТ. 1990. Т. 32. № 1. С. 277—280.
- [7] Слэтер Дж. Методы самосогласования поля для молекул и твердых тел. М.: Мир 1978. 660 с.
- [8] Горьков Л. П. // ЖЭТФ. 1958. Т. 35. С. 735—745.

Институт атомной энергии
им. И. В. Курчатова
Москва

Поступило в Редакцию
17 марта 1992 г.