

Приведенные данные позволяют говорить о трансформации электронного спектра при усложнении кристаллической структуры — постепенном приближении ее к аморфной с ростом числа  $N$ . Действительно, рассмотрение величин  $\Delta$  и  $A$  в ряду материалов:  $\alpha$ -ромбоэдрический бор,  $\beta$ -ромбоэдрический бор,  $GdV_{66}$ , аморфный бор — выявляет тенденцию роста  $\Delta$  и  $A$ . Что касается  $DuV_{66}$ , то по величине  $\Delta$  он близок к  $\beta$ -ромбоэдрическому бору, но обладает наиболее высокой из всех материалов величиной  $A$  (см. таблицу). Однако по характеру своих бесструктурных спектров как  $GdV_{66}$ , так и  $DuV_{66}$  сходны с аморфным бором (см. рисунок). В то же время спектры модификаций бора с более простыми решетками имеют довольно выраженную структуру [10].

Как известно, выраженная структура электронного спектра есть следствие существования зон Бриллюэна, вытекающее из периодичности структуры кристалла (существования дальнего порядка). Если судить по рентгеновским эмиссионным спектрам, форма плотности электронных состояний не зависит от того, полностью ли отсутствует дальний порядок (аморфный бор) или он существует на расстояниях  $\sim 20 \text{ \AA}$  ( $MB_{66}$ ). Поскольку в пределах элементарных ячеек  $MB_{66}$  имеются значительные вариации ближнего порядка (длин связей бор—бор), такие элементарные ячейки в известной степени сходны с моделями непрерывной неупорядоченной сетки, развитыми для аморфных кремния, германия и др. Таким образом, соединения  $MB_{66}$  обоснованно рассматриваются как естественные структурные модели аморфных твердых тел [11].

#### Л и т е р а т у р а

- [1] Golikova D. A., Tadzhiev A. J. Non-Cryst. Sol., 1986, vol. 87, N 1, p. 64—69.
- [2] Голикова О. А., Орлов В. М., Таджиев А. — В кн.: Синтез и свойства соединений РЗЭ. Свердловск: УНЦ АН СССР, 1982, с. 95—102.
- [3] Naslain R. In: Boron and Refractory Borides. Berlin—Heidelberg—N. Y.: Springer, 1977, p. 139—202.
- [4] Golikova D. A. Phys. St. Sol. (a), 1979, vol. 51, N 1, p. 11—40; 1987, vol. 101, N 2, p. 277—314.
- [5] Golikova O. A., Tadzhiev A. J. Less-Comm. Met., 1981, vol. 82, N 2, p. 169—171.
- [6] Richards S. M., Kasper J. S. J. Less-Comm. Met., 1969, vol. 25, N 2, p. 237—251.
- [7] Терехов В. А., Голикова О. А., Горбачев В. В., Ильин Ю. А., Домашевская Э. П. Изв. АН СССР, серия физ., 1982, т. 46, № 4, с. 749—752.
- [8] Terekhov V. A., Trostyanskiy S. N., Domashevskaya E. P., Golikova D. A., Mezdrogina M. M., Sorokina K. L., Kazanin M. M. Phys. St. Sol. (a), 1986, vol. 138, N 3, p. 647—653.
- [9] Терехов В. А., Голикова О. А., Домашевская Э. П., Тростянский С. Н., Междрогина М. М., Сорочкина К. Л. ФТП, 1984, т. 18, № 10, с. 1897—1899.
- [10] Domashevskaya E. P., Terekhov V. A., Solovjev N. E., Ugai Ya. A. J. Less-Commun. Met., 1976, vol. 47, N 2, p. 189—192.
- [11] Голикова О. А. ФТТ, 1987, т. 29, № 9, с. 2869—2872.

Физико-технический институт  
им. А. Ф. Иоффе АН СССР  
Ленинград

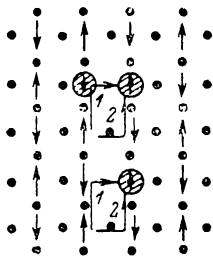
Поступило в Редакцию  
22 сентября 1987 г.

## О ДЫРОЧНОЙ СВЕРХПРОВОДИМОСТИ ИЗОЛЯТОРОВ МОТТА—ХАББАРДА

Б. Я. Мойжес, С. Г. Супрун

В последние месяцы новые высокотемпературные сверхпроводники [1] интенсивно исследуются во многих лабораториях. Было установлено, что исходный нелегированный  $La_2CuO_4$ , имеющий одну дырку в  $d$ -оболочке

иона  $\text{Cu}^{2+}$ , является изолятором Мотта—Хаббарда. Сверхпроводниками  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  и его аналоги становятся, когда часть ионов  $\text{Cu}^{2+}$  превращается в  $\text{Cu}^{3+}$ , например, путем замены лантана барием или стронцием. Таким образом, сверхпроводимость связана с введением дырок в изолятор Мотта—Хаббарда. Это подтверждается тем, что в этих материалах термоэдс и постоянная Холла имеют дырочный знак [2]. Для изоляторов Мотта—Хаббарда характерно антиферромагнитное упорядочение при низких температурах. Антиферромагнитное упорядочение с  $T_N = 240 \pm 10$  К [3] обнаружено и у  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  путем рассеяния нейтронов. Измерения кванта магнитного потока [4]  $\Phi_0 = hc/2e$  показывают, что в сверхпроводящем состоянии ток переносится электронными, в данном случае дырочными, парами. Механизм спаривания пока не установлен, однако отсутствие изотопического эффекта ( $\text{O}^{16} - \text{O}^{18}$ ) [5, 6] (эксперимент проводился на керамике  $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ , с  $T_c \approx 90$  К) указывает, что в основе спаривания лежит не электрон-фононное, а чисто электронное взаимодействие. У изоляторов Мотта—Хаббарда главным межэлектронным взаимодействием является кулоновское отталкивание двух электронов на одном катионном узле, препятствующее делокализации электронов с образованием металлического



Внизу — переход дырки (заштрихованный кружок) в соседний узел своей подрешетки: 1 и 2 — два пути электрона, вверху — движение дырки: 1 и 2 — два пути электрона. Точками обозначены анионы.

состояния. Перекрывание волновых функций электронов соседних катионов осуществляется через деформацию электронной оболочки аниона, находящегося между ними — сверхобмен [7, 8], и приводит к антиферромагнитному упорядочению при  $T < T_N$ . Сверхобмен лежит и в основе гипотезы П. В. Андерсона [9] относительно природы сверхпроводящего состояния в окисных высокотемпературных сверхпроводниках. Но по Андерсону сверхпроводимость связана с образованием особого состояния, называемого состоянием с резонансными валентными связями (RVB), которое возникает вместо антиферромагнитной фазы Нееля. Позднее [3] было показано, что по крайней мере в  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  реализуется обычный антиферромагнетизм Нееля, как и в других соединениях  $\text{Cu}^{2+}$ , например  $\text{CuO}$  [8]. В настоящей статье сверхобмен предлагается в качестве причины спаривания дырок в антиферромагнитном изоляторе Мотта—Хаббарда.

Рассмотрим гамильтониан Андерсона—Хаббарда [7]

$$\hat{H} = \sum_{\mathbf{R}, \sigma} \epsilon_{\mathbf{R}\sigma} a_{\mathbf{R}\sigma}^\dagger a_{\mathbf{R}\sigma} - \sum_{\mathbf{R}, \mathbf{R}', \sigma} t_{\mathbf{R}\mathbf{R}'} a_{\mathbf{R}\sigma}^\dagger a_{\mathbf{R}'\sigma} + U \sum_{\mathbf{R}, \sigma} n_{\mathbf{R}\sigma} n_{\mathbf{R}-\sigma}. \quad (1)$$

В (1) первое слагаемое — энергия электронов на узлах, второе слагаемое приводит к образованию энергетических зон в методе сильной связи, третье слагаемое при  $U > t$  приводит к образованию изоляторов Мотта—Хаббарда (один электрон на узел), а при  $(-U) > t$  — к одноцентровым биполяронам ( $\mathbf{R}, \mathbf{R}'$  во второй сумме в (1) — ближайшие соседи).

Антиферромагнитное упорядочение наступает при температуре [7]

$$kT_N = \frac{2}{3} |s| (s+1) Jz, \quad (2)$$

где  $J = |t|^2/U$ ,  $z$  — количество ближайших соседей,  $s=1/2$  для  $\text{Cu}^{2+}$ .

В антиферромагнитном изоляторе Мотта—Хаббарда при низких  $T$  каждая дырка движется по своей подрешетке. Матричный элемент перехода дырки в ближайший узел подрешетки (см. рисунок) есть

$$b_1 = 2 \frac{t^2}{U} \quad (3)$$

для плоской квадратной ячейки.

В ферромагнитном изоляторе Мотта—Хаббарда матричный элемент перехода дырки в ближайший узел  $b \approx t$ . Так как  $t \gg t^2/U$ , при больших концентрациях дырок у многих окислов наблюдается переход от антиферромагнитного упорядочения спинов к ферромагнитному.

Рассмотрим взаимодействие дырок в изоляторе Мотта—Хаббарда. Между дырками действует экранированное кулоновское отталкивание

$$E_{\text{Coul}} \sim \frac{q^2}{R\epsilon} (1 - Rn^{1/3}), \quad Rn^{1/3} < 1, \quad (4)$$

где  $n$  — концентрация дырок,  $R$  — расстояние между ними,  $\epsilon$  — некоторая эффективная диэлектрическая проницаемость, которая должна лежать где-то между  $\epsilon_\infty$  и  $\epsilon_0$  в зависимости от того, в какой степени успевает образоваться поляронная шуба.

Когда две дырки занимают соседние узлы (см. рисунок), матричный элемент перехода дырки в ближайший узел подрешетки меняется — вместо  $U$  в знаменателе одного из двух слагаемых в (3) следует подставить энергию электрона в чужой подрешетке, т. е. величину  $\sim 2zJ$ ,

$$b_2 = \frac{t^2}{U} + \frac{t^2}{2zJ}. \quad (5a)$$

Если же  $t > zJ$ , то теорию возмущений использовать нельзя, но, рассматривая электрон в трех ямах, легко получить, что

$$b'_2 \approx \frac{t^2}{U} + t. \quad (5b)$$

Из сравнения (5a), (5b), (3) следует, что при образовании бидырки на соседних узлах получается дополнительный выигрыш в энергии за счет делокализации. Этот выигрыш того же порядка, что и при ферромагнитном упорядочении. Однако, что представляется важным, при этом сохраняется антиферромагнетизм, так что нет проигрыша в энергии, связанного с переходом от антиферромагнитного состояния к ферромагнитному. Оценим, может ли этот выигрыш в энергии компенсировать кулоновское отталкивание дырок. Для антиферромагнитных окислов обычно [7]  $U \sim 10$  эВ,  $t \sim 0.1 \div 0.5$  эВ. Из (4) для  $E_{\text{Coul}}$  получается довольно широкая вилка:  $E_{\text{Coul}} \sim 1.0 \div 0.1$  эВ и меньше. Таким образом, при благоприятных условиях — большая концентрация дырок, большое  $\epsilon$ , большое  $t$ , т. е. сильное сжатие катионов с частично заполненной  $d_e$  оболочкой — образование дырочных пар на соседних узлах представляется возможным как в нормальной фазе, так и особенно в сверхпроводящей фазе, когда бидырочные конфигурации имеют одинаковую фазу.

#### Л и т е р а т у р а

- [1] Berdnorz J. G., Müller K. A. Zs. Phys., 1986, vol. B64, p. 189.
- [2] Suzuki M., Murakami T. Jap. J. Appl. Phys., 1987, vol. 26, N 4, p. 524—525.
- [3] Yamaguchi Y. et al. Jap. J. Appl. Phys., 1987, vol. 24, N 4, p. L447—448.
- [4] Gough C. E. et al. Nature, 1987, vol. 326, N 6116, p. 827—828.
- [5] Batlogg B. et al. Phys. Rev. Lett., 1987, vol. 58, N 22, p. 2333—2336.
- [6] Bourde L. et al. Phys. Rev. Lett., 1987, vol. 58, N 22, p. 2337—2339.
- [7] Anderson P. W. Sol. St. Phys., 1963, vol. 14, p. 99—214.
- [8] Уайт Р., Джебелл Т. Дальний порядок в твердых телах. М.: Мир, 1982. 448 с.
- [9] Anderson P. W. Science, 1987, vol. 235, p. 1196—1198.

ВНИПКТИ источников тока  
Ленинград

Поступило в Редакцию  
22 сентября 1987 г.